

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI**

*Əlyazması hüququnda*

**Tl-Pb-B<sup>V</sup>-Ln-Te (B<sup>V</sup>-Sb, Bi; Ln-Sm, Tb) SİSTEMLƏRİNİN  
BƏZİ QATILIQ MÜSTƏVİLƏRİ ÜZRƏ FAZA TARAZLIQLARININ  
TƏDQIQI VƏ MODELƏŞDİRİLMƏSİ**

İxtisas: 2307.01 – Fiziki kimya

Elm sahəsi: Kimya

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim olunmuş

**DİSSERTASIYA**

İddiaçı:

**Qənirə İlqar qızı Ələkbərzadə**

Elmi rəhbər:

AMEA-nın müxbir üzvü, professor  
**Məhəmməd Babanlı**

**BAKI – 2024**

## MÜNDƏRİCAT

<b>GİRİŞ</b> .....	4
<b>I FƏSİL. ƏDƏBİYYAT İCMALI</b> .....	10
1.1. Talliumun mürəkkəb telluridləri perspektivli funksional materiallar kimi .....	10
1.2. Sm-Te və Tb-Te sistemlərində faza tarazlıqları və lantanoid telluridlərinin bəzi xassələri .....	16
1.3. Tl-Te sistemində faza tarazlıqları.....	24
1.4. Tl-Pb-Te, Tl-Sb-Te və Tl-Bi-Te sistemlərində faza tarazlıqları.....	30
1.5. Nadir torpaq elementlərinin xalkogenidləri əsasında çoxkomponentli sistemlərin fiziki-kimyəvi tədqiqinin müasir vəziyyəti .....	33
<b>II FƏSİL. BİRLƏŞMƏ VƏ XƏLİTƏLƏRİN SİNTEZİ, FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQAT METODLARI</b> .....	42
2.1. Metal xalkogenidlərinin əsas sintez metodları.....	43
2.2. Tədqiq olunan sistemlərin ilkin binar və üçlü birləşmələrinin sintezi .....	47
2.3. Faza tarazlıqlarının tədqiq üçün işdə istifadə olunan təcrübi tədqiqat metodları.....	52
2.3.1. Differensial termiki analiz (DTA).....	54
2.3.2. Rentgenfaza analizi (RFA).....	58
2.3.3. Mikroquruluş analizi və skanedici elektron mikroskopiya .....	63
2.3.4. Mikrobərkliyin ölçülməsi .....	65
<b>III FƏSİL. Tl<sub>2</sub>Te-TlSbTe<sub>2</sub>-TlTbTe<sub>2</sub> VƏ Tl<sub>2</sub>Te-TlBiTe<sub>2</sub>-TlTbTe<sub>2</sub> SİSTEMLƏRİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI</b> .....	68
3.1. Tl <sub>2</sub> Te-TlTbTe <sub>2</sub> -TlSbTe <sub>2</sub> sistemi.....	68
3.1.1. Tl <sub>2</sub> Te-Tl <sub>9</sub> TbTe <sub>6</sub> -Tl <sub>9</sub> SbTe <sub>6</sub> altsistemi.....	69
3.1.2. Tl <sub>9</sub> TbTe <sub>6</sub> -TlTbTe <sub>2</sub> -TlSbTe <sub>2</sub> -Tl <sub>9</sub> SbTe <sub>6</sub> altsistemi.....	77
3.2. Tl <sub>2</sub> Te-TlTbTe <sub>2</sub> -TlBiTe <sub>2</sub> sistemi.....	83
3.2.1. Tl <sub>2</sub> Te-Tl <sub>9</sub> TbTe <sub>6</sub> -Tl <sub>9</sub> BiTe <sub>6</sub> altsistemi.....	84
3.2.2. Tl <sub>9</sub> TbTe <sub>6</sub> -TlTbTe <sub>2</sub> -TlBiTe <sub>2</sub> -Tl <sub>9</sub> BiTe <sub>6</sub> alt sistemi .....	90

<b>IV FƏSİL. <math>Tl_4PbTe_3</math>-<math>Tl_9SmTe_6</math>-<math>Tl_9BiTe_6</math> VƏ <math>Tl_4PbTe_3</math>-<math>Tl_9TbTe_6</math>-<math>Tl_9BiTe_6</math> SİSTEMLƏRİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI</b> .....	97
4.1. $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$ sistemi .....	97
4.1.1. $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ və $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9SmTe_6$ kəsikləri.....	98
4.1.2. $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$ sisteminin faza diaqramının bəzi politermik kəsikləri .....	103
4.1.3. $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$ sisteminin likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyası .....	105
4.2. $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$ sistemi .....	106
4.3. Termodinamik analiz və faza diaqramlarının modelləşdirilməsi.....	113
4.4. $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$ sisteminin faza diaqramının 3D-modelləşdirilməsi .....	119
4.5. $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$ sisteminin faza diaqramının 3D-modelləşdirilməsi.....	125
<b>NƏTİCƏLƏR</b> .....	131
<b>ƏDƏBİYYAT</b> .....	133

## GİRİŞ

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Müasir texnikanın müxtəlif təyinatlı funksional materiallara olan tələblərinin durmadan artması yeni belə materialların axtarışı və onların alınmasının elmi əsaslarının yaradılması sahəsində tədqiqatları stimullaşdırır, bu isə materialşünaslığın yüksək texnoloji bir elm sahəsi kimi inkişafına təkan verir.

Əsrimizin ilk onilliyində materiyanın qeyri-adi kvant halı olan topoloji izolyatorun kəşfi [154, s.348; 184, s.195-197] yeni unikal, hətta ekzotik fiziki xassələrə malik olan funksional materialların yaradılmasına geniş imkanlar açdı ki, bu da elektron sənayesinin və yüksək texnologiyaların bir sıra digər sahələrinin inkişafında yeni dövrün başlanğıcını qoydu [96, s.016403-016405; 156, s.146801(2)-146801 (3); 199, s.023067(2)-023067(4)].

Topoloji izolyatorun kəşfindən sonrakı ilk illərdə aparılan tədqiqatlar göstərdi ki, uzun illər ərzində termoelektrik materialları kimi geniş tədqiq olunan ağır metal telluridləri və onlar əsasında çoxkomponentli fazaların bir çoxu topoloji izolyator xassələrinə malikdirlər. Bu materiallar sırasında talliumun  $p^2$  və  $p^3$ - elementlərlə telluridləri, o cümlədən  $TlB^VTe_2$ ,  $Tl_9B^VTe_6$ ,  $Tl_4A^{IV}Te_3$  ( $A^{IV}$ -Sn, Pb ;  $B^V$ -Sb, Bi) tipli birləşmələr xüsusi yer tutur. Hazırda həmin birləşmələr yalnız termoelektrik materialları kimi deyil, spintronikada, kvant hesablamalarında, optoelektronikada, skanedici qurğularda və bir çox başqa sahələrdə istifadə üçün olduqca perspektivli materiallar kimi tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir [35, s.19-23; 41, s.95-103; 45, s. 234-238; 54, s.531-353; 63, s. 041608;-041609; 73, s.862-866; 74, s.389-391; 75, s. 126-133; 110, s. 156, s.146801(1)- 146801(3); 157, s.774-777; 158, s.6769-6771; 187, s.224-228; 189, s.182101-182103; 193, s.416-419; 212, s.1662-1664; 233, s.80-83; 241, s.37002-37003].

Elementlərin dövrü sistemindəki xüsusi mövqeyinə görə tallium eyni birləşmədə iki müxtəlif oksidləşmə dərəcəsində (+1; +3) və fərqli koordinasiya vəziyyətlərində ola bilir [55, s.184]. Bu hal iki tallium telluridində -  $TlTe$  və  $Tl_5Te_3$  birləşmələrində də müşahidə olunur. Həmin birləşmələrdə tallium atomları 1+ və 3+ oksidləşmə

hallarında olub, müxtəlif kristalloqrafik mövqelərə malikdirlər. Bu nöqteyi nəzərdən  $TlB^VTe_2$  birləşmələrinə tallium monotelluridin,  $Tl_9B^VTe_6$  və  $Tl_4A^{IV}Te_3$  birləşmələrinə isə  $Tl_5Te_3$  birləşməsinin üçlü analoqları kimi baxmaq olar. Maraqlıdır ki, qeyd edilən hər üç tip üçlü birləşmənin lantanoid analoqları da mövcuddur:  $TlLnTe_2$ ,  $Tl_9LnTe_6$  və  $Tl_4LnTe_3$  (Ln-nadir torpaq elementi) [93, s.9-59; 122, s. 460-454; 125, s.493-494; 136, s. 1704-1726].

Qeyd edilənlər yuxarıda göstərilən tallium telluridlərindən təşkil olunmuş sistemlərin fiziki-kimyəvi tədqiqinin vacibliyini göstərir. Bu birləşmələrin kristal qəfəsində  $p^2$ - və  $p^3$ - elementlərin nadir torpaq elementləri ilə əvəz olunması təkcə onların termoelektrik göstəricilərinin yüksəldilməsinə yox, həm də onlara əlavə funksionallıq, məsələn, maqnit xassələri verilməsinə gətirib çıxara bilər.

Yeni mürəkkəb tərkibli fazaların məqsədyönlü axtarışı və sintezinin fiziki-kimyəvi əsaslarının yaradılması xeyli dərəcədə müvafiq sistemlərdə faza tarazlıqlarının tədqiqi ilə bağlıdır. Faza diaqramları sistemdə yeni birləşmələri mövcudluğunu göstərməklə yanaşı, onların əmələ gəlmə xarakteri, termiki davamlılığı, homogenlik sahələri, polimorf çevrilmələri və s. haqda dolğun məlumatlar verir. Yeni çoxkomponentli metal telluridlərinin axtarışı baxımından formul və ya struktur analoqları olan birləşmələrdən təşkil olunmuş sistemlər xüsusi maraq kəsb edir, çünki haqqında danışılan sistemlərdə geniş bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsi gözlənilən haldır. Bu da tərkibi dəyişməklə baza birləşmələrinin funksional xassələrini optimallaşdırmağa imkan yaradır.

**Tədqiqatın obyektı və predmeti.** Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alıb dissertasiya işinin **tədqiqat obyektləri** kimi  $Tl$ - $Tb$ - $B^V$ - $Te$  ( $B^V$ - $Sb$ ,  $Bi$ ) sistemlərinin  $Tl_2Te$ - $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9B^VTe_6$ ,  $Tl$ - $Pb$ - $Ln$ - $Bi$ - $Te$  ( $Ln$ - $Sm$ ,  $Tb$ ) sistemlərinin  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9LnTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  qatılıq müstəviləri götürülmüşdür. **Tədqiqatın predmeti** bu sistemlərdə faza tarazlıqlarının tədqiqi və riyazi modelləşdirilməsi olmuşdur.

**Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri.** Dissertasiya işinin məqsədi tərkibində nadir torpaq elementi (NTE) saxlayan yeni çoxkomponentli dəyişən tərkibli fazaların əmələ gəlməsi gözlənilən  $Tl_2Te$ - $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9SbTe_6$ ,  $Tl_2Te$ - $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$ ,  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  və  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sistemlərində faza tarazlıqları

xarakterinin müəyyən edilməsi, faza diaqramlarının riyazi modelləşdirilməsi və termodinamik analizi olmuşdur.

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

✓  $Tl_2Te-TlB^VTe_2-TlLnTe_2$  sistemlərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakterinin təcrübi tədqiqi, tədqiq olunan sistemlərin faza diaqramlarının və fərqli tərkib-xassə diaqramlarının qurulması;

✓  $Tl_5Te_3$ -tipli tetraqonal quruluşa malik yeni çoxkomponentli bərk məhlullar almaq üçün  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9LnTe_6$  sistemlərində faza tarazlıqlarının təcrübi tədqiqi, müvafiq həcmi faza diaqramların, onların müxtəlif poli- və izotermik kəsiklərinin qurulması;

✓  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9LnTe_6$  sistemlərində fazaların likvidus və solidus səthlərinin riyazi modelləşdirilməsi, 3D vizuallaşdırılması və termodinamik analizi;

✓ tədqiq olunan sistemlərdə çoxkomponentli bərk məhlul nümunələrinin fərdi halda sintez olunması və xarakterizə edilməsi.

**Tədqiqat metodları.** Dissertasiya işinin mövzusu üzrə tədqiqatlar fiziki-kimyəvi analizin ənənəvi üsulları olan differensial termiki analiz (DTA), rentgenfaza analizi (RFA), mikroquruluş analizi (MQA) və skanedici elektron mikroskopiya (SEM) üsulları ilə, və ərintilərin mikrobərkliklərinin ölçülməsi ilə həyata keçirilmişdir. DTA NETZSCH 404 F1Pegasus system cihaz və ETC-08 Termocouple Data Logger elektron məlumat qeydedicisi əsasında yığılmış çoxkanatlı DTA qurğularında aparılmışdır. Ovuntu difraktoqramları Almaniyanın Bruker firmasının D8 ADVANCE və D2 Phaser cihazlarında çəkilmiş və uyğun difraktometrlərin kompüter təminatı proqramları ilə təhlil edilmişdir. SEM şəkilləri JEOLJSM-7600F markalı skanedici elektron mikroskop vasitəsilə əldə olunmuşdur. Sintez olunmuş nümunələrin mikrobərklikləri PIMT-3 markalı cihaz vasitəsilə ölçülmüşdür.

#### **Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.**

-  $Tl_2Te-TlSb(Bi)Te_2-TlTbTe_2$  sistemlərində faza tarazlıqlarına aid yeni nəticələr, o cümlədən həmin sistemlərin bərkfaza tarazlıqları diaqramları və tərkib-xassə diaqramları;

-  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9Sm(Tb)Te_6$  sistemlərinin T-x-y faza diaqramları, onların bəzi politermik və izotermik kəsikləri;

-  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9Sm(Tb)Te_6$  sistemlərində fazaların likvidus və solidus səthləri üçün analitik ifadələr və onlar əsasında qurulmuş müvafiq 3D- modellər;

- Yuxarıda göstərilən sistemlərdə aşkar edilmiş yeni dəyişən tərkibli fazalar, onların kristalloqrafik, termiki, termodinamik və s. xassələri haqqında məlumatlar.

**Tədqiqatın elmi yeniliyi.** İşdə aşağıdakı yeni mühüm elmi nəticələr alınmışdır:

-  $Tl_2Te-TlSbTe_2-TlTbTe_2$  və  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$  sistemlərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmişdir. Hər iki sistemin bərkfaza tarazlıqları diaqramları qurulmuş,  $TlSbTe_2$ ,  $TlBiTe_2$  və  $TlTbTe_2$  birləşmələri əsasında bərk məhlulların geniş sahələri aşkar olunmuş, onların homogenlik sahələri təyin olunmuşdur;

- Müvafiq beşkomponentli sistemlərin  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9LnTe_6$  (Ln- Sm, Tb) qatılıq sahələrində faza tarazlıqlarının tam mənzərələri alınmış, bu qatılıq müstəviləri üzrə likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyaları, T-x-y faza diaqramlarının bir sıra politermik və izotermik kəsikləri qurulmuş, hər iki tədqiq olunan sistemdə  $Tl_5Te_3$  tipli tetraqonal quruluşa malik fasiləsiz bərk məhlullar aşkar edilmişdir;

-  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9LnTe_6$  (Ln- Sm, Tb) sistemlərində fazaların likvidus və solidus səthləri üçün analitik ifadələr alınmış, onlar əsasında həcmi faza diaqramlarının 3D modelləşdirilməsi və termodinamik analizi həyata keçirilmişdir;

- Aşkar edilmiş yeni çoxkomponentli qeyri-stexiometrik fazaların seçmə nümunələri fərdi şəkildə sintez olunmuş və xarakterizə edilmişlər, onların ərimə xarakteri və temperaturu, kristal qəfəs tipləri və parametrləri, mikrobərklikləri təyin edilmişdir.

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** Dissertasiyanın tədqiqat obyektləri olan sistemlərdə faza tarazlıqlarına aid təcrübi nəticələr və riyazi modellər, həmçinin aşkar edilən yeni çoxkomponentli fazaların fiziki-kimyəvi xassələri mürəkkəb metal xalkogenidlərinin kimyasını və materialşünaslığını zənginləşdirir. Əldə olunmuş nəticələr müvafiq dəyişən tərkibli fazaların istiqamətli sintezinin və monokristal halında alınması texnologiyalarının işlənməsi üçün elmi əsasdır və bu baxımdan

praktiki əhəmiyyət kəsb edir. İşin nəticələrinin praktiki əhəmiyyəti həm də ondan ibarətdir ki, tədqiq olunan sistemlərdə qurulmuş faza diaqramları, onların alınmış riyazi modelləri, həmçinin yeni dəyişən tərkibli fazaların termiki, termodinamik, kristalloqrafik və s. xassələri fundamental fiziki-kimyəvi parametrlər olub, müvafiq elektron-informasiya sistemlərinə və məlumat bazalarına daxil edilə bilər.

**Aprobasiyası və tətbiq.** Dissertasiyanın mövzusunə aid 17 elmi əsər çap olunmuşdur. O cümlədən 11 məqalə (6 məqalə WoS və Scopus bazalarında indekslənen elmi jurnallarda) və 6 məruzə tezisi (5 tezis beynəlxalq konfransların materiallarında) nəşr olunmuşdur.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: 3<sup>th</sup>, 5<sup>th</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, (Baku, Azərbaycan, 10-13 sentyabr, 2017; Sakarya, Turkey, 25-29 oktyabr, 2019); “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение” XVI всероссийская конференция и IX школа молодых ученых, посвященная 100-летию Г.Г.Девярых (Новгород, Россия, 28-31 may, 2018); II international scientific conference of young researchers dedicated to the 95<sup>th</sup> anniversary of the national leader of Azerbaijan, H. Aliyev, (Baku, Azərbaycan, 27-28 aprel, 2018); Всероссийская конференция “Химия твердого тела и функциональные материалы” и XII всероссийский симпозиум с международным участием “Термодинамика и материаловедение” (Санкт-Петербург, Россия, 21-28 may, 2018); Ümummilli lider H. Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş “Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri” (Gəncə, Azərbaycan, 2-3 may, 2019); 14<sup>th</sup> International Conference on Theory and Application of Fuzzy Systems and Soft Computing – ICAFS-2020 (Budva, Montenegro, 27-28 August, 2020).

İşdə aşkar edilən yeni bərk məhlullar potensial termoelektrik, maqnit və topoloji izolyator materiallarıdır və uyğun fiziki tədqiqatlar aparmaqla onların funksional xassələri optimallaşdırıla və tətbiq üçün tövsiyələr verilə bilər.

“Google Scholar Citations” informasiya sistemindən götürülən məlumatlara görə müəllifin dissertasiyanın mövzusu üzrə çap olunmuş 8 məqaləsinə 31 istinad



edilmişdir.

**Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.** İş Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Funksional qeyri-üzvi birləşmələrin termodinamikası” laboratoriyasında və Milli Aerokosmik Agentliyin Ekologiya İnstitutunun “Radioekoloji və ekokimyəvi tədqiqatlar” şöbəsində yerinə yetirilmişdir.

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

**Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi.** Dissertasiya girişdən, dörd fəsildən, əsas nəticələrdən (simvol sayı 3103), 244 adda istifadə olunan elmi ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, 156 səhifə ümumillikdə 173550 simvola malikdir. Dissertasiyaya 60 şəkil və 11 cədvəl daxil edilmişdir.

Giriş hissədə (simvol sayı 11270) dissertasiyanın mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, alınan nəticələrin elmi yeniliyi, nəzəri və praktiki əhəmiyyəti göstərilmişdir.

Birinci fəsildə (simvol sayı 49425) dissertasiyanın mövzusu üzrə ədəbiyyat məlumatları verilmiş və təhlil edilmişdir.

İkinci fəsil (simvol sayı 40039) dissertasiya işində istifadə olunan sintez və fiziki-kimyəvi tədqiqat metodlarının qısa şərhinə həsr olunmuşdur.

Üçüncü fəsildə (simvol sayı 31010) Tl-Tb-Sb(Bi)-Te dördkomponentli sistemlərinin  $Tl_2Te$ - $TlTbTe_2$ - $TlSbTe_2$  və  $Tl_2Te$ - $TlTbTe_2$ - $TlBiTe_2$  qatılıq müstəviləri üzrə faza tarazlıqlarının tədqiqinin nəticələri verilir.

Dördüncü fəsildə (simvol sayı 36546) müvafiq beş komponentli sistemlərin  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9SmTe_6$  və  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9TbTe_6$  qatılıq müstəviləri üzrə faza tarazlıqlarının təcrübi tədqiqinin, həmçinin termodinamik analizinin və 3D modelləşdirilməsinin nəticələri verilir.

# I FƏSİL

## ƏDƏBİYYAT İCMALI

Təqdim olunan dissertasiya yeni tallium-NTE telluridlərinin (NTE-Sm, Tb), həmçinin  $Tl_5Te_3$  və onun üçlü struktur analoglarından ibarət çoxkomponentli sistemlərin ( $Tl_2Te-TlB^VTe_2-TlLnTe_2$ ,  $Tl_4PbTe_3-Tl_9B^VTe_6-Tl_9LnTe_6$ ) fiziki-kimyəvi tədqiqinə həsr edilmişdir. Bu fəslin əvvəlində (paraqraf 1.1) talliumun mürəkkəb telluridlərinin funksional xassələri haqqında ədəbiyyat məlumatları verilir və işin aktuallığı əsaslandırılır. Sonrakı bölmələrdə tədqiqat obyektləri olan çoxkomponentli sistemlərin sərhəd binar Tl-Te, Sm-Te, Tb-Te sistemlərində (paraqraf 1.2 və 1.3), həmçinin sərhəd üçlü Tl-Pb(Sb,Bi)-Te sistemlərinin  $Tl_2Te-PbTe$ ,  $Tl_2Te-Sb(Bi)_2Te_3$  (paraqraf 1.4) kəsikləri üzrə faza tarazlıqlarına və aralıq fazaların fiziki-kimyəvi xassələrinə aid ədəbiyyat məlumatları təqdim və təhlil olunur. Bu məlumatlar təcrübi tədqiqatların planlaşdırılmasında və nəticələrin analizində istifadə olunmuşdur.

Fəslin sonunda nadir torpaq elementlərinin telluridləri əsasında çoxkomponentli sistemlərin fiziki-kimyəvi tədqiqinin müasir vəziyyəti araşdırılmış və dissertasiya işinin tədqiqat obyektlərinin seçimi əsaslandırılmışdır.

### **1.1. Talliumun mürəkkəb telluridləri perspektivli funksional materiallar kimi**

Metal xalkogenidləri yarımkeçirici, termoelektrik, optik və s. xassələrə malik funksional materiallar kimi ötən əsrin 50-ci illərindən tədqiq olunur. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, nadir torpaq elementlərinin (NTE) atomlarının bu birləşmələrin kristal quruluşuna daxil edilməsi qeyd edilən funksional xassələri dəyişdirməklə yanaşı, onlara əlavə xassələr, məsələn, maqnit xassələri verir [65, s.7-8; 66, s.316-320; 67, s. 17054-17057; 73, s. 863-866; 74, s.390-391; 75, s.126-133; 110, s.38-40; 217, s.8030-8034; 218, s.2-5].

Son illərdə, tallium birləşmələrinin toksikliyinə baxmayaraq, mürəkkəb tallium xalkogenidlərinə maraq artmışdır. Bu, ilk növbədə onların yüksək termoelektrik göstəricilərinə malik olması ilə bağlıdır [53, s.7-8; 157, s.775-777; 158, s.6769-6770].

Ağır element olan tallium yüksək sıxlığa malikdir və onun binar termoelektrik materiallarının (bismut və ya qurğuşun telluridləri) kristal qəfəsinə daxil edilməsi istilik keçiriciliyinin daha da azalmasına səbəb olur və nəticədə, materialın termoelektrik effektivliyi artır [53, s.7-8; 149, s.3-8].

Talliumun bəzi ağır metallarla xalkogenidlərinin termoelektrik göstəricilərinə ( $ZT_{max.}(T)$ ) aid müxtəlif ədəbiyyat məlumatlarında əldə edilmiş nəticələr:  $Tl_9BiTe_6$  - 0.65 (300 K), 1.2 (500 K) [160, s.15-16; 238, s. 4351-4352; 240, s.276-277];  $TlBiTe_2$  - 0.15 (760 K) [160, s.15-16];  $TlSbTe_2$  - 0.87 (715 K) [161, s.44-46];  $Tl_9Bi_{0.95}Pb_{0.05}Te_6$  - 0.94 (500 K) [111, s.183702/2-6];  $Tl_9Sb_{0.95}Pb_{0.05}Te_6$  - 0.71 (500 K) [111 s.183702/2-6];  $Ag_9TlTe_5$  - 1.23 (700 K) [159, s.1939];  $Tl_8GeTe_5$  - 0.6 (700 K) [162, s.1729];  $Tl_9Bi_{0.95}Sn_{0.05}Te_6$  - 0.95 (500 K) [111 s.183702/2-6];  $Tl_9Sb_{0.97}Sn_{0.03}Te_6$  - 0.83 (500 K) [111 s.183702/2-6];  $Tl_9LaTe_6$  - 0.51 (550 K) [73, s.863-866] və 0.57 (600 K) [110, s.38-40];  $Tl_{8.98}Nd_{1.02(6)}Te_6$  - 0.20 (550 K) [75, s.127-132];  $Tl_{8.99}Sm_{1.01(7)}Te_6$  - 0.20 (550 K) [75, s.127-132];  $TlGdTe_2$  - 0.50 (550 K) [212, s.1663-1664].

Bu nəticələrdən görünür ki, bu birləşmələr arasında tallium telluridin ( $Tl_5Te_3$ ) üçlü quruluş analoqu olan  $Tl_9BiTe_6$  birləşməsi ən yaxşı termoelektrik xassələrinə malikdir. Bu göstəricilər aşağı- və orta temperatur diapazonlarında işləyən müasir materiallarla müqayisədə xeyli yüksəkdir [160, s.15-16; 238, s. 4351-4352; 240, s.276-277].  $Tl_9BiTe_6$  birləşməsinin yüksək termoelektrik effektivliyi onun kristal qəfəsinin struktur xüsusiyyətləri ilə əlaqədar olaraq olduqca aşağı istilik keçiriciliyinə [300 K-da 0,39 V/m·K] malik olması ilə bağlıdır.  $Tl_9BiTe_6$ -da çoxlu sayda ağır atomların (tərkibinin üçdə ikisindən çoxunun) olması, həmçinin tallium və bismut atomlarının oktaedrik mövqələrdə növbələşməsi onun istilik keçiriciliyinin azalmasına səbəb olur və, nəticədə o, yüksək termoelektrik göstəricisi nümayiş etdirir.

[67, s.17054-17056] işinin müəllifləri göstərmişlər ki,  $\alpha$ - $NaFeO_2$ -tipli laylı quruluşda kristallaşan  $TlScSe_2$  və  $TlScTe_2$  birləşmələri yüksək termoelektrik göstəricilərinə və topoloji xassələrinə malikdirlər. Müəyyən edilmişdir ki, selenid fazası yarımkəçirici, tellurid isə yarımmetaldır. Hər iki material çox aşağı istilik keçiriciliyinə malikdir, bu da termoelektriklər üçün cəlbedici bir xüsusiyyətdir.

Bununla belə, onlar termiki cəhətdən stabil deyillər və açıq atmosfer şəraitində otaq temperaturundan yuxarı qızdırıldıqda parçalanırlar, bunu yüksək temperaturlu toz rentgen şüalarının difraksiyası və termiki analiz məlumatları sübut edir.

Son tədqiqatlar göstərmişdir ki,  $TlB^V X_2$  ( $B^V$ -Sb, Bi; X-Se, Te) tipli birləşmələr yaxşı topoloji izolyator (TI) xassələri göstərir. Bu birləşmələrin TI xassələrinə malik olmaları ilk dəfə olaraq [94, s.205130-205132; 95, s.595-596; 189, s.182101] işlərində nəzəri proqnozlaşdırılmışdır. Başlanğıc prinsiplər və effektiv sahə nəzəriyyəsi yaxınlaşmasında aparılan hesablamalar göstərmişdir ki,  $TlB^V X_2$ - tipli bütün birləşmələr bir Dirak konusu yaradan davamlı səth halına malikdirlər.  $TlBiTe_2$  birləşməsinin p-tip aşqarlarla leqirlənməsi ilə alınan fazaların ifrat keçiriciliyinə malik olması müəyyən edilmişdir ki, bu həmin birləşmənin topoloji ifrat keçirici ola biləcəyini də göstərir [94, s.205130-205132; 95, s.595-596]. Sonrakı illərdə aparılmış bir sıra tədqiqatlarda [199, s.023067(2)-023067(6); 241, s.37003-37005] həmin birləşmələrin kristallarının təcrübi tədqiqinin nəticələri həmin nəzəri proqnozları təsdiq etmişdir.

Bucaq fotoemissiya spektroskopiyası üsulu ilə aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki,  $TlBiSe_2$  və  $TlBiTe_2$  birləşmələrinin hər ikisi Brilliyen zonası daxilində bir Dirak konusuna malikdir və onlar digər topoloji izolyator xassəli materiallara nisbətən daha yaxşı mexaniki xassələrə malikdirlər [156, s.146801(2)- 146801(3)]. Digər bir işdə [96, s.016403-016404] göstərilən birləşmələrin Cr, Ti, Fe və Au atomları ilə legirlənməsi ilə onlara ferromaqnit xassələri verməsi müəyyən edilmiş və qeyd olunmuşdur ki, xromlu faza spintronika qurğularında tətbiq üçün daha perspektivlidir.

[97, s.085149-085151]- də qadoliniumla aşqarlanmış  $TlBiSe_2$  birləşməsinin səthi elektron quruluşu və maqnit xassələri öyrənilmişdir. İfratkeçirici kvant interferensiya maqnitometriyasından istifadə etməklə  $TlBi_{0.9}Gd_{0.1}Se_2$  tərkibli fazanın 2 K temperaturuna qədər paramaqnit xassələri göstərməsi müəyyən edilmişdir. Həmçinin göstərilmişdir ki, bu fazanın səthi topoloji halı spiral şəkilli Dirak konusu ilə xarakterizə olunur. Müəlliflər hesab edirlər ki, aldıkları nəticələr yeni kvant materiallarında ağır Dirak fermionlarının tədqiqi üçün vacibdir.

[86, s. 266401-266403; 188, s.142503; 199, s.023067(2)-023067(6); 208,

s.226802-226803; 241, s.37003] işlərinin nəticələrinə görə,  $TlBiSe_2$ ,  $TlBiTe_2$ ,  $CuTlSe_2$ ,  $AgTlTe_2$  və  $AuTlTe_2$  birləşmələri Weyl yarımmetallarıdır və onlardan sürətli elektron qurğuları yaratmaq üçün istifadə edilə bilər.

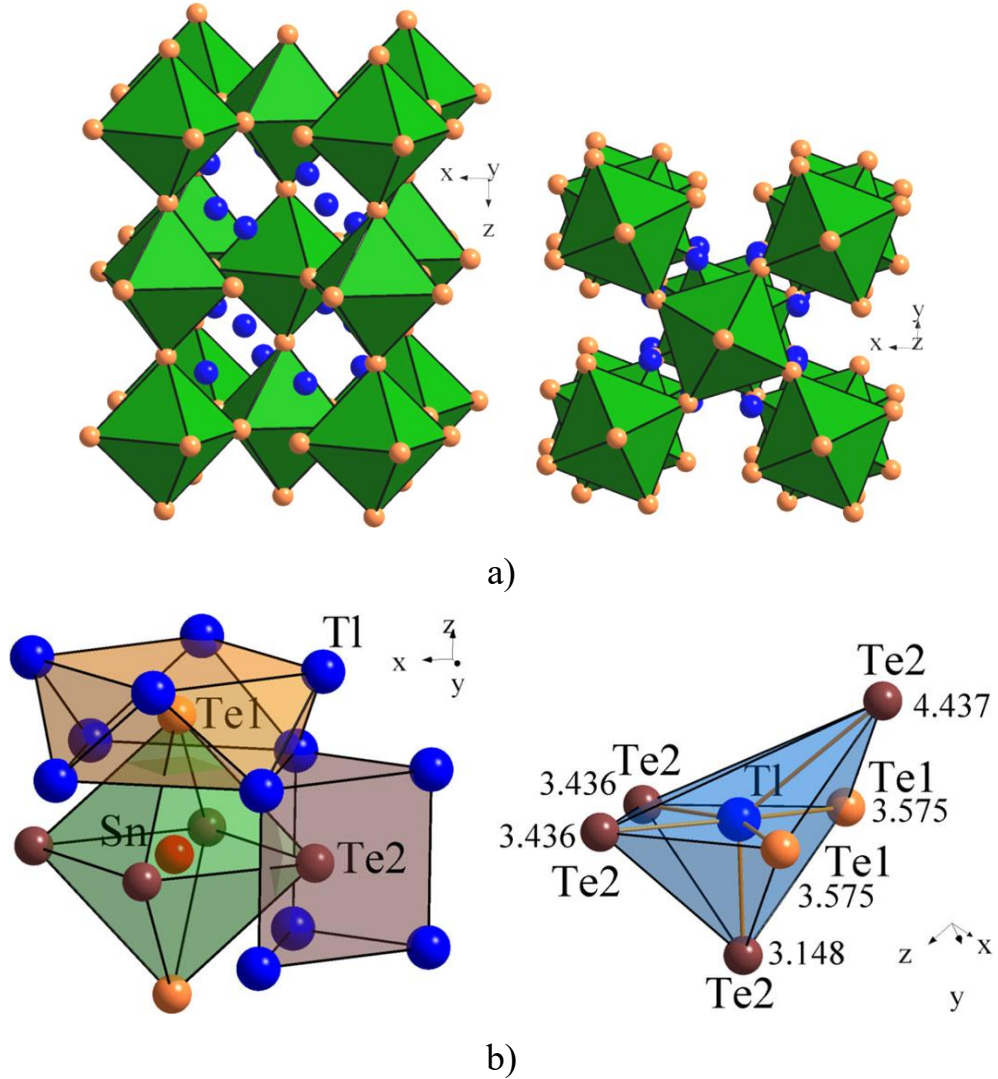
Tallium-stibium (arsen) sulfidləri  $Tl_3SbS_3$ ,  $TlSbS_2$ ,  $Tl_3SbS_4$ ,  $TlSb_3S_5$ ,  $Tl_3AsS_3$  və  $Tl_3AsSe_3$  fotoelektrik, optik və maqnit xassələrə malikdir [223, s.1096-1100; 745-748]. Onlar fotodetektorlar, fotoçeviricilər, lazer şüalanması detektorları və infraqırmızı sahədə ( $0,85 - 1,50 \cdot 10^{-12}$  m) optik detektorlar kimi istifadə edilə bilər [223, s.1096-1100; 745-748].

[89, s.1539-1542; 152, s.10031-10032; 216, s.145103] işlərin müəllifləri göstərmişlər ki,  $Tl_6I_4Se$  və  $Tl_6I_4S$  birləşmələri yüksək sıxlığa malik geniş zolaqlı yarımkeçiricilər olub, otaq temperaturunda rentgen və qamma ( $\gamma$ ) şüalanma detektorları kimi istifadə edilə bilər.

$Tl_4A^{IV}X_3$  ( $A^{IV}$ -Sn, Pb; X-S, Se, Te) ümumi formuluna malik olan birləşmələr infraqırmızı optoelektronikada, LED-lərdə (ışıq yayan diodlar), həmçinin orta və uzaq İQ spektral diapazonlarında işləyən fotodetektorlarda istifadə üçün yararlı olan potensial funksional materiallardır [76, s. 3902-3904; 170, s.2411-2412; 200, s.186-191; 207, s.102174-102177]. Bundan əlavə, bu materiallar nazik təbəqəli halda optik cihazlarda infraqırmızı filtrlər, polyarizatorlar və modulyatorlar kimi istifadə edilə bilər [207, s.102174-102177].  $Tl_4A^{IV}X_3$  ( $A^{IV}$ -Sn, Pb; X-S, Se, Te) ümumi formuluna malik olan birləşmələr infraqırmızı optoelektronikada, LED-lərdə ("Light-emitting diode - işıq yayan diodlar), həmçinin orta və uzaq infraqırmızı spektral diapazonlarında işləyən fotodetektorlarda istifadə üçün yararlı olan potensial funksional materiallardır [76, s. 3902-3904; 170, s.2411-2412; 200, s.186-191; 207, s.102174-102177]. Bundan əlavə, bu materiallar nazik təbəqəli halda optik cihazlarda infraqırmızı filtrlər, polyarizatorlar və modulyatorlar kimi istifadə edilə bilər [207, s.102174-102177].

Bəzi müəlliflərə görə [63, s.041507-041509; 187, s.224-227], tallium subtellurid  $Tl_5Te_3$  və onun üçlü struktur analogları ( $Tl_4PbTe_3$  və  $Tl_4SnTe_3$ ) güclü spin-orbital qarşılıqlı təsirinin ifratkeçiriciliyə təsirini araşdırmaq üçün ideal materiallardır. Dəyişən tərkibli  $Tl_{5-x}Sn_xTe_3$  fazasının tədqiqi [63, s.041507-041509]

göstərmişdir ki, o,  $0 \leq x \leq 0.4$  tərkib intervalında həcmi superkeçiriciliyi göstərir və metallik haldan ( $x = 0$ ) topoloji izolyator halına ( $x = 1$ ) keçir. Şəkil 1.1.1-də  $Tl_4SnTe_3$  birləşmənin elementar qəfəsi və atomların koordinasiyaları göstərilmişdir [200, s.187].



**Şəkil 1.1.1.  $Tl_4SnTe_3$  birləşməsinin elementar qəfəsi (a) və atomların koordinasiyaları [200, s.187]**

$Tl_5Te_3$  birləşməsinin, tərkibində lantanoid olan telluridləri də perspektivli funksional materiallardır. Son illərdə kanadalı alimlər bu birləşmələr əsasında  $Tl_{10-x}Ln_xTe_6$  (burada  $0.25 < x < 1.32$ ) tərkibli bərk məhlulların termoelektrik xassələrini öyrənmiş və müəyyən etmişlər ki, lantanoid atomlarının  $Tl_5Te_3$  tipli kristal qəfəsə daxil edilməsi nəticəsində istilik keçiriciliyi azalır, bu isə termoelektrik

parametrlərinin yaxşılaşmasına gətirib çıxarır [73, s.863-866; 74, s.390-391; 75, s.127-132; 110, s.38-40; 212, s.1663-1664].

TlGdX<sub>2</sub> (X = Se, Te) və Tl<sub>9</sub>GdTe<sub>6</sub> birləşmələrinin tədqiqi [212, s.1663-1665] göstərmişdir ki, TlGdTe<sub>2</sub> birləşməsi özünü aşqarlanmış yarımkeçirici kimi aparır və tədqiq edilmiş üç birləşmə arasında ən yaxşı termoelektrik xassələri nümayiş etdirir. TlGdSe<sub>2</sub> birləşməsinin isə kifayət qədər yüksək Seebeck əmsalı və aşağı elektrik keçiriciliyinə malik geniş qadağan olunmuş zonalı yarımkeçirici olduğu müəyyən edilmişdir. Tl<sub>9</sub>GdTe<sub>6</sub> birləşməsi yüksək performanslı termoelektrik material olan Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>-nın bir variantıdır və otaq temperaturunda nisbətən yüksək elektrik keçiriciliyi (850 Om<sup>-1</sup> · sm<sup>-1</sup>) göstərir. Lakin Seebeck əmsalı kiçik olduğu üçün material kifayət qədər aşağı ZT-yə malikdir.

Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub> tipli birləşmələr arasında ən aşağı istilik keçiriciliyinə (0,33-0,41 V·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) malik olan Tl<sub>9</sub>LaTe<sub>6</sub> birləşməsi 550 K-də ən yüksək termoelektrik effektivliyinə (zT = 0,51) malikdir [73, s.863-866] və bu göstərici temperaturun artması ilə bir qədər artır (600 K-də 0,57) [110, s.38-40]. Tl<sub>10-x</sub>La<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> fazaları seriyasında (x = 0.90, 0.95, 1.00, 1.05), lantanın miqdarının artması ilə elektrik- və istilikkeçiriciliyi azalır, Zeebek əmsalı üçün isə əks tendensiya müşahidə olunur [73, s.863-866].

Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub> tipli birləşmələr termoelektrik xassələrilə yanaşı maqnit xassələrinə də malikdir [74, s.390-391; 150, s.2-9]. Bu işləri müəlliflər göstərmişlər ki, Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub> birləşmələri (Ln = Ce, Pr, Tb), cütləşməmiş elektronların olması səbəbindən, 2.07, 3.25 və 9.67 μ<sub>B</sub> maqnit momentinə malik paramaqnetiklərdir. Bu, lantanoidlərin birləşmədə +3 oksidləşmə dərəcəsinə malik olduğunu göstərir. Tl<sub>9</sub>CeTe<sub>6</sub> birləşməsi üçün maqnit momentinin minimum qiyməti bu birləşmədə müəyyən miqdarda Ce<sup>+4</sup> ionlarının olması ilə əlaqədardır. Bu faktı lantanoidlər sırasında Tl<sub>9</sub>CeTe<sub>6</sub> birləşməsinin qəfəs həcmnin minimum olması da təsdiqləyir [150, s.2-9].

[166, s.104202-104242] işində kimyəvi potensialın qiymətləri diaqramı və fonon spektri əsasında aparılan hesablamalar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, MTl<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> (M = Cd, Hg) termodinamik stabil birləşmələr olub, Tl<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> –la eyni quruluşa malikdirlər. Alınmış nəticələr həmçinin göstərmişdir ki, hər iki birləşmə böyük

qadağan olunmuş zonaya malik davamlı 3-ölçülü topoloji izolyatorlardır. Onlar təcrübi olaraq sintez oluna bilər və spintronik qurğularda tətbiq oluna bilər.

Beləliklə, son tədqiqatlar göstərir ki, tallium əsasında üçlü xalkogenidlər, o cümlədən, tərkibində lantanoidlər olan telluridlər, maraqlı funksional xassələr nümayiş etdirirlər. Ona görə də bu birləşmələr əsasında yeni dəyişən tərkibli fazaların axtarışı və alınmasının elmi əsaslarının yaradılması müasir materialşünaslığın aktual məsələlərindəndir.

## **1.2. Sm-Te və Tb-Te sistemlərində faza tarazlıqları və lantanoid telluridlərinin bəzi xassələri**

**Sm-Te sisteminin** faza diaqramı [33, s.313; 57, s.324] səkkiz aralıq fazanın əmələ gəlməsilə xarakterizə olunur: SmTe, Sm<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Sm<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sm<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, SmTe<sub>1.85</sub>, Sm<sub>3</sub>Te<sub>7</sub>, Sm<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> və SmTe<sub>3</sub> (şəkil 1.2.1). Monotellurid 1850°C temperaturda əriyir. Sm<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Sm<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sm<sub>3</sub>Te<sub>7</sub>, Sm<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> və SmTe<sub>3</sub> birləşmələri isə 1680, 1500, 890, 830 və 465 °C temperaturlarda peritektik reaksiyalar üzrə parçalanaraq əriyirlər. Sm və SmTe, həmçinin Te və SmTe<sub>3</sub> arasında, müvafiq olaraq 980 və 445 °C-də evtektik tarazlıqlar müşahidə olunur. SmTe birləşməsinin homogenlik sahəsi 47÷50 at.% Te, Sm<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>-in isə 55.5÷57.2 at.% Te intervalındadır. Sm<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> birləşməsi 640°C-də yüksək temperaturlu kubik singoniyadan aşağı temperaturlu rombik quruluşa polimorf keçidə məruz qalır.

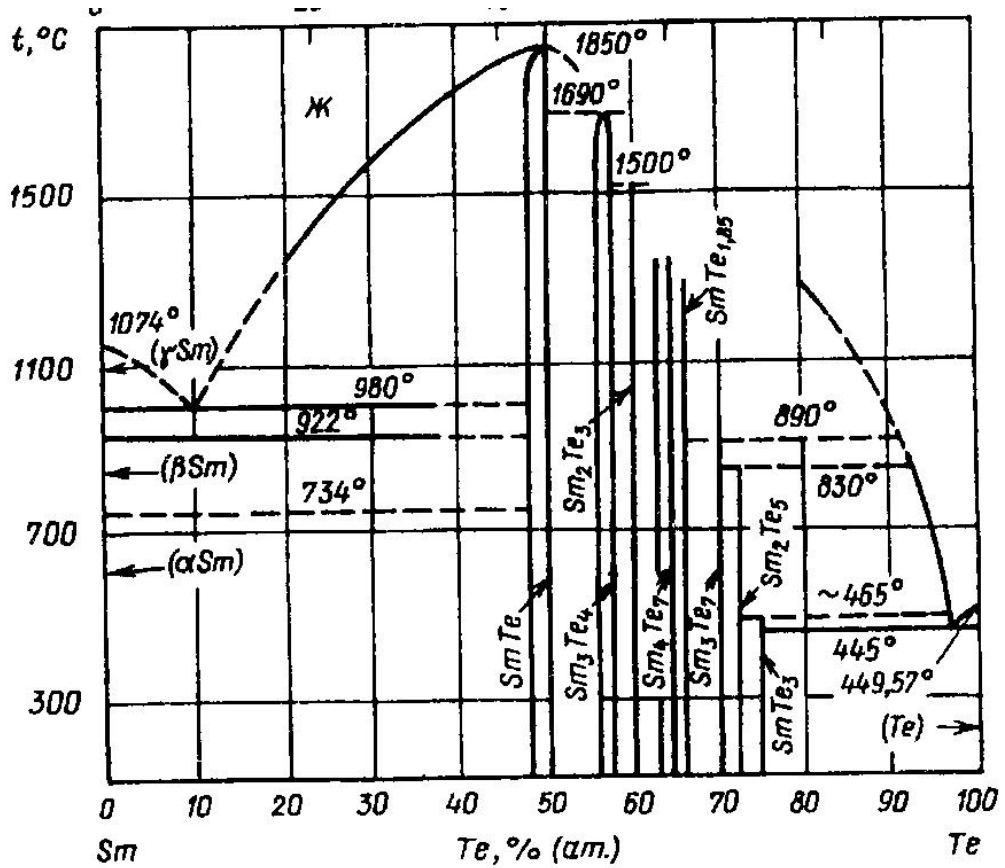
**Tb-Te sistemi** üçün faza diaqramı indiyədək qurulmayıb. Terbiyumun TbTe, Tb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, TbTe<sub>1.5</sub>, Tb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> və TbTe<sub>3</sub> tərkibli telluridləri məlumdur [57, s.363]. Bu birləşmələr ilkin bəsit maddələrin birgə əridilməsi üsulu ilə vakuumlaşdırılmış kvarts ampulalarda sintez olunmuşdur. TbTe birləşməsi 1300°C-dən yuxarı temperaturda əriyir. Bu birləşmələrin kristalloqrafik parametrləri cədvəl 1.2.1-də verilmişdir.

### *Kristalloqrafik xassələr*

Məlumdur ki, materialın fiziki xassələri onun kristal quruluşundan asılıdır, yəni birləşmənin quruluşu haqqında məlumatlarına əsaslanaraq tələb olunan xassələri nümayiş etdirib-təsvir etmədiyini təxmin etmək mümkündür.



Nadir torpaq elementlərinin (NTE) binar xalkogenidləri otuzdan artıq quruluş tipində kristallaşır. Bu, həmin sinif birləşmələri izomorfizm, polimorfizm, politipiya və morfotropiya kimi hadisələrin öyrənilməsi üçün model kimi istifadə etməyə imkan verir. Birləşmələrin strukturlarının müqayisəli təhlili qarışıq təbiətli kristal quruluşların əmələgəlmə qanunauyğunluqlarını müəyyən etməyə, quruluş-xassə-tərkib korrelyasiyalarını aşkar etməyə imkan verir [40, s.5-32].



Şəkil 1.2.1. Sm-Te sisteminin faza diaqramı [33, s.313]

Tellurun nadir torpaq elementlərilə aşağıdakı birləşmələri daha xarakterikdir: MeTe, Me<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Me<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, MeTe<sub>2</sub> və MeTe<sub>3</sub> [40, s.5-32; 163, s.74-82].

NTE monotelluridləri, o cümlədən SmTe və TbTe birləşmələri üçün NaCl tipli kubik qəfəs xarakterikdir (cədvəl 1.2.1). MeTe<sub>x</sub> tərkibli telluridlər (Me- La, Ce, Pr, Nd, Sm, x = 1.7-2.0) əsasən FeAs tipli tetraqonal quruluşda kristallaşırlar. Me<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> və MeTe<sub>3</sub> tipli birləşmələr üçün isə rombik və ya tetraqonal quruluş daha xarakterikdir [163, s.74-82].

TbTe birləşməsinin qəfəs parametri  $a=6,102\text{Å}$  bərabərdir [33, s.363].  $\text{Tb}_2\text{Te}_3$  və aşağı temperaturlu  $\text{Sm}_2\text{Te}_3$  birləşmələri ağır NTE seskvixalkogenidləri üçün xarakterik olan  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  rombik quruluş tipində kristallaşırlar (cədvəl 1.2.1). Politeluridlər-  $\text{NTeTe}_2$ ,  $\text{NTE}_2\text{Te}_5$  və  $\text{NTeTe}_3$  (NTE-Sm, Tb) müvafiq olaraq  $\text{Fe}_2\text{As}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Te}_5$  və  $\text{NdTe}_3$ -lə izostrukturdular [57, s.205].

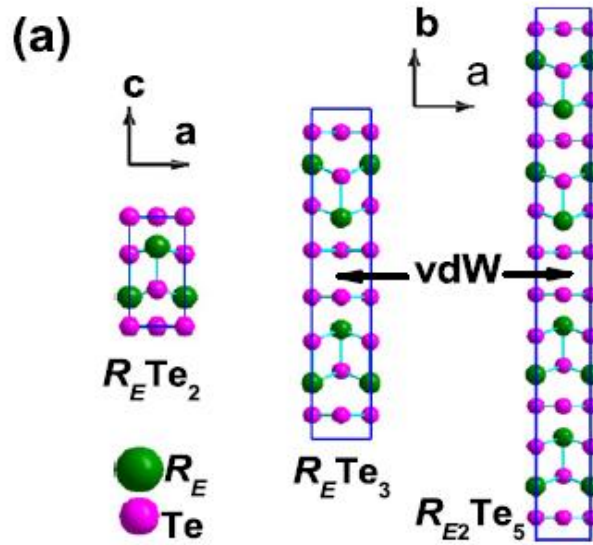
### Cədvəl 1.2.1

#### Lantanoid telluridlərinin bəzi kristalloqrafik xassələri [57, s.324]

Birləşmə	Singoniya, F.qr	Qəfəs parametrləri, Å		
		<i>a</i>	<i>B</i>	<i>c</i>
SmTe	kubik, $Fm\bar{3}m$	6,593		
$\text{Sm}_3\text{Te}_4$	kubik, $I\bar{4}3d$	9,511		
$\beta\text{-Sm}_2\text{Te}_3$	"-"	9,480		
$\alpha\text{-Sm}_2\text{Te}_3$	rombik, $Pbnm$	12,06	11,86	4,34
$\text{Sm}_4\text{Te}_7$	tetraqonal, $P\bar{4}b2$	9,030		9,195
$\text{SmTe}_{1.85}$	"-", $P4/nmm$	4,337		8,994
$\text{Sm}_2\text{Te}_5$	rombik, $Bmmb$	4,362	4,362	44,00
$\text{SmTe}_3$	rombik, $Bmmb$	4,339	4,339	25,88
TbTe	kubik, $Fm\bar{3}m$	6,102		
$\text{Tb}_2\text{Te}_3$	rombik, $Fddd$	12,276	8,679	26,037
$\text{TbTe}_{1.8}$	tetraqonal, $P4/nmm$	4,31		8,95
$\text{TbTe}_3$	rombik, $Bmmb$	4,310	4,310	25,52

$\text{NTE}_2\text{Te}_5$  birləşmələri  $\text{NTeTe}_2$  və  $\text{NTeTe}_3$  arasında aralıq birləşmələridir və bu blokları ayıran Te atomlarının tək və cüt müstəvilərindən ibarətdir (şəkil 1.2.2) [113, s.0651020]. İşdə bərk hal reaksiyası ilə  $\text{Pd}_x\text{NTeTe}_n$  seriyalı materiallar sintez edilmiş və əsas birləşmələr olan  $\text{NTeTe}_n$  - nin olduqca yüksək keçid temperaturu ilə Yüksək Sıxlıqlı Dalğaların (YSD) qeyri-sabitliyini inkişaf etdirdiyi göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, YSD sırası Pd-un interkalasiyası ilə ardıcıl olaraq sıxışdırıla və Pd konsentrasiyalarının həddi diapazonu üçün kütləvi superkeçiriciliyə səbəb ola bilər. Bu işdə əldə olunan nəticələr keçiricilik zolağının əsasən xalkogen p-

orbitallarından yarandığı böyük bir YSD ailəsi olan digər nadir torpaq polixalkogenidlərində yeni superkeçiricilərin kəşf edilmə potensialını nümayiş etdirir.



**Şəkil 1.2.2. NTETe<sub>2</sub>, NTETe<sub>3</sub> və NTE<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> birləşmələrinin kristal quruluşları [113, s.0651020]**

### *Fiziki xassələri*

NTE xalkogenidləri fizika və kimyada fundamental hadisələrin öyrənilməsi üçün böyük maraq doğurur. Bundan əlavə, onlar yarımkeçirici, elektrik, optik, termoelektrik, maqnit [57, s.211-214; 88, s.699-705; 98, s.204-205; 109, s.152403-152405; 113, s.065018-065020; 151, s.14-15, 23-34; 155, s.160-162; 167, s.274003-274004; 195, s.148-152; 196, s.56332-56338; 201, s.1887-1894; 209, s.1850249(2)-1850249(10); 228, s.095702-095704; 232, s.12-17; 242, s.305802-305804] xassələri olan perspektivli funksional materiallar olub enerji saxlama cihazları, yüksək sıxlıqlı optik və ya maqnit məlumatların saxlanması, maqnit soyutma, spintronikaya əsaslanan tətbiqlər üçün elektrod materialları kimi istifadə edilə bilər.

NTE xalkogenidlərinin malik olduğu fiziki xassələrin müxtəlifliyi lokallaşmış *4f*- elektronlarının lokallaşmamış *spd*- elektronları ilə kompleks qarşılıqlı təsiri ilə bağlıdır. Tərkibindəki atomlardan asılı olaraq bu birləşmələr yarımkeçirici, yarımmetal və fermion xassələrə malikdir, həmçinin temperatura, təzyiqə və aşqarlanmaya yüksək həssaslıq nümayiş etdirir [201, s.1887-1894].

[39, s.5-15]-də çoxsaylı işlərin araşdırılması nəticəsində oksigensiz NTE birləşmələrinin I - VII qrupların elementləri ilə qarşılıqlı təsirinin mahiyyəti ümumiləşdirilmişdir. Müəlliflər NTE binar xalkogenidlərinin müxtəlif xassələrə ferromaqnit, ferroelektrik, superkeçirici, yarımkəçirici xassələrə malik olduğunu göstərmişdilər. Bu, isə onları müxtəlif texnoloji sahələrdə istifadə etməyə imkan verir. Kitabda bu birləşmələrin sintez üsulları, sistemlərin hal diaqramları ətraflı müzakirə olunmuşdur və alınan birləşmələrin kristal-kimyəvi məlumatları və fiziki-kimyəvi xassələri şərh olunmuşdur.

Polixalkogenogenlər mono- və seskvixalkogenidlərdən daha az termiki davamlı maddələrdir [39, s.5-15]. Bu birləşmələr inkonqruent əriyirlər. NTE polixalkogenidləri sırasında  $\text{Ln}_4\text{X}_7$ ,  $\text{LnX}_2$ ,  $\text{Ln}_3\text{X}_7$ ,  $\text{Ln}_2\text{X}_5$   $\text{LnX}_3$  birləşmələri üçün yüngüldən ağır NTE-lərə keçəndə ərimə temperaturunun azalır. Polixalkogenidlər arasında yarımkəçirici ( $\text{Ln}_4\text{X}_7$  və  $\text{LnX}_2$ ) və yarımkəçiricilər ( $\text{Ln}_2\text{X}_5$  və  $\text{LnX}_3$ ) mövcuddur.

#### *Termodinamik xassələri*

Bir sıra işlərdə [16, s.160-163; 22, s.340-344; 36, s.454-456; 44, s.11-13; 106, s.388-390; 107, s.122-127; 137, s.927-930; 141, s.313-315; 142, s.19-20; 143, s.453-458; 144, s.421-424; 180, s.26-28; 181, s.267, 326-327, 412-413; 457, 612-613; 182, s.530-534; 183, s.13-20; 215, s.720; 229, s. 1772-1775; 230, s.880; 239, s. 13, 36] lantanoid telluridlərinin termodinamik funksiyaları elektrikhərəkət qüvvəsi (EHQ) və kalorimetriya üsulları ilə təyin edilmiş, həmçinin müxtəli təqribi hesablama üsulları ilə qiymətləndirilmişdir. Samarium və terbiyum telluridləri üçün nəticələr Cədvəl 1.2.2-də verilir.

Vasilyev V.P. və əməkdaşları [22, s.340-344; 44, s.11-13] EHQ metodundan istifadə edərək  $\text{Ln}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  tərkibli NTE telluridlərinin əmələ gəlmə termodinamik funksiyalarını hesablamışlar. Alınmış nəticələr EHQ və kalorimetriya üsulları ilə tetrad effektinin kombinasiyasının lantanoid birləşmələrinin termodinamik funksiyalarının təyini effektiv vasitə olduğunu göstərir.

[180, s.26-28] işin müəllifi [215, s.720; 229] işində verilən kalorimetrik

məlumatlardan istifadə etməklə EHQ üsulu ilə ErTe birləşməsinin termodinamik xassələrini tədqiq etmiş, birləşmənin standart Gibbs sərbəst əmələ gəlmə enerjisini və entalpiyasını, həmçinin standart entropiyasını hesablamışdır.

### Cədvəl 1.2.2

#### Lantanoid telluridlərini termodinamik xassələri

Birləşmə	$-\Delta G_{298}^0$	$-\Delta H_{298}^0$ ,	$S_{298}^0$ , C·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	Mənbə
	C·mol <sup>-1</sup>			
SmTe	-	284,7±4,0	163±21	[239, s.13]
Sm <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	-	795±125	266±21	[239, s.36]
TbTe <sub>3</sub>	385,1±0,3	386,6±1,4	194,9±4,8	[143, s.457]
TbTe <sub>2</sub>	380,8±0,4	382,9±1,5	165,6±4,6	[143, s.457]
TbTe	336,1±0,3	340,0±1,3	109,9±3,9	[143, s.457]
	-	314±63	97±21	[239, s.13]
Tb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	751, ±0,7	756,5±3,0	277,0±9,3	[143, s.457]
	-	795±125	264±21	[239, s.36]

[141, s.313-315] işində [180, s.26-28] işindən bir qədər fərqli nəticələr alınmışdır. [141, s.313-315] işin müəllifləri bu onunla əlaqələndirirlər ki, [180, s.26-28] müəllifi ErTe üçün integral termodinamik funksiyaları hesablamaq üçün Er<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> birləşməsi üçün kalorimetrik verilənlərindən [22, s.340-344] istifadə etmiş, bu isə bir qədər fərqlidir.

Ho–Te, Eu–Te və Te–Yb binar sistemlərin faza diaqramları [106, s.388-390; 107, s.122-127]-da kombinə edilmiş CALPHAD və ab-initio yanaşmasından istifadə etməklə öyrənilmişdir. Müxtəlif termodinamiki modellər üçün qarşılıqlı tənzimlənmiş termodinamik parametrlər toplusu alınmış və hər bir fazanın əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi hesablanmışlar. Hər üç sistemin hesablanmış nonvariant reaksiyaları, intermetallik birləşmələrin ərimə temperaturları, termodinamik xassələri, likvidus ayrılırları ədəbiyyat məlumatları ilə uyğunluğu qənaətbəxşdir [78, s.2051].

Poddig H. və əməkdaşları [201, s.1887-1994] Gd-Te sisteminin faza diaqramını simulyasiya etməklə GdTe, Gd<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Gd<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Gd<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, GdTe<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> və GdTe<sub>3</sub> birləşmələri üçün optimallaşdırılmış termodinamik məlumatları təqdim etmişlər. Gd-

Te faza diaqramını tədqiq etməklə analogi nadir torpaq metal-tellur sistemləri üçün sintez şəraitləri haqqında təkliflər vermişlər. Həmçinin, işdə  $GdTe_{1.8}$  və  $TbTe_{1.8}$  strukturları yenidən tədqiq edilmiş və indiyədək məlum olmayan  $DyTe_{1.8}$  birləşməsi aşkar edilmişdir. Elektrik keçiriciliyi və Sıxlığın funksional nəzəriyyəsi əsasında  $GdTe_{1.8}$  birləşməsinin yarımkəçirici xassəsi müəyyən edilmiş və qadağan olunmuş zonanın müvafiq olaraq 0,19 eV və 0,17 eV olması göstərilmişdir.

[182, s.530-534; 183, s.13-20] ] işlərində neodimium monotelluridin elektron və termodinamik xassələri 0-20 GPa təzyiq aralığında və geniş temperatur diapazonda (0-2000 K) ilkin prinsiplər əsasında öyrənilmişdir. Müəlliflər NdTe birləşməsinin səs sürətini, ərimə nöqtəsini və Debay temperaturunu hesablamışlar. NdTe birləşməsinin hesablanmış kristal qəfəs sabitinin qiymətinin 6,367 Å olması göstərilmiş və nəticənin ədəbiyyat məlumatlarına yaxşı uyğun gəlməsi müəyyən edilmişdir [182, s.530-534]. Ümumiləşdirilmiş gradient yaxınlaşması hesablamaları aparmaqla NdTe<sub>2</sub> və TlNdTe<sub>2</sub> birləşmələrinin struktur, elastik və elektron xassələrini əldə edilmişdir. Bu işdə, həmçinin ikinci dərəcəli elastik sabitlər, Zener anizotropiya faktoru, Puasson nisbəti, Young modulu, izotrop kəsmə modulu, B/G nisbətləri və Kleinman parametri hesablanmışdır. Elektron zona quruluşları halların ümumi və nisbi sıxlığı, yüklərin paylanması və elektron yerləşmə funksiyasından istifadə etməklə tədqiq edilmişdir [183, s.13-20] .

#### *Termoelektrik xassələri*

Son onilliklər ərzində lanthanoid telluridləri potensial termoelektrik materiallar kimi tədqiq edilmişdir [88, s.699-705; 108, s.40989-40992; 177, s.153102-153104; 178, s.125206-125207; 195, s.148-151; 220, s.374-380; 222, s.103].

[222, s.103] məqaləsinin müəllifləri qeyd etmişlər ki,  $Gd_2Te_3$  birləşməsi özünü cırlaşmış yarımkəçirici kimi göstərir, çünki 1373 K-də qızdırıldıqdan sonra nümunədə müqavimətin azalmasına səbəb olan metallik GdTe fazasının miqdarı artır. Beləliklə,  $Gd_2Te_3$   $6 \cdot 10^{-6} \text{ Vt} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$  güc faktoruna malik olsa da, yüksək temperaturlarda parçalanır. Bu xassə onu yüksək temperaturda termoelektrik tətbiqlər üçün əlverişsiz edir.

LaTe birləşməsinin tədqiqi [178, s.125206-125207] göstərdi ki, onu

termoelektrik materialı olması üçün optimal tərkib  $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ -dür, burada  $x$ - formul vahidinə düşən lantan boşluqlarının sayıdır və  $0 < x < 1/3$ -ə bərabərdir. Elektronların qatılığı lantanın boşluqlarının qatılığı ilə əlaqədardır və  $x = 1/3$  olduqda, stexiometrik tərkibi  $\text{La}_2\text{Te}_3$  kimi yazmaq olar. Müəlliflərin fikrincə, buna görə də, ən yaxşı termoelektrik effektivliyinə nail olmaq üçün La-Te nisbətinə ciddi nəzarət etmək vacibdir.

1275 K temperaturunda  $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$  fazasını termoelektrik effektivliyi  $ZT = 1,1$ -ə bərabərdir [88, s.699-705],  $\text{Pr}_{2.74}\text{Te}_4$  isə 1200 K-də  $ZT = 1.7$  [177, s.153102-153104] nümayiş etdirir. [88, s.699-705] müəllifləri onu  $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$  üçün yüksək  $ZT$ -ni Fermi səviyyəsinə yaxın olan səviyyələrinin böyük sıxlığı ilə izah etmişlər.  $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$  ilə müqayisədə  $\text{Pr}_{2.74}\text{Te}_4$  üçün termoelektrik effektivliyinin 50% artması effektiv kütlənin artması və aşağı istilik keçiriciliyiə əlaqələndirilir [177, s.153102-153104].  $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ -ni itterbium atomları ilə aşqarlamaqla [195, s.148-151] 1200 K temperaturunda onun termoelektrik effektivliyi  $ZT = 1,2$  qədər artırılmışdır.

### *Optik, elektron və maqnit xassələri*

NTE telluridlərinin bir sıra funksional xassələrinin (maqnit, elektron və optik) tədqiqi ötən əsrin sonlarında başlamış və bu günə qədər davam edir [98, s.204; 109, s.152403-152404; 113, s. 065019-065021; 155, s.150-162; 185, s.285802-285804; 198, s.036002-036003; 201, s.1887-1893; 202, s.352-353; 209, s.1850249(2)-1850249(8); 210, s.2-10; 211, s.5872-5875; 219, s.658-662; 228, s.095702-095704; 242, s.305802-305804]. Onlardan bəzilərini qısa şərh edək.

Avropium xalkogenidləri ( $\text{EuX}$ ,  $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) Heisenberg maqnit yarımkəçiricilərinin prototipləri sinfinə aid olub, optika, maqnetizm və maqnit-optikada nano səviyyədə maraqlı xassələr nümayiş etdirirlər. Bu fazlar optik və maqnit sensorlarında, spintronikada və s. sahələrdə geniş tətbiq potensialına malikdirlər [109, , s.152403-152404; 228, s.095702-095704].  $\text{EuX}$  nanokristalları kristalın ölçüsündən və formasından asılı olan böyük doyma maqnitləşməsi, güclü maqnit-optik effekt (Faraday fırlanması) və böyük maqnit müqaviməti kimi mükəmməl funksional xassələrə malikdir.

Bir sıra işlərdə [113, s. 065019-065021; 155, s.150-162; 198, s.036002-036003; 209, s.1850249(2)-1850249(8); 210, s.2-10; 219, s.658-662; 228, s.095702-095704; 242, s.305802-305804] bir sıra  $R\text{Te}_3$  ( $R = \text{La-Nd, Sm, Gd-Tm}$ ) tipli bir- və ikiölçülü materiallarda sıxlıq dalğası faza keçidi zamanı xüsusi istilik tutumunu, istilik genişlənməsi və elastik sabitin dəyişməsi tədqiq edilmişdir. Bu keçid həmin materiallarda metal-izolyator keçidləri, yüksək maqnit müqaviməti, qeyri-ənənəvi iftarkeçiricilik, maqnit nizamı, dispersiya və s. kimi unikal fiziki hadisələrə səbəb olur.

[185, s.285802-285804] işinin müəllifləri kimyəvi qazdaşıcı reaksiya üsulu ilə  $\text{Gd}_2\text{Te}_3$  birləşməsinin yüksək keyfiyyətli monokristallarını yetişdirmiş, onların quruluş, maqnit, istilik və elektrik xassələrinin tədqiqi üçün geniş 2 K - 350 K temperatur və 0,05T - 9,0 T maqnit sahəsi diapazonlarında maqnitləşməni ( $M$ ), maqnit həssaslığını ( $\chi$ ), xüsusi istilik tutumunu ( $C_p$ ) və elektrik müqavimətini ( $\rho$ ) ölçmüşlər. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmədə  $T_N=15,28$  K temperaturda (Neyl temperaturu) paramaqnit-antiferromaqnit keçidi baş verir.

### **1.3. Tl-Te sistemində faza tarazlıqları**

Məlumat kitabında [52, s.1299] müxtəlif işlərin nəticələrinə əsaslanmaqla Tl-Te sisteminin faza diaqramının ilkin variantı təqdim edilmişdir. Faza diaqramında göstərilmişdir ki, sistemdə 565 K –də parçalanmaqla əriyən TlTe və 700 K –də konqruent əriyən  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  birləşmələri mövcuddur.

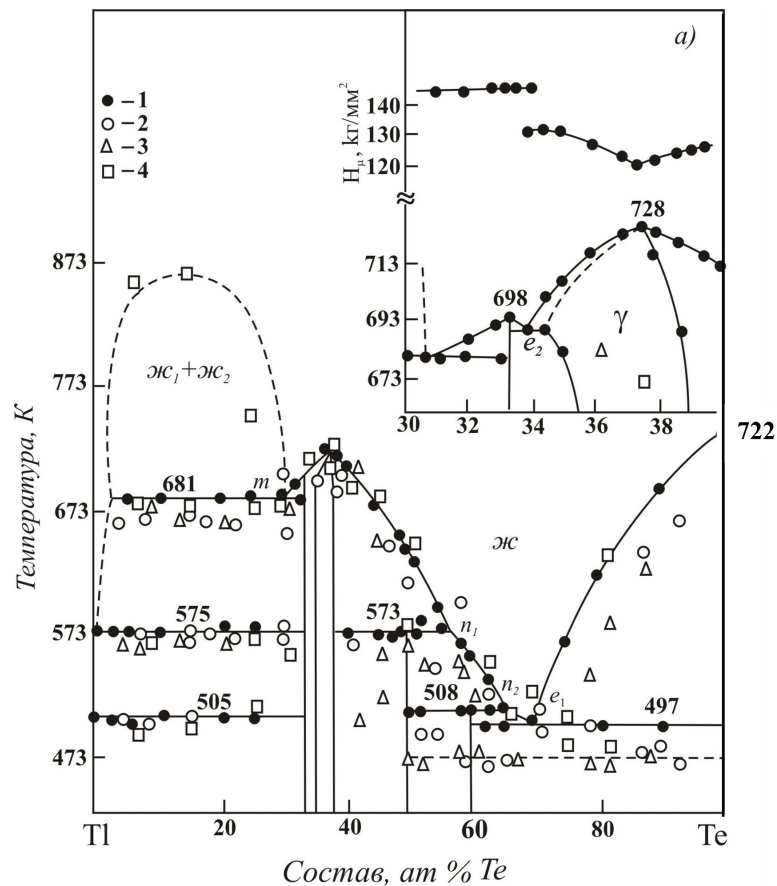
Tl-Te sisteminin faza diaqramın növbəti versiyası [205, s.296-298]-də verilmişdir. Bu diaqrama görə, sistemdə açıq maksimumla əriyən  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  ( $\gamma$ - faza), həmçinin 573 K və 511 K temperaturlarda peritektik reaksiyalar üzrə parçalanmaqla əriyən TlTe və  $\text{Tl}_2\text{Te}_3$  birləşmələri əmələ gəlir. Faza diaqramının bu iki variantında bir sıra işlərdə [3, s.97-98; 23, s.1041-1044] alınmış və rentgenoqrafik üsulla təsdiq olunmuş  $\text{Tl}_2\text{Te}$  birləşməsi əks olunmamışdır.

Daha sonra [8, s.1408-1409] işində Tl-Te sisteminin hal diaqramının üçüncü, dəqiqləşdirilmiş variantı təqdim olunmuşdur. Bu diaqrama görə, sistemdə konqruent



əriyən  $Tl_5Te_3$  (728K) və  $Tl_2Te$  (698K), və həmçinin inkonqruent əriyən  $Tl_2Te_3$  (508 K) və  $TlTe$  (573 K) birləşmələri alınır.  $Tl_5Te_3$  birləşməsi dəyişən tərkibli fazadır, onun homogenlik sahəsi 34.5-38.5 %Te qatılıq intervalını əhatə edir. [8, s.1408-1409]-də həmçinin göstərilmişdir ki,  $Tl_2Te$  birləşməsi  $Tl_5Te_3$ -in homogenlik sahəsindən kənarında mövcudur və sabit tərkibə malikdir. RFA nəticələrinin təhlilinə əsasən müəyyən edilmişdir ki,  $Tl_2Te$  birləşməsi  $Tl_5Te_3$  ilə müqayisədə daha aşağı simmetriyada kristallaşır.

Qeyd etmək lazımdır ki, uzun illər  $Tl_2Te$  birləşməsinin mövcud olması şübhə altında olmuşdur. Məsələn, 1991-ci ildə yapon alimi Okamoto H. [192, s.507] qeyd olunan birləşmənin mövcud olduğunu təsdiqləmiş, sonra 1994-cü ildə [190, s.131] inkar edir, daha sonra isə 2001-ci ildə [191, s.501] rentgenoqrafik tədqiqatların [8, s.1408-1409, 206, s.46-52] nəticələrinə əsasən yenidən təsdiq etmişdir.



Şəkil 1.3.1. Tl-Te sisteminin faza diaqramı [8, s.1408-1409].

[87, s.164]-də ovuntu rentgenoqramı əsasında Ritveld metodu vasitəsilə  $Tl_2Te$

birleşməsinin kristal quruluşunun təyin edilməsi bu birləşmənin mövcud olub olmadığını mübahisələrə son qoydu. Göstərilmişdi ki, bu birləşmə tetraqonal quruluşda (F.qr.  $I4/mcm$ ) kristallaşan  $Tl_5Te_3$ -dən tamamilə fərqli qəfəsdə - monoklin singoniyada (F.qr.  $C2/c$ ) kristallaşır (Cədvəl 1.3.1).

Qeyd edilənləri nəzərə alaraq, biz apardığımız tədqiqat işində faza diaqramının [8, s.1408-1409; 191, s.501; 78, s.3344]-də verilmiş variantını əsas götürdük (şəkil 1.3.1). Nonvariant tarazlıqların koordinatları [53] -dən götürülmüşdür: evtektik nöqtələr  $e_1$ -695 K (34 at.% Te);  $e_2$ -491 K (70 at.% Te); peritektik nöqtələr  $p_1$ -573 K (57 at.% Te);  $p_2$ -508 K (65 at.% Te); monotektik tarazlıq 681 K,  $3 \div 30.5$  at.% Te.

### Tallium telluridlərinin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri

#### Kristalloqrafik xassələri

$TlTe$  birləşməsi 16 formul vahidindən ibarət həcməmərkəzləşmiş tetraqonal quruluşda kristallaşır [236, s.194-202]. Stöwe K. [221, s.124-130] bu birləşmənin aşağı temperaturlu modifikasiyasının (F.gr.  $I4/mcm$ ) mövcudluğunu göstərmiş və qəfəs parametrlərini təyin etmişdir (Cədvəl 1.3.1). 157 K temperaturda bu modifikasiya F.gr.-  $P4_2/nmc$  -yə keçir.

#### Cədvəl 1.3.1

#### Tallium telluridlərinin kristalloqrafik xassələri

Birləşmə	Singoniya, F.qr.	Qəfəs parametrləri, Å	Mənbə
$Tl_2Te$	Monoklin, $C_2/C$	$a = 15,662$ , $b = 8,987$ , $c = 31,196$ , $\beta = 100,761^\circ$ , $z = 44$	[87, s.164]
$Tl_5Te_3$	Tetraqonal, $I4/mcm$	$a = 8,92$ , $c = 12,63$ , $z = 4$	[175, s.595]
$TlTe$	Tetraqonal, $I4/mcm$	$a = 12,950$ , $c = 6,175$ , $z = 16$	[236, s.194-202; 237, s.586-588]
	"--"	$a = 12,953$ , $c = 6,173$ , $z = 16$	[221, s.124-130]
	Tetraqonal, $P4_2/nmc$	$a = 18,229$ , $c = 6,157$ , $z = 32$	[221, s.124-130]
$Tl_2Te_3$	Monoklin, $Cc$	$a = 13,5$ , $b = 6,5$ , $c = 7,9$ , $\beta = 73^\circ$	[92, s.2161]
	"--"	$a = 17,413$ , $b = 6,552$ , $c = 7,910$ , $\beta = 133,6^\circ$ , $z = 4$	[175, s.595]

$Tl_2Te_3$  birləşməsi monoklinik singoniyada kristallaşır [64, s.282-284; 92, s.2161; 175, s.595; 194, s.372-374]. Panich A.M. [194, s.372-374] və Doert Th. [92, s.2161]

atomların qarşılıqlı yerləşməsi və atomlararası məsafələri müəyyənləşdirmək üçün bu birləşmənin elektron quruluşunu nüvə maqnit rezonansı metodu ilə tədqiq etmişlər (cədvəl 1.3.1). [64, s.282-284] müəllifləri Bricmen metodu ilə bu birləşmənin monokristallarını yetişdirmiş və alınan kristalları rentgenoqrafiya və skanedici mikroskopiya metodları ilə xarakterizə etmişlər.

$Tl_5Te_3$  birləşməsinin kristal quruluşu bir sıra alimlərin tədqiqat işlərində öyrənilmişdir. Bu işlərin nəticələri [80, s.210-214]-də ümumiləşdirilmiş və dəqiqləşdirilmişdir.  $Tl_5Te_3$  birləşməsinin  $Cr_5B_3$  tipli (F.qr.14/*mcm*) tetraqonal quruluşda kristallaşması müəyyən edilmişdir. Elementar qəfəsə 4 formul vahidi düşür:  $z=4$ . Tellur oktaedrləri kristal qəfəsin əsas struktur elementləridir (şəkil 1.3.2). Bu oktaedrlərdə tellur atomları fərqli mövqələrdədir: onların bir neçəsi (Te1) oktaedrlərin *c* oxu boyunca təpə nöqtələrində, digər hissəsi (Te2) qalan mövqələrdə yerləşir. Kristal qəfəsindəki tallium atomları da 2 kristalloqrafik mövqeyə malikdirlər: onların bir hissəsi - Tl (2) tellur oktaedrlərin mərkəzlərində yerləşir, qalanları isə Tl (1) – oktaedrlərarası boşluqları tutur. Qeyd edilənləri nəzərə alsaq, birləşmənin kristalloqrafik formulunu  $Tl_{16}Tl_4Te_8Te_4$  şəklində yazmaq olar. Elektroneytrallıq şərti nəzərə alaraq, göstərmək olar ki, Tl(2) mövqələrində  $Tl^+$  və  $Tl^{3+}$  kationları növbə ilə paylaşılırlar, Tl(1) mövqələrində isə  $Tl^+$  kationları yerləşir. Beləliklə, elementar qəfəsin tərkibi  $Tl_{16}[(Tl_{0,5}^{1+}B_{0,5}^{3+})Te_3]_4$  şəkilində göstərilə bilər.

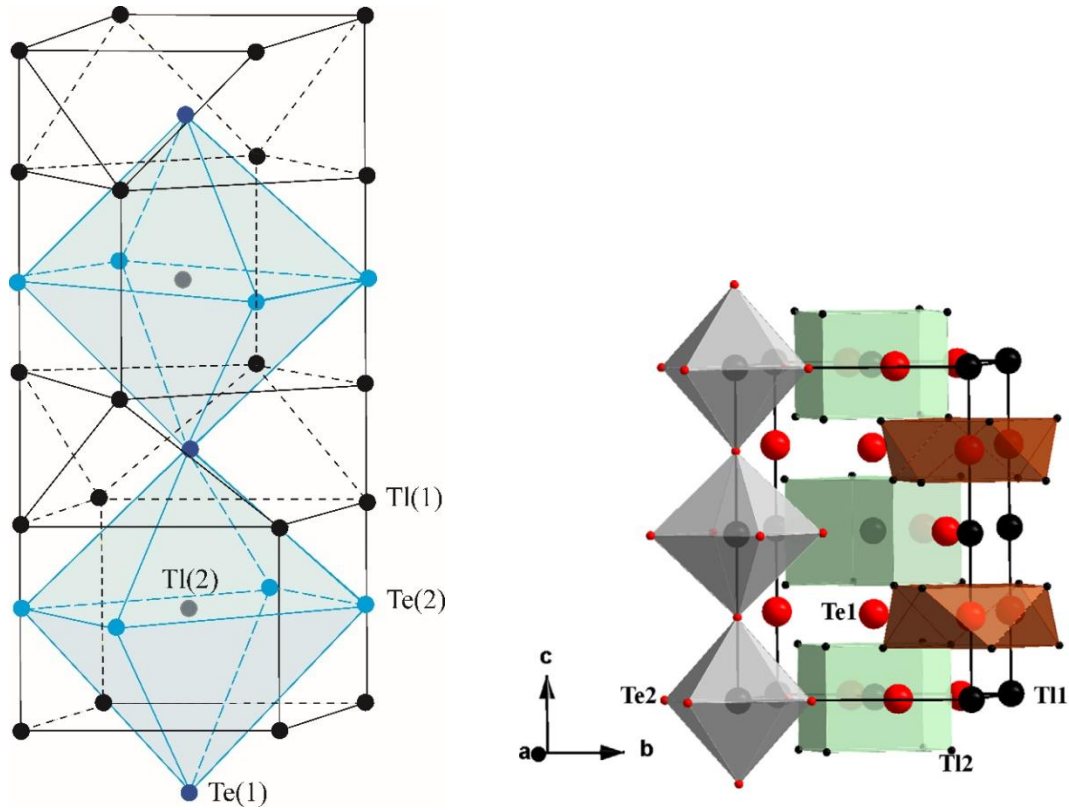
Tellur oktaedrləri təpələri ilə birləşərək  $Tl_4Te_{12}$  və ya  $(TlTe_3)_4$  karkasları əmələ gətirir (şəkil 1.3.2, a). Oktaedrlərin ətrafında tallium prizmaları, oktaedrlərin uclarında olan anionların ətrafında isə *c* müstəvi boyunca birləşdirən tallium antiprizmaları formalaşır. Prizmalar və antiprizmalar *c* oxu boyunca növbələşirlər (şəkil 1.3.2, b).

$Tl_5Te_3$  birləşməsinin kristal qəfəsinin araşdırılması göstərir ki, müxtəlif tip əvəzolunmalar aparmaqla onun üçkomponentli quruluş analoqlarını almaq mümkündür:

a) Tellur oktaedrlərdəki bütün Tl atomlarının radiusu yaxın olan  $A^{2+}$  ionları ilə əvəz olunması. Bu halda tellur oktaedrləri daxilində kationların ümumi yükü  $(3+1=2+2)$  dəyişmir və elektroneytrallıq təmin olunur. Bu tip əvəzləmələr  $Tl_4AX_3$  tipli analoqların ( $Tl_4SnTe_3$ ,  $Tl_4PbTe_3$ ,  $Tl_4MoTe_3$ ,  $Tl_4LnTe_3$  və s.) əmələ gəlməsinə

gətirib çıxarır [81, s.97; 82, s.75; 83, s.1158; 122, s.462-464; 125, s.493-494].

b) oktaedrlər daxilindəki  $Tl^{3+}$  ionları yaxın ölçülərə malik başqa  $B^{3+}$  ionları ilə əvəz olunur. Belə əvəzləmələr nəticəsində  $Tl_9BX_6$  tipli struktur analogları əmələ gəlir:  $Tl_9SbTe_6$ ,  $Tl_9BiTe_6$ ,  $Tl_9BiSe_6$ ,  $Tl_9LnTe_6$  və s. [70, s.7-9; 71, s.123-124; 72, s.172-173; 73, s. 863-865; 74, s.390-391; 75, s.127-132; 91, s.95; 110, s.38-40; 123, s.936-938; 145, s.2113; 148, s.910; 212, s.1663-1665; 225, s.8792-8764; 235, s.281].



**Şəkil 1.3.2.  $Tl_5Te_3$  birləşməsinin kristal qəfəsi. Əsas quruluş elementi (a),  $b,c$  müstəvisinə proyeksiyası (b) [136, s.1706].**

$Tl_5Te_3$  birləşməsinin və onun bəzi üçlü quruluş analoglarının kristalloqrafik parametrləri bir sıra alimlərin tədqiqat işlərində ətraflı öyrənilmişdir. Bu işlərdə əldə olunan nəticələr aşağıdakı şəkildə ümumiləşdirilmişdir:  $Tl_5Te_3$  – fəza qrupu  $I4/mcm$ ,  $a=8.930$ ,  $c=12.598$ ,  $z=4$  [80, s.210-214];  $Tl_4PbTe_3$  – fəza qrupu  $I4/mcm$ ,  $a=8.841$ ,  $c=13.056$ ,  $z=4$  [83, s.1158];  $Tl_4SmTe_3$  –  $a=8.8752(6)$ ,  $c=13.0784(11)$ ,  $z=4$  [122, s.462-464];  $Tl_9SbTe_6$  – fəza qrupu  $I4/m$ ,  $a=8.828$ ,  $c=13.001$ ,  $z=2$  [235, s.281];  $Tl_9BiTe_6$  – fəza qrupu  $I4/mcm$ ,  $a=8.855$ ,  $c=13.048$ ,  $z=2$  [91, s.95];  $Tl_9SmTe_6$  – fəza qrupu  $I4/mcm$ ,  $a=8.871(4)$ ,  $c=13.002(6)$ ,  $z=2$  [110, s.38-40];  $Tl_9TbTe_6$  – fəza qrupu

$I4/mcm$ ,  $a=8.860(3)$ ,  $c=12.993(5)$ ,  $z=2$  [75, s.127-132];  $Tl_4SnTe_3$  – [83, s.1158];  $Tl_4CuTe_3$  – [81, s.97];  $Tl_4MoTe_3$  – [82, s.75];  $Tl_4NdTe_3$  – [123, s.936-938];  $Tl_4GdTe_3$  – [125, s.493-494];  $Tl_4TbTe_3$  – [122, s.462-464];  $Tl_4DyTe_3$  – [125, s.493-494];  $Tl_4ErTe_3$  – [122, s.462-464];  $Tl_4TmTe_3$  – [122, s.462-464];  $Tl_8GeTe_5$  – [162, s.1729];  $Tl_9InTe_6$  – [72, s.172-173];  $Tl_9AuTe_6$  – [72, s.172-173];  $Tl_9LaTe_6$  – [74, s.390-391] [110, s.38-40];  $Tl_9CeTe_6$  – [110, s.38-40] [71, s.123-124];  $Tl_9PrTe_6$  – [110, s.38-40] [74, s.390-391];  $Tl_9NdTe_6$  – [110, s.38-40] [74, s.390-391];  $Tl_9GdTe_6$  – [212, s.1663-1665] [145, s.2113];  $Tl_9DyTe_6$  – [121, s.560];  $Tl_9HoTe_6$  – [110, s.38-40];  $Tl_9ErTe_6$  – [110, s.38-40] [148, s.910];  $Tl_9TmTe_6$  – [70, s.7-9] [134, s.1059].

#### *Termoelektrik xassələri*

Tallium telluridlərinin termoelektrik xassələri geniş temperatur intervalında bir sıra işlərdə öyrənilmişdir [43, s. 162-166; 48, s.1203-1205; 85, s. 815; 99, s.316-318; 100, s.517-520; 101, s.323-327; 153, s.986-987; 176, s.1583-1584; 186, s.156-164; 225, s.8762-8764]. [176, s.1583-1584] müəllifləri qeyd etmişlər ki, tallium telluridləri arasında nisbətən yüksək termoelektrik effektivliyi  $Tl_2Te$  birləşməsi nümayiş etdirir (586 K-da 0,2). [225, s.8762-8764]-də bu birləşmələrdə rabitənin mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün müəlliflər sıxlıq funksional nəzəriyyəsinə əsasən quruluş elektron sıxlığını hesablamış və göstərmişlər ki,  $Tl_5Te_3$  birləşməsinin üçlü kationəvəzləməli quruluş analoqları onunla müqayisədə daha yaxşı termoelektrik parametrləri göstərməlidir (daha ətraflı bax 1.4. paraqrafı).

#### *Termodinamik xassələri*

Tallium telluridlərinin termodinamik xassələri ətraflı öyrənilmişdir [11, s.121; 18, s.141; 23, s.1041-1044; 226, s.1368-1373; 231, s.486-503]. Vasilyev və başqaları [23, 226, 231] bu məqsədlə EHQ üsulundan istifadə etmişlər. Qliserin əsaslı elektrolitdən istifadə etməklə onlar yüksək dəqiqliyə malik təkrarlanan nəticələr almışlar (cədvəl 1.3.2). Bu nəticələr sonrakı bir sıra işlərdə  $Tl$ - $M$ - $Te$  sistemlərinin EHQ üsulu ilə tədqiqi zamanı təsdiq edilmişdir [11, s.121; 15, 18] və müvafiq məlumat kitablarında da tövsiyyə olunurlar [56, 77, s.1571].

#### **Cədvəl 1.3.2**

#### **Tallium telluridlərinin bəzi termodinamik funksiyaları [23, s.1041-1044]**

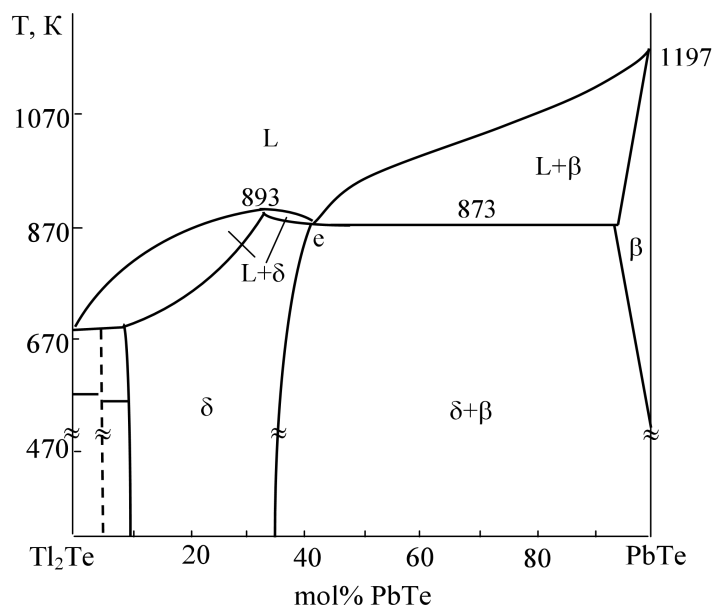
Birləşmə	$-\Delta_f G^0(298K)$	$-\Delta_f H^0(298K)$	$S^0(298K),$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Tl <sub>2</sub> Te	79,21±1,6	80,52±1,0	173±2,5
Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub>	213,59±1,7	216±2,0	458,6±1,06,7
TlTe	44,51±0,4	43,91±0,5	115,9±1,6
Tl <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	90,82±0,8	90,01±1,0	279,72±33

#### 1.4. Tl-Pb-Te, Tl-Sb-Te və Tl-Bi-Te sistemlərində faza tarazlıqları

Bu üçlü sistemlərin Tl<sub>2</sub>Te- PbTe, Tl<sub>2</sub>Te- Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> və Tl<sub>2</sub>Te-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> kəsikləri dissertasiya işinin tədqiqat obyektı olan mürəkkəb sistemlərin tərkib hissəsidir. Ona görə də aşağıda həmin sistemlərdə xüsusən onların qeyd edilən kəsikləri üzrə faza tarazlıqları üzrə ədəbiyyat məlumatları verilir.

**Tl-Pb-Te sistemi** ətraflı tədqiq edilmişdir [20, s.1598; 31, s.51; 32, s.1293]. Göstərilmişdir ki, Tl<sub>2</sub>Te-PbTe kəsiyi üzrə əmələ gələn Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub> birləşməsi 867 K-də konqruent əriyir və homogenlik sahəsi genişdir (12-35 mol% PbTe) [31, s.51; 32, s.1293] (şəkil 1.3.1). Tl-Pb-Te sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası [20, s.1598] işində qurulmuşdur. [32, s.1293]-də bu birləşmənin Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> birləşməsi ilə eyni kristal qəfəs quruluşuna malik olması və onunla fasiləsiz bərk məhlul sıraları əmələ gətirdiyi müəyyən edilmişdir.

[83, s.1157-1158] işində Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub> birləşməsinin kristal quruluşu öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub> birləşməsi *I4/mcm* fəza qrupunda tetraqonal qəfəsdə kristallaşır və  $a=4,25$ ;  $c=29,6$ ;  $z=3$  kristal qəfəs parametrlərinə malikdir. Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub> birləşməsinin Elektrik Hərəkət Qüvvəsi metodu ilə müəyyən olunmuş standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları, həmçinin standart entropiyası [11, s. 228] işində verilmişdir:  $-\Delta\bar{G}_{298}=238.7\pm 4.2$ ;  $-\Delta\bar{H}_{298} = 232.8\pm 8.2$ ;  $\Delta\bar{S}_{298} = 476\pm 24$ .

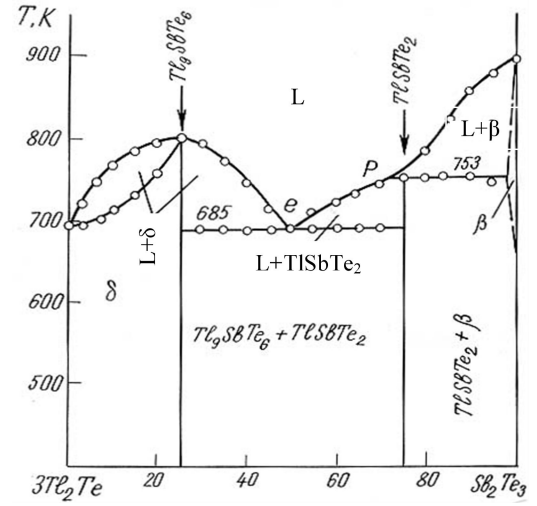
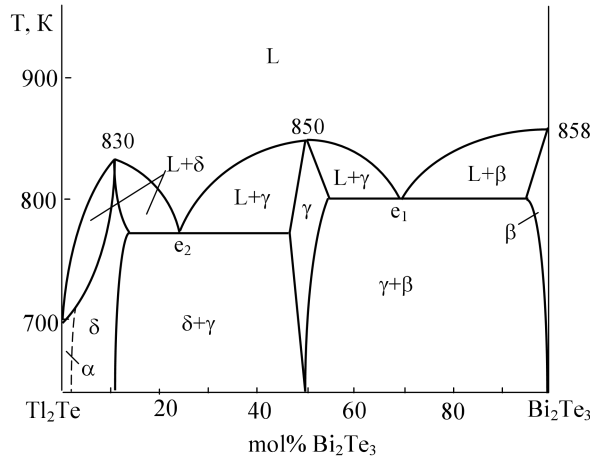


**Şəkil 1.4.1. Tl<sub>2</sub>Te-PbTe sisteminin hal diaqramı [31, s.51].**

**Tl-Sb-Te üçlü sisteminin** bütün tərkib sahələrində faza tarazlıqları tədqiq edilmişdir [13, s.1052-1057; 79, s.1204-1218]. Tl<sub>2</sub>Te-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> kvazibinar kəsiyində distektik reaksiya üzrə əmələ gələn (798 K) Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub> və peritektik reaksiya üzrə (753K) parçalanmaqla əriyən TlSbTe<sub>2</sub> birləşmələri mövcuddur (şəkil 1.4.2). Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub> birləşməsi Tl<sub>2</sub>Te ilə məhdud, Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> ilə qeyri-məhdud bərk məhlul əmələ gətirir.

Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub> birləşməsinin *I4/mcm* fəza qrupunda tetraqonal qəfəsdə, TlSbTe<sub>2</sub> birləşməsinin isə, *R $\bar{3}$ m* fəza qrupunda romboedrik qəfəsdə kristallaşması müvafiq olaraq [90, s.96; 235, s.281] və [115, s.328] işlərində öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub> birləşməsi  $a=8.828$ ;  $c=13.001$  və TlSbTe<sub>2</sub> birləşməsi  $a=4.425$ ;  $c=23.30$ ;  $z=3$  kristal qəfəs parametrlərinə sahibdir.

**Tl-Bi-Te sistemi** [11, s.229-232; 103, s.61-64; 203, s.102-109] işlərində öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sistemin Tl<sub>2</sub>Te-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> kəsiyi üzrə Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> və TlBiTe<sub>2</sub> birləşmələri əmələ gəlir. Əmələ gələn birləşmələr müvafiq olaraq 833 K və 848 K-də konqruent əriyir. [11, s.229-232; 203, s.102-109] işlərində Tl<sub>2</sub>Te-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te qatılıq sahəsində T-x-y faza diaqramının bir sıra politermik kəsikləri, 300 K-də izotermik kəsiyi və likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. Göstərilmişdir ki, sistemdə Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> və TlBiTe<sub>2</sub> birləşmələri əsasında geniş bərk məhlul sahələri mövcuddur, Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> birləşməsi Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> birləşməsilə fasiləsiz bərk məhlul sahələri əmələ gətirir.



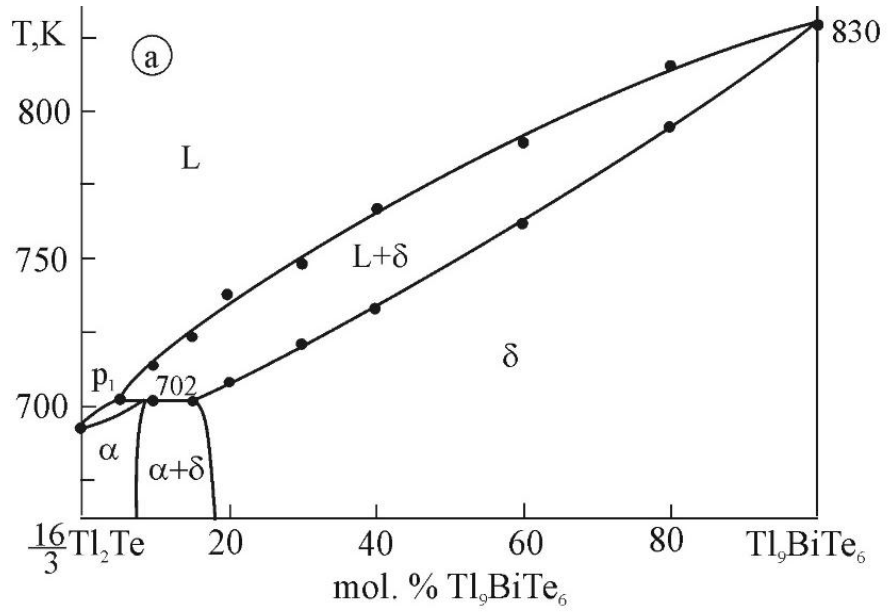
**Şəkil 1.4.2.  $Tl_2Te-Bi_2Te_3$  və  $Tl_2Te-Sb_2Te_3$  sistemlərinin hal diaqramları [11, s. 220, 231].**

$Tl_9BiTe_6$  və  $TlBiTe_2$  birləşmələrinin kristalloqrafik parametrləri müvafiq olaraq [91, s.95] və [115, s.328] işlərində öyrənilmiş və  $Tl_9BiTe_6$  birləşməsinin  $I4/mcm$  fəza qrupunda tetraqonal qəfəsdə,  $TlBiTe_2$  birləşməsinin isə  $R\bar{3}m$  fəza qrupunda heksaqonal qəfəsdə kristallaşması müəyyən edilmişdir.  $Tl_9SbTe_6$  birləşməsi  $a=8.855$ ;  $c=13.048$  və  $TlSbTe_2$  birləşməsi  $a=4.526$ ;  $c=23.12$ ;  $z=3$  kristal qəfəs parametrlərinə sahibdir.

[103, s.61-64] işində alınan nəticələrə görə  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$  sistemi quruluşca  $Tl_5Te_3$  birləşməsi ilə eyni olan qeyri-məhdud bərk məhlulların əmələgəlməsi ilə xarakterizə olunur. [11, s.229-232]-ə görə isə baxılan sistemdə  $Tl_2Te$ -a yaxın sahədə bərk məhlullarda morfotrop faza keçidi baş verir.  $Tl_9BiTe_6$  və  $Tl_2Te$  birləşmələrinin kəskin fərqli kristal quruluşlara malik olmalarını nəzərə alsaq, bu o qədər də inandırıcı görünür. Bu məsələni aydınlaşdırmaq üçün  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$  sistemi [148, s.909-912] differensial termiki analiz və rentgen faza analizi üsulları ilə yenidən tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, o, peritektik tipli faza diaqramına malikdir (şəkil 1.4.3).

$Tl_9BiTe_6-Tl_4PbTe_3$  sistemi [69, s.70-71] işində DTA, RFA və EHQ metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, bu sistem komponentlərin bərk və maye halda qeyri-məhdud qarşılıqlı həll olması ilə xarakterizə olunur. Bərk məhlullar  $Tl_5Te_3$  tipli tetraqonal strukturda kristallaşır (F. qr.  $I4/mcm$ ).





**Şəkil 1.4.3.  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$  sisteminin faza diaqramı [148, s. 909-912]**

EHQ metodu ilə Tl-Sb,Bi-Te sistemlərinin üçlü birləşmələrinin standart integral termodinamik funksiyaları [11, s. 228; 15, s.677] işlərində öyrənilmişdir. Hər bir birləşmə üçün əldə olunmuş nəticələr belədir:  $TlSbTe_2$  ( $-\Delta\bar{G}_{298}=76.92\pm 2.3$ ;  $-\Delta\bar{H}_{298} = 73.51 \pm 2.2$ ),  $Tl_9SbTe_6$  ( $-\Delta\bar{G}_{298}=421.31\pm 4.9$ ;  $-\Delta\bar{H}_{298} = 232.83\pm 8.2$ ),  $TlBiTe_2$  ( $-\Delta\bar{G}_{298}=94.2\pm 1.3$ ;  $-\Delta\bar{H}_{298} = 89.8\pm 2.1$ ;  $\Delta\bar{S}_{298} = 235\pm 10$ ),  $Tl_9BiTe_6$  ( $-\Delta\bar{G}_{298}=444.4\pm 4.3$ ;  $-\Delta\bar{H}_{298} = 434.41\pm 5.7$ ;  $\Delta\bar{S}_{298} = 966\pm 28$ ).

Tallium-stibium (bismut) telluridləri yüksək termoelektrik göstəricilərinə malikdirlər.  $Tl_9BiTe_6$  və  $TlBiTe_2$  birləşmələri aşağımüqavimətli yarımkəçiricilər olub daha yüksək termoelektrik effektivliyə malikdirlər ( $ZT=1,2$  ( $T\approx 500K$  [238, s.4351] və ya  $ZT=0,861$  ( $T=590K$ ) [240, s.276]). Bu, onların yüksək termo- EHQ və aşağı istilik keçiriciliyi hesabına mümkün olur [53, s.7-8].

### **1.5. Nadir torpaq elementlərinin xalkogenidləri əsasında çoxkomponentli sistemlərin fiziki-kimyəvi tədqiqinin müasir vəziyyəti**

Tallium- NTE xalkogenidlərinin tədqiqi ötən əsrin 60-cı illərində başlanmışdır.

[46, s.124-129] monoqrafiyasında mürəkkəb tallium-NTE xalkogenidləri haqqında fizik-kimyəvi analiz nöqtəyi nəzərdən sistemləşdirilmiş məlumat verilmişdir: birləşmələrin və onlar əsasında bərk məhlulların sintez üsulları şərh

edilmiş, faza diaqramları qurulmuş, kristallokimyəvi və müxtəlif fiziki xassələri geniş müzakirə olunmuşdur. Müəlliflər TlSe birləşməsinin kristal quruluşuna əsaslanmaqla  $TlLnX_2$  tipli yeni birləşmələrin əmələ gəlməsinin mümkünlüyünü göstərmişlər. Sonrakı təcrübi tədqiqatlarla bu qənaət təsdiq edilmiş və həmin üçlü birləşmələrin heksaqonal quruluşda (F. qr.  $R3m$ ) kristallaşmasını göstərmişdir. Müəlliflər bu birləşmələrin materialşünaslıq üçün dəyərini nəzərə alaraq onların ətraflı kristalkimyəvi və fiziki-kimyəvi tədqiqinin zəruriliyini qeyd etmişlər.

[47, s.22-36, 50-96.] monoqrafiyasının müəlliflər kollektivi nadir torpaq elementlərindən təşkil olunmuş mürəkkəb xalkogenidlərin, həmçinin nadir torpaq elementləri ilə Dövri Sistemin I-VII yarımqrupları elementlərinin xalkogenidlərini ətraflı xarakterizə etmişlər. Sistemləşdirmə fiziki-kimyəvi analiz nöqtəyi-nəzərindən aparılmışdır: birləşmələrin və ya onlar əsasında bərk məhlulların alınması üsulları, üçlü sistemlərin faza diaqramları, kristalların fiziki və kimyəvi xassələri ətraflı şərh edilmişdir.

Burada həmçinin müəlliflər həmin birləşmələrin birbaşa (ampula üsulu) və dolayı (həcmi qarşılıqlı reaksiyalar, karbon disulfid, hidrogen sulfid və digər mühitlərdə gedən reaksiyalar) sintez üsullarını ətraflı şərh etmişlər [47, s.22-36]. Bir çox birləşmələr onlar üçün kristal quruluşların, polimorf modifikasiyaların və politiplərin ətraflı təsviri verilmişdir. Maddələrin elektrofiziki və maqnit xassələrinə aid məlumatlar da verilmişdir. Xalkolantanatların polikristal və monokristal halında alınma üsulları da nəzərdən keçirilmişdir.

Müəlliflər tərkibində tallium olan sistemlərdə faza tarazlıqlarına aid bir sıra işləri araşdırılmış və  $TlLnTe_2$  tipli birləşmələrin mövcudluğunu göstərmişlər [47, s.50-96]. İşdə həmçinin digər yeni mürəkkəb birləşmələrin proqnozlaşdırılmasına böyük diqqət yetirilmişdir [47, s.5-17].

Duczmal M. [93, s.9-59] monoqrafiyasında  $TlLnX_2$  ( $Ln =$  lantanid,  $X = S, Se, Te$ ) tipli birləşmələrinin böyük qrupu haqqında məlumat verilir. Müəllif tallium xalkogenidlərinin yüksək temperaturlarda uçucu olmasını nəzərə alaraq unikal sintez üsulları işləyib hazırlamışdır. Müəyyən edilmişdir ki,  $TlCeSe_2$  və  $TlCeTe_2$  birləşmələri tetraqonal quruluşda kristallaşır, tərkibində neodim və daha ağır

lantanoidlər saxlayan birləşmələr isə  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> tipli romboedrik quruluşa malikdirlər.

Dissertasiyanın tədqiqat obyektı olan TlLnX<sub>2</sub> tipli bəzi birləşmələrin kristalloqrafik göstəriciləri Cədvəl 1.5.1-də verilir.

**Cədvəl 1.5.1**

**TlLnX<sub>2</sub> tipli birləşmələrin kristalloqrafik göstəriciləri [93, s.9-59]**

Birləşmə	Triqonal qəfəsin parametrləri, F.qr. <i>R3m</i> , nm
TlGdTe <sub>2</sub>	$a=4.424, c=24.25$
TlTbTe <sub>2</sub>	$a=4.416, c=24.27$
TlDyTe <sub>2</sub>	$a=4.40, c=24.25$
TlHoTe <sub>2</sub>	$a=4.401, c=24.30$
TlErTe <sub>2</sub>	$a=4.376, c=24.23$
TlTmTe <sub>2</sub>	$a=4.353, c=24.25$

[102, s.1373-1376] işində sıxlıq funksional nəzəriyyəindən istifadə etməklə tallium-qadolinium dixalkogenidlərinin TlGdX<sub>2</sub> (X = S, Se, Te) spin-polyarlaşmış elektron, maqnit, termodinamik və köçürülmə xassələri tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, hər üç birləşmə geniş zolaqlı yarımkəçiricilərdir. Müəlliflər bu birləşmələrin maqnit və yarımkəçirici xassələrə malik olmasını, bununla yanaşı, yüksək Zeebek əmsalı və termoelektrik göstəricilərinə görə yaxşı termoelektrik materialları hesab edilə bilməsini qeyd etmişlər [102, s.1373-1376; 212, s.1663-1665]. Maqnit, yarımkəçirici və topoloji izolyator xassələrinə malik olmaları bu materialları spintronika və maqnitoelektron cihazlarında, yüksək Zeebek əmsalı və termoelektrik göstəriciləri isə onları enerji generatorları və Peltze soyuducu cihazlarında istifadə üçün perspektivli edir.

[65, s.6-8; 66, s.316-320]-də Tl<sub>2</sub>NdAg<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>NdAg<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, və TlLnAg<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln= Nd, Sm, Gd) dördlü xalkogenidlər sintez edilmiş və onların kristal və elektron quruluşları, bəzi fiziki xassələri tədqiq edilmişdir. Tədqiqatların nəticələrinə görə, Tl<sub>2</sub>NdAg<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> və Tl<sub>2</sub>NdAg<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> ifrataşağı istilik keçiriciliyinə malikdirlər.

[47, s.124-129]-in müəllifləri isə göstərmişlər ki, Tl<sub>2</sub>X-Ln<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (Ln-lantanoidlər, X-S, Se, Te) sistemlərdə trigonal sinqoniyada kristallaşan TlLnX<sub>2</sub> tipli birləşmələr əmələ gəlir. TlLnSe<sub>2</sub> tipli birləşmələrin kristal quruluşu TlSe quruluşuna bənzərdir, burada selen atomları *a* oxu boyunca sonsuz ziqzaq formalı zəncir əmələ gətirir.

Bundan başqa, [47, s.124-129]-in müəllifləri əvvəllər göstərilən [64, s.283-285] məlumatları təsdiq etmiş, bəzi sistemlərin dəqiqləşdirilmiş faza diaqramlarını və kristalloqrafik məlumatlarını təqdim etmişlər.

Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub> tipli birləşmələri ilk dəfə azərbaycanlı müəlliflər tərəfindən aşkar edilmişlər [14, s. 123-124; 17, s.5-9; 123, s.936-937]. Onlar 2008-ci ildə Tl<sub>9</sub>NdTe<sub>6</sub>, Tl<sub>4</sub>NdTe<sub>3</sub>, Tl<sub>6</sub>Nd<sub>4</sub>Te<sub>9</sub>, Tl<sub>4</sub>Nd<sub>6</sub>Te<sub>11</sub>, Tl<sub>2</sub>NdTe<sub>3</sub>, TlNdTe<sub>3</sub> və TlNd<sub>3</sub>Te<sub>6</sub> tərkibli üçlü tallium-NTE telluridləri sintez etmişdilər [123, s.936-937]. DTA nəticələrinə görə, bu birləşmələr peritektik və ya bərkfaza reaksiyaları üzrə əmələ gəlirlər. Toz difraktoqramları indeksləndikdə müəyyən edilmişdir ki, hər iki (Tl<sub>9</sub>NdTe<sub>6</sub> və Tl<sub>4</sub>NdTe<sub>3</sub>) birləşmə Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> birləşməsi ilə quruluş analoqlarıdır və aşağıdakı qəfəs parametrlərinə malikdirlər:  $a=8,855$ ,  $c=13,010$  Å,  $Z=2$  (Tl<sub>9</sub>NdTe<sub>6</sub>);  $a= 8,858$ ;  $c=12,998$  Å,  $Z=4$  (Tl<sub>4</sub>NdTe<sub>3</sub>). 2009-cu ildə Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub> sinfinə aid bir sıra digər birləşmələr də sintez edilmiş [14, s. 123-124; 17, s.5-9], onların əmələ gəlmə xarakteri və temperaturları təyin edilmiş və kristal qəfəs parametrləri hesablanmışdır.

Bundan başqa, həmin müəlliflərin [131, s.1238-1241] işinə görə, itterbium Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub> tipli birləşmə əmələ gətirmir, bu da itterbium atomunun 4f<sup>14</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>2</sup> elektron konfigurasiyasının stabilliyi ilə əlaqələndirilir. Dolmuş 4f<sup>14</sup> orbital, kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsində təcrübi olaraq iştirak etmir. Lantanoidlər üçün xarakterik oksidləşmə dərəcəsi +3. İtterbium üçün, digər lantanoidlərdə fərqli olaraq +2 daha xarakterik oksidləşmə dərəcəsidir və ona görə də, o Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub> tip birləşmələr əmələ gətirmir.

Yuxarıda (Paraqraf 1.1) göstərildiyi kimi, Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub> tipli birləşmələr və onlar əsasında olan bərk məhlullar maraqlı maqnit və termoelektrik xassələrinə malikdirlər [73, s.863-866; 74, s.390-391; 75, s.127-133; 110, s38-41; 212, s.1663-1663].

[122, s.462-464; 125, s.493-494] işlərində tallium subtelluridin (Tl<sub>2</sub>Te), bəzi elementar NTE və tellurun vakuumlaşdırılmış (10<sup>-2</sup>Pa) kvarts ampulalarda qarşılıqlı təsirlə Tl<sub>4</sub>LnTe<sub>3</sub> (Ln-Nd, Sm, Tb, Er, Tm) birləşmələrinin sintez olunması haqqında məlumat verilir. Bütün birləşmələrin birincinsliliyi DTA və RFA üsulları ilə təsdiq edilmişdir. Qızma əyriləri əsasında müəyyən edilmişdir ki, onlar peritektik reaksiyalar üzrə parçalanmaqla əriyirlər. Toz difraktoqramlarının analizi

onların  $Tl_5Te_3$ -tipli (F.qr  $I4/mcm$ ) tetraqonal qəfəsdə tam indekslənməsini göstərmişdir. Le Bail dəqiqləşdirilməsi əsasında bu birləşmələrn kristal qəfəs parametrləri [123, s.936-938], [122, s.462-464] hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, tellur oktaedrlərinin mərkəzlərində yerləşən tallium atomlarının NTE atomları ilə əvəz olunması  $a$  parametrinin kəskin azalması,  $c$  parametrinin artması ilə müşayiət olunur. Müəlliflər bu birləşmələrin kristal qəfəs parametrləri lantanoidin sıra nömrəsi arasında korrelyasiya aşkar etmişlər: neodimdən tuliuma keçdikcə kristal qəfəsin hər iki parametrinin xətti azalması baş verir. Bu, lantanoid sıxlaşması ilə izah oluna bilər.

$TlGdQ_2$  ( $Q = Se, Te$ ) və  $Tl_9GdTe_6$  birləşmələrinin tədqiqi [212, s.1663-1664] göstərmişdir ki,  $TlGdTe_2$  birləşməsi  $TlSbTe_2$ -la (F. qr.  $R3m$ ),  $Tl_9GdTe_6$  birləşməsi isə  $Tl_9BiTe_6$ -la (F.qr.  $I4/mcm$ ) izostrukturudur. Göstərilmişdir ki,  $TlGdTe_2$  birləşməsi laylı quruluşa malikdir və laylarda atomlar  $Q - Tl - Q - Gd - Q - Tl - Q - Gd - \dots$  tipli ardıcılıqla yerləşmişlər. Bütün metal atomları oktaedrik koordinasiyaya malikdir,  $Tl-Te$  məsafələri 3,44 Å,  $Gd - Te$  məsafələri 3,10 Å-dir.

$Tl_9LaTe_6$  və  $TlGdTe_2$  kristal quruluşları Şəkil 1.5.1-də göstərilmişdir.

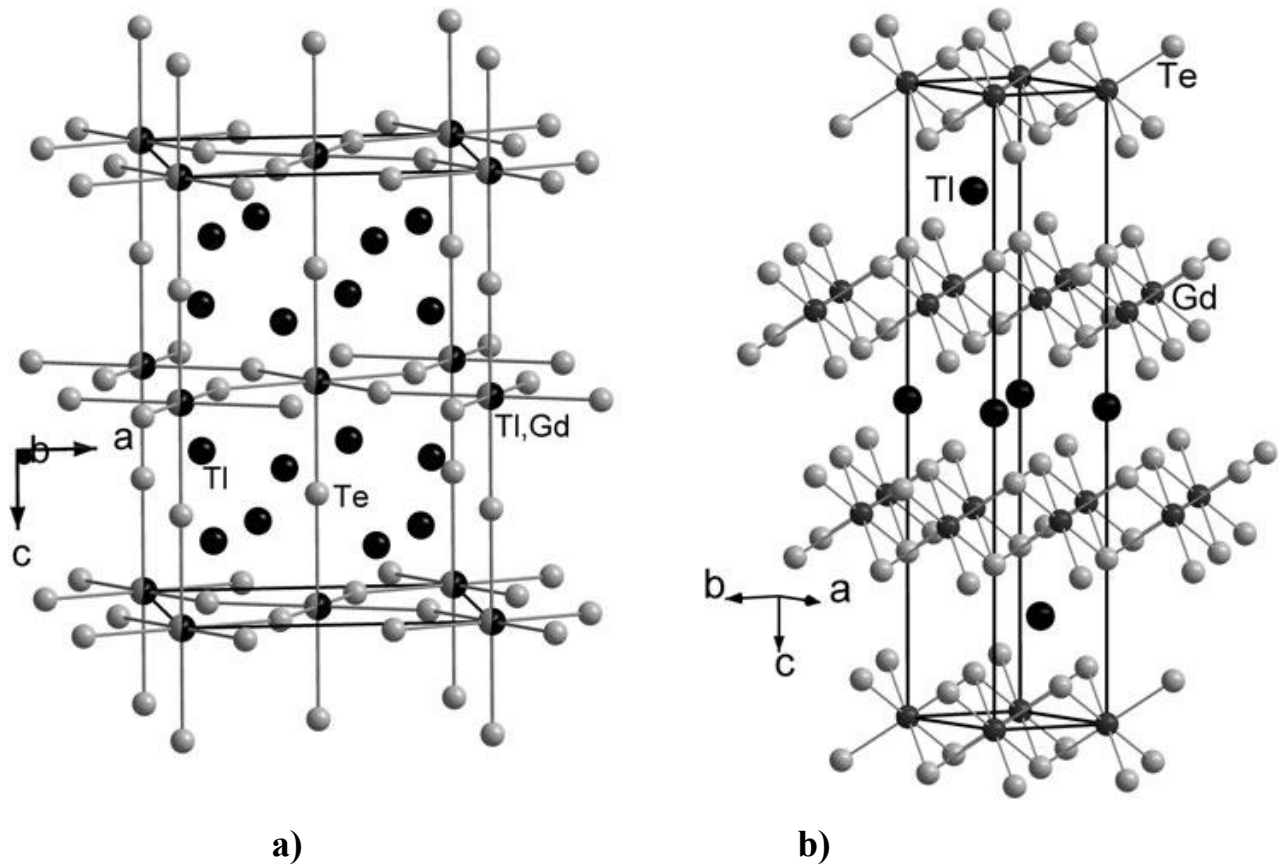
[183, s.13-26]-da  $NdTe_2$  və  $TlNdTe_2$  birləşmələrin quruluşunun, elastik və elektron xassələrinin tədqiqi üçün funksional sıxlıq nəzəriyyəsi tətbiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki,  $NdTe_2$  tetraqonal ( $a = 4.586, c = 9.360$  Å),  $TlNdTe_2$  isə kubik qəfəsdə kristallaşır ( $a = 7.95$  Å). Sonuncu Heisler ərintilərinə aiddir.  $TlNdTe_2$  birləşməsinin kristal quruluşuna aid bu məlumatlar [93, s.2161-2162]-da verilən məlumatlarla ziddiyyət təşkil edir, çünki [93, s.5-59]-də göstərilmişdir ki,  $TlLnTe_2$  tipli birləşmələr  $\alpha-NaFeO_2$ -nin romboedrik quruluşda kristallaşır.

$TlLnTe_2$  və  $Tl_9LnTe_6$  ( $Ln-Gd, Er, Tb, Tm$ ) birləşmələrinin termodinamik xassələri [139, s.1763-1767; 140, s.1504-1509; 145, s.2112-2116; 146, s.44-50]-da elektrik hərəkət qüvvəsi üsulu ilə öyrənilmiş, onların standart inteqral termodinamik funksiyaları hesablanmışdır (Cədvəl 1.5.2).

Differensial-termiki, rentgenfaza analizləri və EHQ –nin ölçülməsilə  $Tl-Ln-Te$  ( $Ln-Sm, Gd, Tb, Er, Tm$ ) sistemləri  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$  qatılıq diapazonunda və geniş temperatur aralığında (300-1300 K) tədqiq edilmiş, onların

faza diaqramlarının bir neçə poli- və izotermik kəsikləri, həmçinin bərkfaza tarazlıqları diaqramları qurulmuşdur [124, s.2-5; 128, s.263-268; 129, s.765-768; 130, s.363-367; 179, s.144-148]. Bu sistemlərdə peritektik reaksiyalar üzrə əmələ gələn və  $Tl_5Te_3$  tipli tetraqonal quruluşda kristallaşan  $Tl_9LnTe_6$  üçlü birləşmələri aşkar olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, bu birləşmələr dəyişən tərkibli fazalardır və onların homogenlik sahələri  $Tl_2Te$ - $Tl_5Te_3$ - $Tl_9LnTe_6$  qatılıq üçbucaqlarını praktiki olaraq tam əhatə edir.

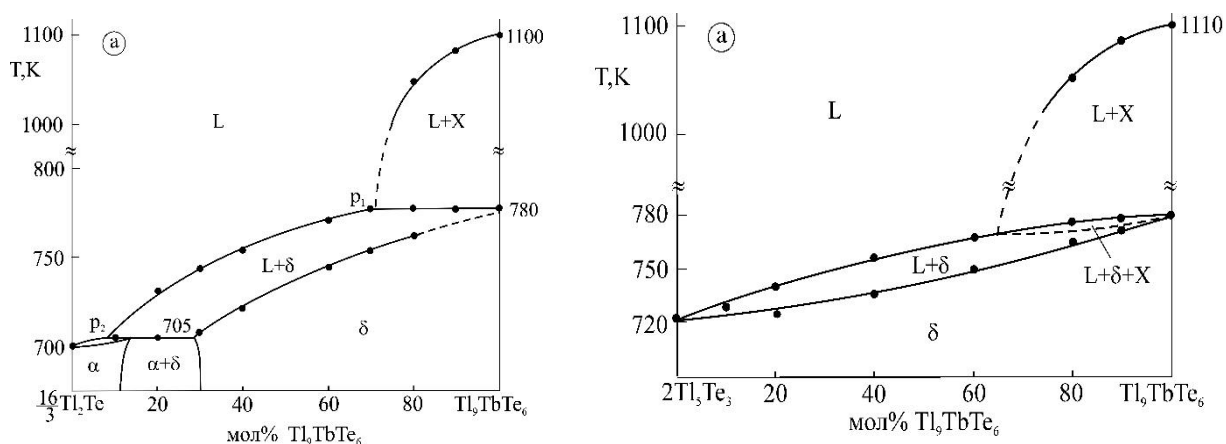
Şəkil 1.5.2-də misal olaraq  $Tl_2Te$ -  $Tl_9TbTe_6$  və  $Tl_5Te_3$ -  $Tl_9TbTe_6$  kəsiklərinin T-x diaqramları verilmişdir [130, s.363-366]. Göründüyü kimi,  $Tl_9TbTe_6$  birləşməsi  $Tl_2Te$ -la geniş,  $Tl_5Te_3$ -la isə fasiləsiz bərk məhlul sahəsi əmələ gətirir.



Şəkil 1.5.1.  $Tl_9GdTe_6$  və  $TlGdTe_2$  birləşmələrinin kristal quruluşları [212, s.1663-1664].

**TlLnTe<sub>2</sub> və Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub> tipli bəzi birləşmələrin standart inteqral termodinamik funksiyaları**

Birləşmə	$-\Delta_f G^0(298\text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298\text{ K})$	$S^0(298\text{ K}),$ C·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	Mənbə
	kJ·mol <sup>-1</sup>			
TlGdTe <sub>2</sub>	524.7±1.7	526.9±3.2	227±10	[145, s.2114-2115]
TlTbTe <sub>2</sub>	499.8±1.6	502.7±3.0	226.8±9.8	[140, 1505-1509]
TlErTe <sub>2</sub>	521.2±1.6	520.9±3.0	235±6.0	[139, s.1763-1768]
TlTmTe <sub>2</sub>	513.6±1.7	511.6±3.7	240.6±10.8	[146, s.45-51]
Tl <sub>9</sub> GdTe <sub>6</sub>	862.8±3.7	866.3±6.3	933±20	[145, s.2114-2115]
Tl <sub>9</sub> TbTe <sub>6</sub>	809.1±11.0	801.3±21.5	974.8±9.8	[140, 1505-1509]
Tl <sub>9</sub> ErTe <sub>6</sub>	828.8±11.2	833.8±27.0	1013±5	[139, s.1763-1768]
Tl <sub>9</sub> TmTe <sub>6</sub>	824.1±12.0	826.2±25.7	965.0±74.0	[146, s.45-51]

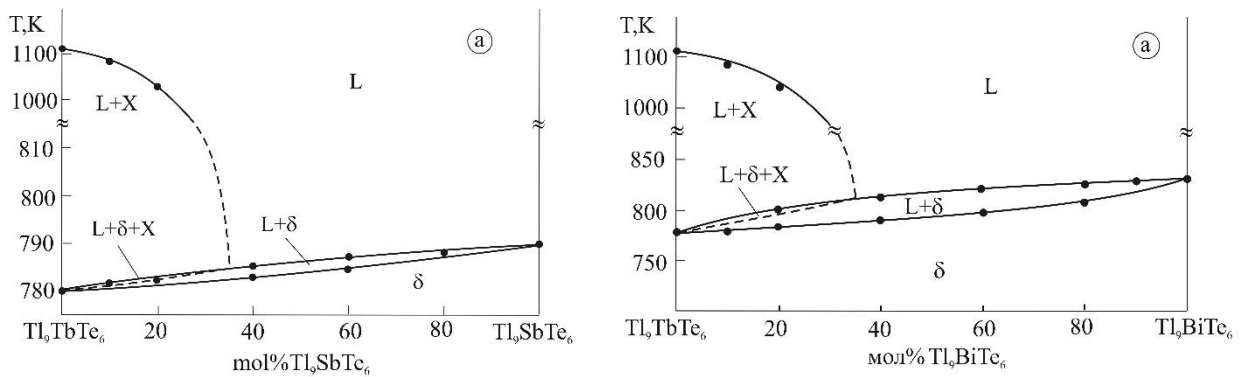


**Şəkil 1.5.2. Tl<sub>2</sub>Te- Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> və Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>- Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> sistemlərinin faza diaqramları [130, s.363-366].**

İstilik keçiriciliyi çox aşağı olan potensial termoelektrik materialların almaq məqsədilə bir sıra işlərdə [127, s.222-225; 133, s.686-687; 34, s.1058-1061; 135, s.416-418; 148, s.908-911] fiziki-kimyəvi analizlərin metodlarını kompleksindən istifadə etməklə dördlü və daha mürəkkəb Tl-Pb(Bi, Sb)-Ln-Te sistemlərinin Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>BTe<sub>6</sub> (Ln-Sm, Gd, Tb, Er, Tm; B-Sb, Bi) (I) və Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>BTe<sub>6</sub> (II) qatılıq sahələrində geniş temperatur intervalında (T=300 ÷ 1200 K) faza tarazlıqları öyrənilmişdir. Hər iki tip sistemlər üzrə yeni qarşılıqlı tənzimlənmiş nəticələr kompleksi alınmışdır. Bu sistemlərin faza diaqramlarının bir sıra poli- və

izotermik kəsikləri, solidus və likvidus səthlərinin proyeksiyaları, həmçinin kristal qəfəs parametrlərinin və mikrobərkliyin qatılıqdan asılılıq xarakteri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, (I) sistemləri qeyri-məhdud, (II) sistemləri isə geniş  $Tl_5Te_3$  tipli əvəz olunma bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur.

Şəkil 1.5.3-də misal olaraq  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9Sb(Bi)Te_6$  qatılıq üçbucaqlarının  $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9Sb(Bi)Te_6$  yan sərhəd sistemlərinin T-x diaqramları [133, s.686-687; 135, s.416-418] verilir. Göründüyü kimi, hər iki kəsik üzrə ilkin komponentlər bir birində qeyri-məhdud həll olur. Bütövlükdə isə bu sistemlər qeyri-kvazibinardır, çünki  $Tl_9LnTe_6$  birləşmələri peritektik reaksiya üzrə inkonqruent əriyirlər. Bu isə faza diaqramında  $TlLnTe_2$  birləşmələrinin ilkin kristallaşma sahələrinin formalaşmasına gətirib çıxarır.



**Şəkil 1.5.3.  $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9SbTe_6$  və  $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sistemlərinin faza diaqramları [133, s.686-687; 135, s.416-418].**

[136, s.1706-1727] işində Tl-B-Te (B-II, IV, V əsas qrup elementləri) sistemlərində faza tarazlıqlarına aid mövcud ədəbiyyat məlumatlarının tənqidi təhlili əsasında  $Tl_5Te_3$  birləşməsinin üçlü və çoxkomponentli struktur analoqları haqqında ədəbiyyat məlumatları sistemləşdirilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu sinif birləşmələr termoelektrik, optik, maqnit və topoloji izolyator xassələrinə malik funksional materiallar kimi böyük elmi və praktik maraq doğurur. İşdə həmçinin  $Tl_5Te_3$ -ün kristal quruluşunun xüsusiyyətləri şərh edilmiş və üçlü quruluş analoqların əmələ gəlməsinin kristalloqrafik aspektləri qeyd edilmişdir.

Fiziki-kimyəvi analiz üsulları kompleksindən (DTA, RFA və MQA) istifadə



edərək [10, s.89-93] müəllifləri Tl-Pr-Te sistemini  $Tl_2Te_3$ - $Pr_2Te_3$  kəsiyi boyunca tədqiq etmiş və 1103 K temperaturunda  $TlPrTe_3$  birləşməsinin peritektik reaksiya üzrə parçalanmaqla əmələ gəldiyini müəyyən etmişlər. Otaq temperaturunda  $Tl_2Te_3$  birləşməsi əsasında homogenlik intervalı 1,5 mol%-ə,  $Pr_2Te_3$  birləşməsi əsasında isə demək olar ki, bərk məhlullar tapılmamışdı.

[28, 1055-1058; 29, s.1430; 30, s.669-671; 34, s.1433-1434]-də  $TlInX_2$ - $TlLnX_2$  (X-S, Se, Te) dördlü sistemləri tədqiq edilmişdir. Sistemlərdə müxtəlif tərkibli dəyişən tərkibli fazalar sintez edilmişdir və onların fiziki xassələri (keçiricilik növü, elektrik keçiriciliyi, termo-e.h.q., istilik keçiriciliyi, qadağan olunmuş zolağın eni, yük daşıyıcılarının qatılığı və Hall mütəhərrikliliyi) tədqiq edilmişdir.

Son illərdə NTE ilə stibium və bismutun  $LnB^VTe$  tipli tellurid birləşmələri yeni nəsil kvant materialları maqnetik topoloji yarımmetallar kimi geniş tədqiq olunur [104, s.2421-2430; 116, s.13284-13285; 164, s.1900046-1900048; 213, s.11731-11736]. Bu birləşmələr  $P4/nmm$  fəza qrupuna aid laylı quruluşda kristallaşırlar. [104, s.2421-2430] işin müəllifləri müəyyən etmişlər ki,  $GdBiTe$  birləşməsi 15 K-də antiferromaqnit keçidinə, təxminən 5 K-də isə mayili oriyentasiyalı spinli antiferromaqnit halına keçidə maruz qalır. Müəlliflər müəyyən etmişlər ki, bu birləşmə qəfəs simmetriyası, maqnetizm və topologiya arasında qarşılıqlı təsir nəticəsində meydana çıxan ekzotik topoloji xassələrə maikdir. Bu isə onu spintronikada tətbiq üçün olduqca cəlbedici edir.

[116, s.13284-13285] işində aparılan sistemətik araşdırmalar  $GdSbTe$  antiferromaqnetikinə paramaqnit halının ətraflı elektron quruluşunu müəyyən etməyə imkan vermişdir. Tədqiqatlar göstərmişlər ki, nisbətən yüksək keçid temperaturuna malik olan  $GdSbTe$  birləşməsi maddənin maqnit və topoloji halları arasında qarşılıqlı əlaqəni öyrənmək üçün əlverişli platformadır.

Beləliklə, təqdim olunan ədəbiyyat icmalından görünür ki, tallium əsasında üçlü xalkogenidlər, xüsusən də,  $Tl_5Te_3$  birləşməsinin üçlü quruluş analoqları maraqlı funksional xassələr nümayiş etdirirlər. Sonuncular sırasında  $Tl_9LnTe_6$  və onlar əsasında bərk məhlullar daha böyük maraq doğurur, çünki, onlarda yüksək termoelektrik xassələri ilə yanaşı maqnit xassələri də müşahidə edilir. Bu baxımdan

həmin birləşmələr əsasında yeni dəyişən tərkibli fazaların axtarışı və alınmasının elmi əsaslarının yaradılmasına yönəlmiş tədqiqatların aktuallığı şübhəsizdir.

Qeyd edilənlər nəzərə alınaraq, dissertasiya işinin tədqiqat obyektləri olaraq  $Tl-B^V-Ln-Te$  və  $Tl-Pb-B^V-Ln-Te$  sistemlərinin, müvafiq olaraq,  $Tl_2Te-TlB^VTe_2-TlLnTe_2$  (I) və  $Tl_4PbTe_3-Tl_9B^VTe_6-Tl_9LnTe_6$  (II) ( $B^V-Sb, Bi$ ;  $Ln-Sm, Tb$ ) qatılıq müstəviləri götürülmüşdür. (I) sistemlərində  $Tl_9B^VTe_6-Tl_9LnTe_6$  və  $TlB^VTe_2-TlLnTe_2$  kəsikləri üzrə geniş bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsi gözlənilir ki, bu da onların tərkibinin dəyişdirilməsilə funksional xassələrinin idarə olunmasına imkan yaradır. (II) sistemlərində isə termoelektrik və maqnit xassələrinə malik yeni çoxkomponentli fazaların, o cümlədən yüksək entropiyalı xəlitələrin əmələ gəlməsi gözlənilir.

## II FƏSİL

### BİRLƏŞMƏ VƏ XƏLİTƏLƏRİN SİNTEZİ.

### FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQAT ÜSULLARI

Çoxkomponentli sistemlərdə faza tarazlıqları, adətən, onların müəyyən qatılıq müstəviləri üzrə öyrənilir və onlar, əksər hallarda, müxtəlif binar və daha mürəkkəb birləşmələrdən təşkil olunurlar. Belə tədqiqatların uğurla aparılması ilkin birləşmələrin və onlar əsasında xəlitələrin sintez üsullarının və şəraitlərinin düzgün seçilməsindən çox asılıdır. Sintezin planlaşdırılması və həyata keçirilməsi zamanı başlanğıc komponentlərin və sintez olunan fazaların fiziki-kimyəvi xassələrini nəzərə alınmalıdır.

Təqdim olunan dissertasiya işi Tl-B<sup>V</sup>-Ln-Te və Tl-Pb-B<sup>V</sup>-Ln-Te sistemlərinin, müvafiq olaraq, Tl<sub>2</sub>Te-TlB<sup>V</sup>Te<sub>2</sub>-TlLnTe<sub>2</sub> (I) və Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>B<sup>V</sup>Te<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub> (II) (B<sup>V</sup>-Sb,Bi; Ln-Sm,Tb) qatılıq müstəviləri üzrə fiziki-kimyəvi tədqiqinə həsr olunmuşdur. Bunu nəzərə alaraq, tədqiqatın ilkin mərhələsində həmin sistemlərdə başlanğıc komponentlər olan məlum binar (Tl<sub>2</sub>Te, Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>) və üçlü birləşmələr (Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>, Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub>, Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>, Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub>, Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub>, TlSbTe<sub>2</sub>, TlBiTe<sub>2</sub>, TlTbTe<sub>2</sub>) sintez və identifikasiya olunmuşdur. Sonrakı mərhələrdə onlardan istifadə edərək aralıq tərkiblər sintez edilmişdir. Sintez metodlarının düzgün seçilməsi və həyata keçirilməsi üçün bu fəslin 2.1 paragrafında xalkogenidlərin, o cümlədən, tərkibində nadir torpaq elementləri olan telluridlərin sintez üsulları haqqında ədəbiyyat məlumatları, 2.2. paragrafında isə konkret birləşmə və xəlitələrin sintez metodikaları verilmişdir.

Yuxarıda göstərilən sistemlərdə faza tarazlıqlarının tədqiqi zamanı fiziki-kimyəvi analizin ənənəvi üsulları kompleksindən - differensial termiki analiz (DTA), rentgenfazası analizi (RFA), mikroquruluş analizi (MSA) və həmçinin mikrobərkliyin ölçülməsi üsullarından istifadə edilmişdir. Fəslin sonrakı bölməsində (2.3 paragrafı) bu metodların əsasları və tədqiq olunan sistemlərə tətbiqinin xüsusiyyətləri qısaca şərh edilmişdir.

## 2.1. Metal xalkogenidlərinin əsas sintez metodları

Məlumdur ki, kimyanın əsas məsələlərindən biri verilmiş tərkibə və xassələrə malik birləşmə və fazaların sintezidir. Sintez müəyyən ilkin maddələrin qarşılıqlı təsir nəticəsində yeni məhsullar alınmasıdır. Ümumi halda sintez metodlarının və şəraitlərinin seçilməsi kifayət qədər mürəkkəb bir prosesdir. Ona görə də bir çox stexiometrik və dəyişən tərkibli fazaların istiqamətli sintezi üçün fiziki-kimyəvi analiz yaxınlaşmasından istifadə edilməsi məqsəduyğundur.

Fiziki-kimyəvi analiz kimyanın tarazlıqda olan sistemlərdə xassələrin tərkibdən asılılıq xarakterinin qanunauyğunluqları əsasında faza çevrilmələrini öyrənən sahəsidir.

Faza tarazlıqlarının tədqiqi yekunda, bir qayda olaraq, faza diaqramlarının qurulması ilə nəticələnir. Mürəkkəb sistemlərdə, o cümlədən xalkogenid sistemlərində, faza tarazlıqlarının tədqiqinin ilkin mərhələsində həmin sistemlərin başlanğıc birləşmələrinin sintezi həlledici əhəmiyyət kəsb edir. İlkin komponentlərin və sintez olunan birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələrindən asılı olaraq metal xalkogenidlərin sintezi müxtəlif üsullarla aparılır [21, s.341-455; 49, s.370-384; 51, s.564-574].

*Birbaşa qarşılıqlı təsir metodu* xalkogenidlərin sintezində daha geniş istifadə olunur [21, s.66-77]. Bu metod başlanğıc komponentlərin və alınan birləşmələrin ərimə temperaturları kvarsın ərimə temperaturundan aşağı olduqda və ampulanın içərisində yaranan təzyiq yüksək olmadıqda istifadə olunur. Bunun üçün lazımi kütlə nisbətində götürülmüş ilkin komponentlər (bəsit maddələr və ya birləşmələr) kvars ampulaya yerləşdirilir, qalıq təzyiqi  $10^{-2}$  Pa olana qədər ampulada vakuum yaradılır və o, sobada bir neçə saat qızdırılır. Sobanın temperaturu nə qədər yüksək olsa, sintez o qədər sürətli və məhsulların homogenləşməsi daha yaxşı olur. Lakin soba kvarsın ərimə temperaturundan (1400 K) yuxarı qızdırıla bilməz. Parçalanma ilə əriyən birləşmələrin birbaşa sintezində tam qarşılıqlı təsir əldə etmək üçün ərintinin soyudulması ilə alınan məhsulun kimyəvi homogenləşməsindən (termiki emal)

istifadə olunur. Termiki emal temperaturu faza diaqramı məlumatlarına və ya solidus temperaturuna əsasən seçilir və həmin temperaturda maddə uzun müddət, bəzən hətta 2000 saata qədər sobada saxlanılır. Əgər maddənin yüksək temperaturlu modifikasiyasını əldə etmək lazımdırsa, termiki emaldan sonra ampulanı buzlu suya atmaqla tavlandırılırlar.

Komponentlərdən biri uçucudursa (kükürd, selen, yod) sintez temperaturunda ampula daxilində təzyiqin yüksək olması səbəbindən [55, s.70, 172, 174] partlayış baş verməsinin qarşısını almaq üçün sintez adətən ikizonalı rejimdə aparılırlar. Diametri ~1,6 sm, uzunluğu ~16 sm olan ampul maili vəziyyətdəki sobanın içərisinə elə qoyulur ki, onun təxminən 1/4 hissəsi isə sobadan kənar qalsın. Sobanın temperaturu sintez olunan birləşmənin ərimə temperaturundan 30-50 K yuxarı tədricən qaldırılır. Ampulanın sobanın kənarında qalan tərəfi su ilə soyudulur. Ampulanın aşağı "isti" zonası reaksiya mühiti rolunu oynayır, yuxarı "soyuq" zonada isə elementar xalkogen kondensləşərək reaksiya zonasına qayıdır. Reaksiyanın gedişində kondensləşən xalkogenin miqdarı soyuq zonada tədricən azalır və 1-2 saat ərzində o, praktiki olaraq tamamilə sərf olunur. Daha sonra ampula tam şəkildə sobanın içinə daxil edilib daha 1-2 saat müddətində saxlanılır və soba cərəyan mənbəyindən ayırmaqla soyudulur [21, s.341-348].

Birbaşa sintez metodundan istifadə etmək mümkün olmayanda *dolayı sintez üsulu* istifadə olunur [51]. Dolayı sintezdə başlanğıc materiallardan ən azı biri kimyəvi birləşmə olur. Bu üsul yüksək temperatur tələb etmir, amma funksional materialların sintezində geniş istifadə olunmur, çünki yüksək təmizliyə malik xalkogenidlər əldə etməyə imkan vermir.

Bərk maddələrin sintezində ən çox istifadə olunan üsullardan biri *keramik üsuldür* [49, s.371-373]. Keramik sintezinin ümumi sxemi belədir:

qarışıqın hazırlanması → termiki emal → termiki emal məhsulunun üyüdülməsi.

Son məhsulu əldə etmək üçün, adətən, "termiki emal + üyüdülmə" əməliyyatı dəfələrlə təkrarlanır. Bəzən reagentləri üyüdüb qarışdırdıqdan sonra presləmədən istifadə olunur. Keramik sintezin çatışmazlıqları kimi onun uzun müddət tələb etdiyini və prosesdə yüksək enerji istifadə olunması qeyd etmək olar. Bundan başqa

sintez zamanı reaksiya qarışıqının istifadə reaksiya konteyneri materialı ilə çirklənməsi və reaksiyanın tam getməməsi səbəbindən son məhsulun kimyəvi cəhətdən homogen olmaması da qeyd edilə bilər [49, s.371-373].

*Öz-özünə yayılan yüksək temperaturlu sintezin* [49, s.373-375] mahiyyəti, reaksiyanı aparmaq üçün ekzotermik reaksiyanın istiliyindən istifadə edilməsidir. Bunun üçün qarışıqın lokal qızdırılması aparılır. Adətən bu məqsədlə qarışıqda daxil edilən inert metallik məftil elektrik cərəyanı ilə qızdırılır və ya lazer şüası tətbiq olunur. Qızdırılma nöqtəsində reaksiya başlayır və ayrılan istilik qarışıqın qonşu hissələrində reaksiyaya səbəb olur. Bu metoddan xalkogenidlərlə yanaşı, digər oksigensiz termiki davamlı birləşmələr (boridlər, karbidlər, nitridlər, silikidlər), intermetalik birləşmələr, həmçinin kompleks oksidlər (titanatlar, niobatlar, tantalatlar, ferritlər) də sintez olunur.

Metodun üstünlükləri kimi onun səmərəliliyi və yanma prosesinin sürətli olmasını göstərmək olar. Digər tərəfdən, yanma dalğasının yayılma sürətini idarə etmək çətindir və bu metodun ciddi çatışmazlığıdır. Bundan əlavə, reaksiya çox vaxt sona çatmır.

Bu üsullarla yanaşı metal xalkogenidləri sintezi üçün aerosol piroliz üsulu, zol-gel üsulu, duz qarışıqlarının birgə çökdürülməsi, duz bərk məhlullarının kristallaşması, sublimasiya yolu ilə qurudulma və s. üsullardan da istifadə edilir [49, s.377-383].

Dissertasiya işində birbaşa təsir üsulunun müxtəlif variantlarından istifadə edildiyindən burada dolayı üsullar geniş şərh edilməmişdir.

NTE xalkogenidlərini sintezi üçün həm birbaşa, həm də dolayı sintez üsullarından istifadə olunur [39, s. 172; 57, s.6; 195-196, 201].

Birinci halda, ilkin komponentlər kimi NTE və xalkogen istifadə olunur [57, s.6]. Sintez bir zonalı (telluridlər) və ya iki zonalı (sulfidlər və selenidlər) rejimdə aparılır. Lantanoidlərin xalkogenlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyası kəskin ekzotermikdir. Bu, sintez zamanı ampulanın partlayışına səbəb ola bilər. Digər tərəfdən, lantanoidin kvarsla qarşılıqlı təsiri də ampulaların korlanmasına və məhsulun çirklənməsinə gətirib çıxarır. Ampulaların partlayışının qarşısını almaq üçün yollardan biri mümkün

qədər aşağı temperaturda bərkfazlı sintez və ya tantal ampulalardan istifadə olunmasıdır. NTE-nin kvarsla qarşılıqlı təsirini aradan qaldırmaq üçün ampulanın daxili səthi toluol və ya asetonun termiki parçalanması ilə qrafitləşdirilir.

Birbaşa sintez üsulu NTE polixalkogenidlərinin, daha az seskvixalkogenidlərin alınmasında effektivdir və son məhsulun yüksək ərimə temperaturu səbəbindən monoxalkogenidlərin alınmasında çox çətin olur [39, s.172].

Qeyd edilənlər birbaşa sintez üsulunun imkanlarını məhdudlaşdırır. Bu üsul daha çox NTE-xalkogen sistemlərinin müxtəlif tərkibli xəlitələrini hazırlamaq üçün istifadə olunur [57, s.7]. Birbaşa sintez NTE polixalkogenidlərin alınması üçün daha əlverişlidir. Bu proseslər daxili səthi qrafitləşdirilmiş kvars ampulalarda vakuum şəraitində və ya təbii qaz mühitində aparılır. Sintez temperaturunun nisbətən aşağı olması partlayış təhlükəsini aradan qaldırır. Bu üsulla alınmış polixalkogenidlərin vakuumba yüksək temperaturlarda işlənməsi ilə seskvixalkogenidləri almaq olar [57, s.8].

NTE monoxalkogenidlərinin həm birbaşa həm, də dolayı yolla alınması daha çətinidir. Hər iki halda  $LnX$  birləşmələrinin alınması çox pilləli prosesin son mərhələsini təşkil edir. Hər bir mərhələdə  $LnX$  alınması müxtəlif aralıq məhsulların və ətraf mühitin materialları ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində qarışıqların alınması ilə müşayiət olunur [57, s.9].

Dolayı sintez metodlarında ilkin materiallar kimi müxtəlif NTE birləşmələri götürülür və onlar kimyəvi reaksiyalar nəticəsində çevrilmələrə məruz qalır [57, s.6-7]. Bu üsullar öz imkanlarına görə birbaşa sintez üsulundan daha zəngindir. NTE oksidlərinin sulfidləşməsi (selenidləşməsi) disulfidlərin və ya poliselenidlərin əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır, daha sonra onların vakuumba yüksək temperaturda işlənməsi ilə seskviseleidlər və sulfidlər alınır [39, s.173].

Dissertasiya işində tədqiq olunan sistemlərin ilkin birləşmələri və aralıq xəlitələri yüksək təmizlik dərəcəli elementlərin vakuumlaşdırılmış ( $10^{-2}$  Pa) kvars ampulalarında birbaşa əridilməsi ilə alınmışdır. Reaksiyanın gedişi NTE-nin disperslik dərəcəsi kəskin asılıdır. Bunu nəzərə alaraq metallik lantanoid təsirsiz qazla doldurulmuş boksda iri külçə xüsusi poladdan hazırlanmış yeyə

vasitəsilə xırdalanmışdır. Təcrübə göstərir ki, xüsusilə monotelluridlərin sintezi zamanı NTE-nin disperslik dərəcəsi mümkün qədər yüksək olmalıdır. Əks halda reaksiya məhsulu bircinsli olmayıb,  $\text{LnTe}$ ,  $\text{Ln}_2\text{Te}_3$  və metallik Ln qarışığından ibarət olur.

Sintezdə kvars ampulaların istifadə edilməsinin bir neçə üstünlükləri var: kvars əksər maddələrə qarşı indiffirentdir, onun təmizlənməsi asandır və asanlıqla vakuumlaşdırılır. Sintez zamanı reaksiyaların gedişini sürətləndirmək üçün ampulaları çalxalamaqla və ya vibrasiya yolu ilə reaksiya qarışığı qarışdırılır. Sintez başa çatdıqdan sonra soba yavaş soyudulmuşdur, bununla nümunədə mikroboşluqların yaranmasının qarşısı alınır. Nəticədə sintez edilmiş birləşmələr homogen külçə şəklində əldə olunmuşdur.

## **2.2. Tədqiq olunan sistemlərin ilkin binar və üçlü birləşmələrinin sintezi**

Sintez zamanı Almaniyanın Alfa Aesar şirkətinin məhsulu olan aşağıdakı yüksək təmiz bəsit maddələrdən istifadə edilmişdir: qurğuşun (təmizliyin kütlə hissəsi 0.9999, qeydiyyat nömrəsi 7439-92-1, külçə formasında); bismut (0.99999, 7440-69-9, külçə); stibium (0.99999; 7440-36-0, külçə); tallium (0.9999, 13494-80-9, külçə); samarium (0.999, 7440-19-9, kiçik kristallar); terbiyum (0.999, 7440-27-9, kiçik kristallar)

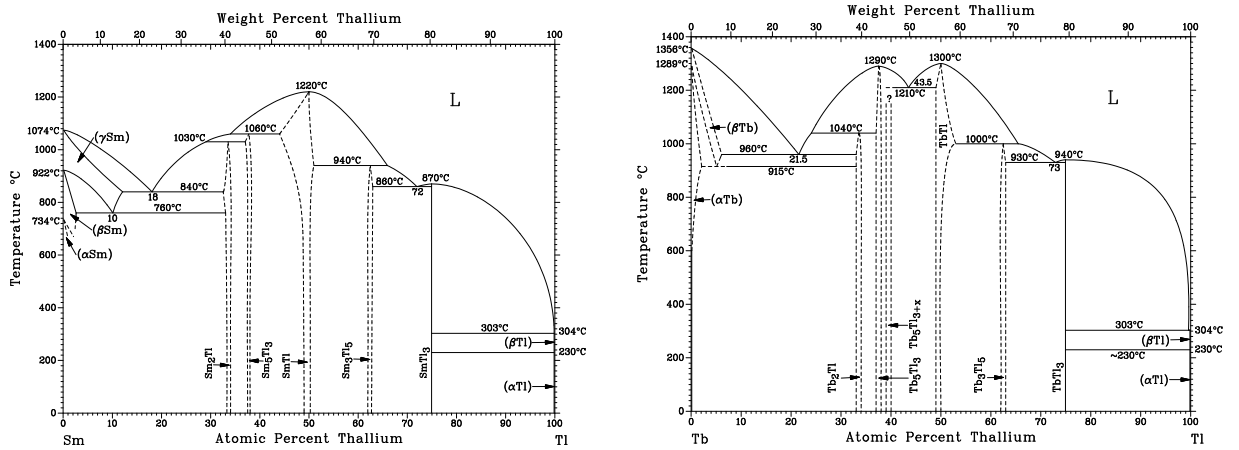
Yuxarıda qeyd edilən sintez metodlarının təhlilinə əsasən, binar tallium telluridlərinin ( $\text{Tl}_2\text{Te}$ ,  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ ) nisbətən aşağı ərimə nöqtələrini nəzərə alaraq, onlar stexiometrik miqdarlarda götürülmüş yüksək təmizlik dərəcəli elementar komponentlərin vakuum şəraitində ( $\sim 10^{-2}$  Pa) birgə əridilməsi ilə sintez olunmuşdur.

$\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$ ,  $\text{Tl}_9\text{SbTe}_6$ ,  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$  və  $\text{TlBiTe}_2$  birləşmələri konqruent əridiyindən onların sintezi də həmin yolla aparılmışdır.  $\text{TlSbTe}_2$  birləşməsi 753 K-də peritektik reaksiya üzrə parçalanmaqla əridiyindən, birbaşa qarşılıqlı təsirdən sonra nümunə 700 K-də 200 saat termiki emaldan keçirilmişdir.

Elementar samarium və terbiyumun yüksək ərimə temperaturları (müvafiq



olaraq, 1347 və 1628 K) [33, s.316, 365], habelə yüksək temperaturlarda onların kvarsla ilə qarşılıqlı təsirdə olmasını və maye halda olan elementar talliumla ( $T_{\text{erimə}}=573$  K) yüksək termiki davamlılığa malik birləşmələr əmələ gətirməsini (şəkil 2.2.1) nəzərə alaraq, üçlü tallium-NTE telluridlərinin sintezi xüsusi işlənilib hazırlanmış üsulla aparıl-mışdır. Elementar lantanoidlərin iştirakı ilə aparılan bütün sintezlərdə kvars ampulaların daxili divarları toluolun termiki parçalanması yolu ilə qrafitləşdirilmişdir.

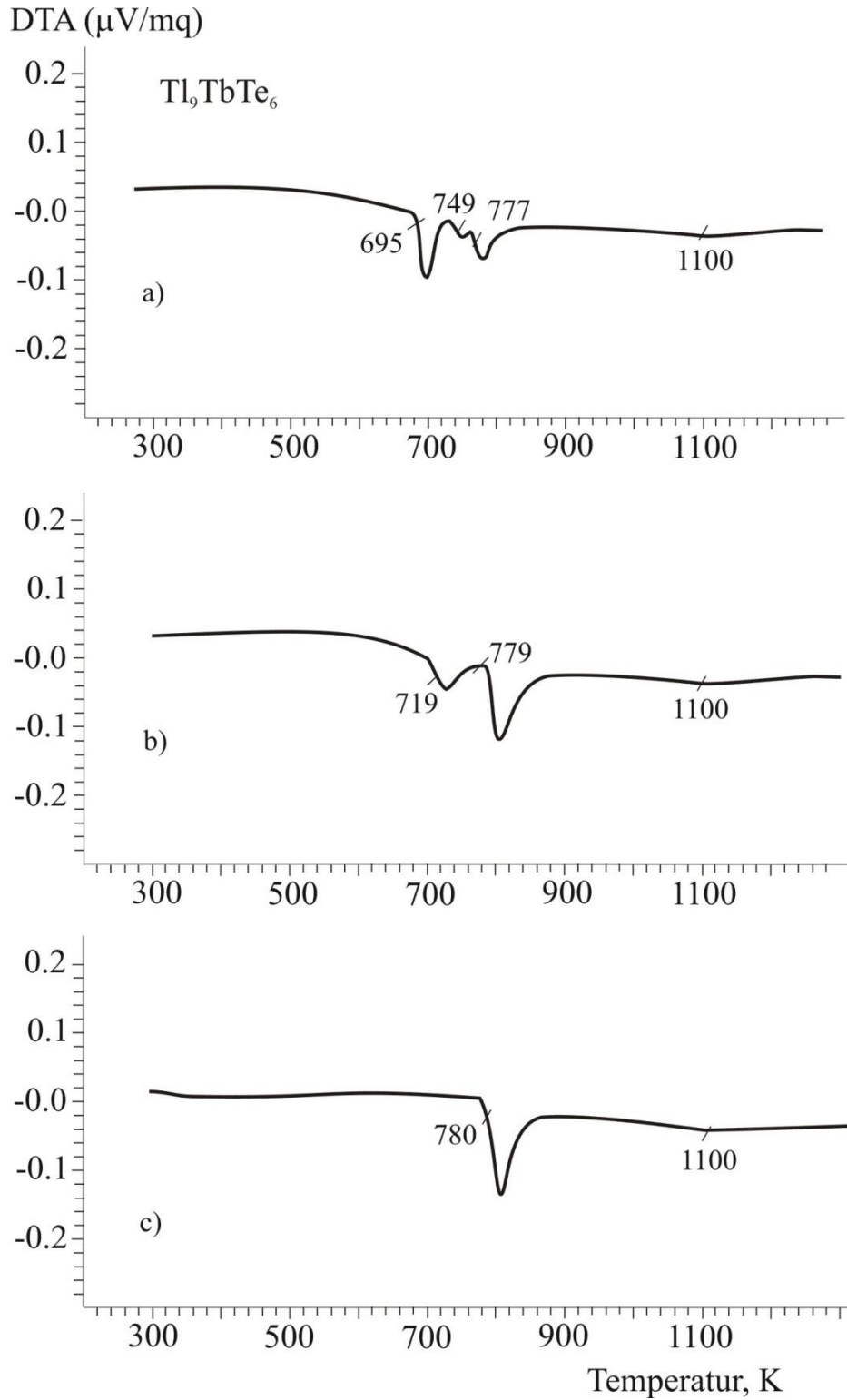


**Şəkil 2.2.1. Sm-Tl və Tb-Tl sistemlərinin faza diaqramları [33, s.313, 363].**

[124, s.2-4; 130, s.362-366; 136, s.1706-1727; 179, s.143-148] işlərin nəticələrini nəzərə alaraq,  $Tl_9SmTe_6$  və  $Tl_9TbTe_6$  birləşmələrinin sintezi zamanı elementar komponentlərdən deyil, stexiometrik miqdarda  $Tl_2Te$ , elementar lantanoid və tellurdan istifadə edilmişdir. Bu talliumun lantanoidlərlə intermetallik birləşmələr əmələ gətirməsi ehtimalı aradan qaldırır. Təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir ki, bu üsulla 1000 K-də qarşılıqlı təsir nəticəsində alınan nümunələr tarazlıq halında olmur. Onların termoqramlarında və toz difraktoqramlarında bu birləşmələrə aid olmayan əlavə effektlər müşahidə edilmişdir (şəkillər 2.2.3,a,b-2.2.4,a,b). Bu nümunələri tarazlıq halına maksimal yaxın vəziyyətə gətirmək üçün onlar toz halına salınmış, yaxşıca qarışdırılmış, preslənərək silindrik həb şəklinə gətirilmiş və 700 K-də 1000 saat ərzində təkrar termiki emal edilmişlər. Bəzi hallarda bu əməliyyat iki dəfə təkrar olunmuşdur. Yalnız belə sintez metodikası homogen nümunələrin alınmasını təmin

etmişdir (Şəkil 2.2.3,c və 2.2.4,c).

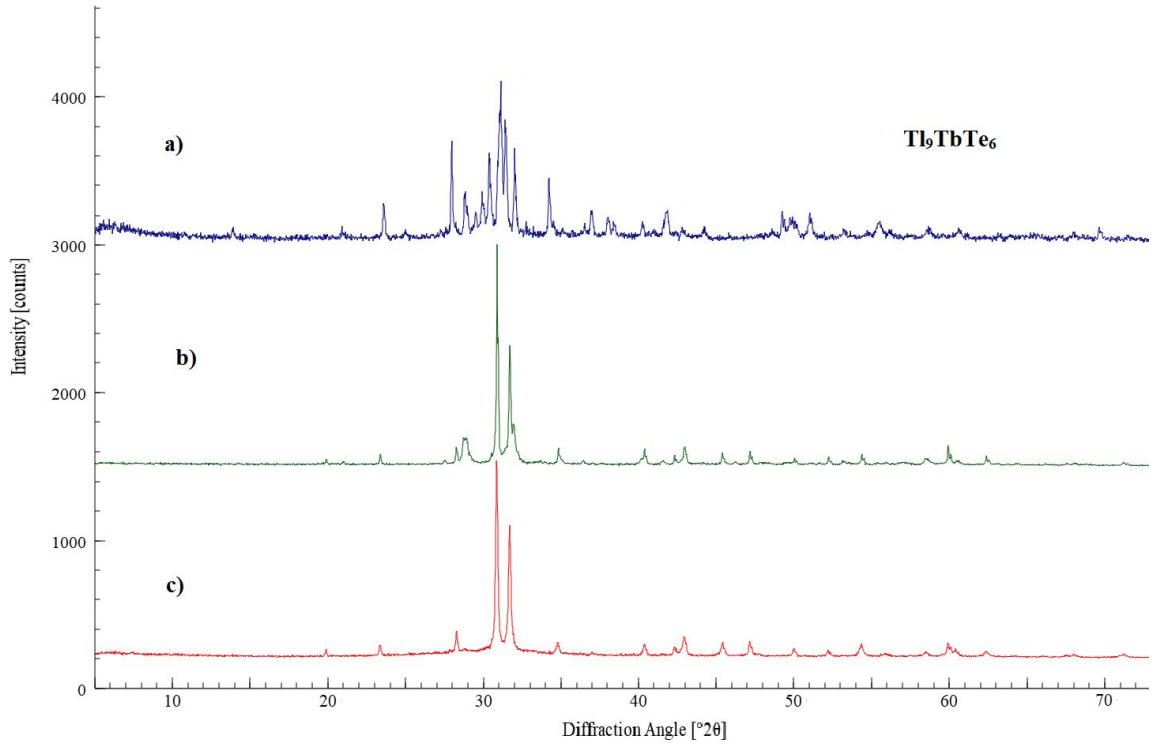
TlSmTe<sub>2</sub> və TlTbTe<sub>2</sub> birləşmələrinin sintezi eyni yolla aparılmışdır. Termiki emal temperaturu 900 K, müddəti isə 1500 saat olmuşdur.



Şəkil 2.2.2. Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> birləşməsinin qızma termoqramları:

a) homogenləşdirilməmiş nümunə; b) 700 K-də termiki emaldan keçirilmiş nümunə; c) toz halına salınmış, həb formasında preslənmiş və 700 K-də 1000

### saat ərzində termiki emaldan keçirilmiş nümunə.



**Şəkil 2.2.3.  $Tl_9TbTe_6$  birləşməsinin difraktoqramları:**

**a) homogenləşdirilməmiş nümunə; b) 700 K-də termiki 500 saat emaldan keçirilmiş nümunə; c) toz halına salınaraq preslənmiş və 700 K-də 1000 saat termiki emaldan keçirilmiş nümunə.**

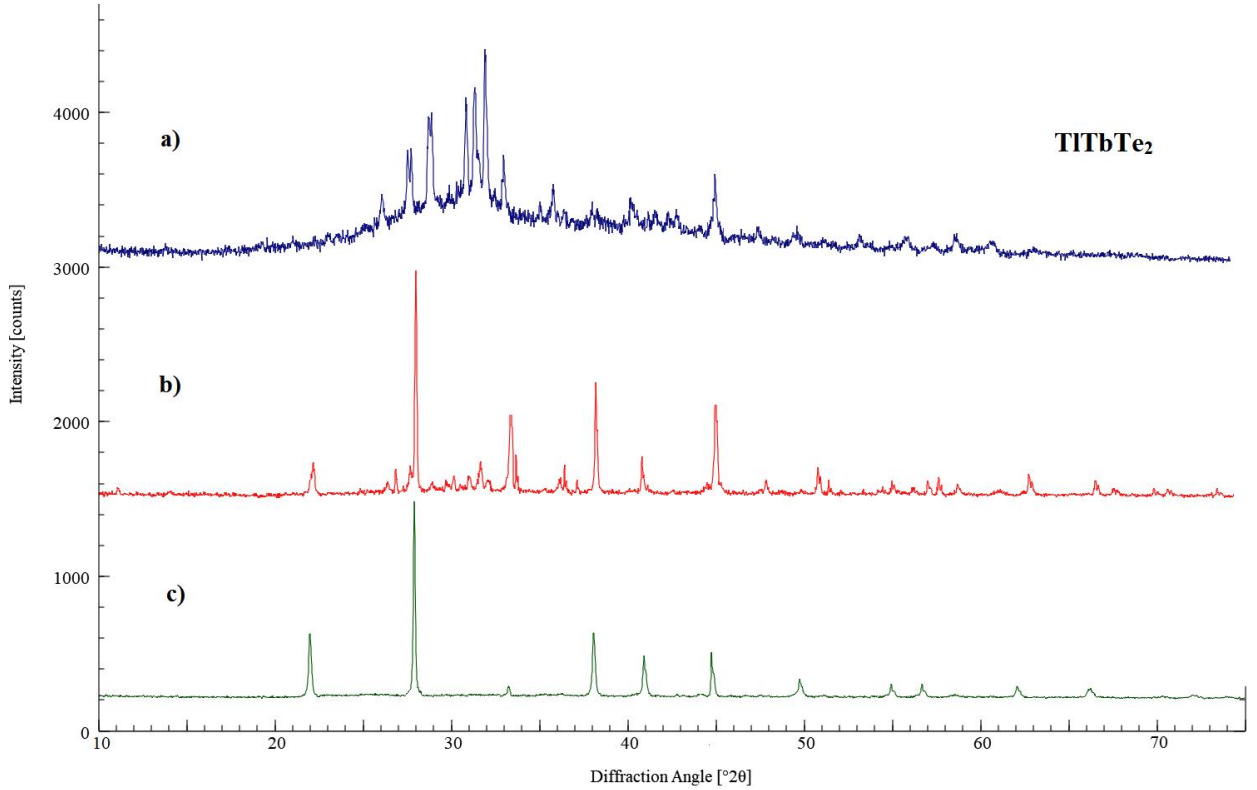
Sintez olunmuş birləşmələr DTA və RFA üsulları ilə identifikasiya olunmuşlar.  $TlSmTe_2$  və  $TlTbTe_2$  birləşmələrinin yüksək ərimə temperaturunu nəzərə alaraq, onlar yalnız RFA üsulu ilə identifikasiya olunmuşlar.

Tədqiq edilən sistemlərin nümunələri öncədən sintez və identifikasiya olunmuş ilkin binar və üçlü birləşmələrin vakuum şəraitində kvars ampulalarda birgə əridilməsi ilə hazırlanmışdır. Termiki emal olunmamış nümunələrin termoqramları çəkilərək solidus temperaturu müəyyənləşdirilmiş, daha sonra nümunələr solidus temperaturundan  $20-50^\circ$  aşağı temperaturlarda uzun müddətli (800-1000 s.) termiki emal edilmişdir.

Bütün hallarda, tarazlıq halını əldə edilməsini sürətləndirmək üçün aralıq homogenləşdirilməmiş xəlitələr toz halına salınmış, həblərə preslənmiş və uyğun temperatur rejimində uzun müddətli termiki emaldan keçirilmişdir.

Xəlitələr əvvəlcə 10 mol.% intervalla hazırlanmışdır, sonra hal diaqramlarının xüsusiyyətindən asılı olaraq bir sıra əlavə tərkiblər də sintez edilmişdir.

Aşağıda sintez olunmuş binar və üçlü birləşmələrin bəzi fiziki-kimyəvi xarakteristikaları verilmişdir.



**Şəkil 2.2.4. TlTbTe<sub>2</sub> birləşməsinin difraktoqramları:**

**a) homogenləşdirilməmiş nümunə; b) 900 K-də 500 saat termiki emaldan keçirilmiş nümunə; c) toz halına salınaraq preslənmiş və 900 K-də daha 1500 saat termiki emaldan keçirilmiş nümunə.**

**Tl<sub>2</sub>Te** – metallik parıltılı açıq-boz rəngdə kövrək maddə.  $T_{er}= 698$  K,  $H_{\mu}=1400-1450$  MPa. Otaq temperaturunda açıq havada oksidləşir. Monoklinik sinqoniyada kristallaşır (F.qr.  $C_{2/c}$ ,  $a=15,6621$ ;  $b=8,9872$ ;  $c=31,20$  Å;  $\beta=100,8^{\circ}$ ,  $z=44$ ).

**Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>** birləşməsi Tl<sub>2</sub>Te-a bənzəyir. 723 K-də konqruent əriyir,  $H_{\mu}=1000-1100$  MPa. Otaq temperaturunda nisbətən yavaş oksidləşir. Tetraqonal qəfəsdə kristallaşır (F.qr.  $I4/mcm$ ,  $a=8,9291$ ;  $c=12,620$  Å,  $z=4$ ).

**Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>** – metal parıltısına malik kövrək maddə olub otaq temperaturunda zəif oksidləşir.  $T_{\text{ər}}=830\text{K}$ .  $H_{\mu}=980\text{MPa}$ . Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>-tipli quruluşda olub tetraqonal qəfəsdə kristallaşır  $a=8,855$ ,  $c=13,048\text{Å}$ ,  $z=2$ .

**Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub>** – metallik parıltılı açıq-boz rəngli maddə, havada zəif oksidləşir.  $T_{\text{ər}}=800\text{K}$ ,  $H_{\mu}=1000\text{MPa}$ . Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>-tipli quruluşda kristallaşır,  $a=8,828$ ,  $c=13,001\text{Å}$ ,  $z=2$ .

**Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>** – metallik parıltılı tünd-boz rəngli maddə.  $T_{\text{ər}}=893\text{K}$ ,  $H_{\mu}=1120\text{MPa}$ . Tetraqonal qəfəsin parametrləri  $a=8,84$ ;  $c=13,08\text{Å}$ ;  $z=4$ .

**Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub>** – metallara xas parıltıya malik olub açıq-boz rəngli kövrək maddədir. 755K-də inkonqruent əriyir.  $H_{\mu}=1080\text{MPa}$ . Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>-tipli tetraqonal qəfəsin parametrləri  $a=8.888$ ,  $c=13.013\text{Å}$ ,  $z=2$ .

**Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub>** – metallik parıltılı tünd-boz rəngdə maddə. 780 K-də inkonqruent əriyir.,  $H_{\mu}=1100\text{MPa}$ . Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>-tipli tetraqonal quruluşda kristallaşır  $a=8.871$ ,  $c=12.973\text{Å}$ ,  $z=2$ .

**TlBiTe<sub>2</sub>** - metallik parıltılı kövrək, açıq boz rəngli laylı birləşmə.  $T_{\text{ər}}=830\text{K}$ . Heksaqonal qəfəs parametrləri  $a=4.526$ ;  $c=23.12\text{Å}$ ;  $z=3$ .

**TlSbTe<sub>2</sub>**- metallik parıltılı kövrək, açıq boz rəngli laylı birləşmə. 753 K-də inkonqruent əriyir. Heksaqonal qəfəs parametrləri  $a=4.425$ ;  $c=23.30\text{Å}$ ;  $z=3$

### **2.3. Faza tarazlıqlarının tədqiqi üçün işdə istifadə olunan təcrübi tədqiqat metodları**

Məlumdur ki, XIX əsrin sonlarındanək davam edən uzun bir tarixi dövr ərzində kimyanın əsas tədqiqat metodu sintetik-preparativ metod idi. Bu metod vasitəsilə müəyyən sabit tərkibli kimyəvi birləşmə sintez edilir, müxtəlif üsullarla qarışıqlardan təmizlənir və tədqiq edilir. Başqa sözlə, kimyanın əsas tədqiqat obyektı sabit tərkibli fərdi maddələr idi. Dəyişən tərkibli fazalar və heterogen qarışıqlar həmin dövrdə diqqətdən kənar qalmışdı. Çox mühüm elmi və praktiki əhəmiyyəti olan belə obyektlərin (məhlullar, xəlitələr, şlaklar, şüşələr və s.) tədqiqi üçün XIX əsrin

sonlarında və XX əsrin əvvəllərində yeni orijinal metod-fiziki-kimyəvi analiz yarandı və formalaşdı [7, s.116-117].

Fiziki-kimyəvi analiz tarazlıq halında olan sistemin xassələrinin tərkibdən asılı olaraq öyrənilməsinə, müvafiq asılılıq qrafiklərinin qurulmasına və təhlilinə əsaslanır. Belə qrafiklər "tərkib-xassə" diaqramları adlanır. Bu diaqramların həndəsi xüsusiyyətlərini araşdırmaqla sistemdə tərkibdən asılı olaraq baş verən dəyişikliklər müəyyən edilir.

"Tərkib-xassə" diaqramları arasında faza diaqramları xüsusi əhəmiyyət kəsb edir, çünki onlar sistemin termodinamik tarazlıq halını xarakterizə edən parametrlərin (temperatur, təzyiq) tərkibdən asılılığını əks etdirir [7, s.116-117].

Faza diaqramları komponentlərin qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan termodinamik tarazlıq halının qatılığın və hal parametrlərinin qiymətlərinin geniş intervalında dolğun mənzərəsini almağa imkan verir. Məs., T-x diaqramının həndəsi xüsusiyyətlərini araşdırmaqla sistemdə komponentlərin qarşılıqlı həll olması, kimyəvi birləşmə əmələ gəlməsi, sonuncunun termiki davamlılığı, ərimə və parçalanma xarakteri və s. kimi mühüm məlumatlar əldə edilir.

Adətən hər hansı sistemi fiziki-kimyəvi analiz metodu ilə tədqiq edərkən faza diaqramları ilə yanaşı onun bir sıra xassələri də (məs., kristal qəfəs parametrləri, bərklik, sıxlıq, buxar təzyiqi, istilik keçiriciliyi və s.) ölçülür və müvafiq "tərkib-xassə" diaqramları qurulub müqayisəli təhlil edilir [7, s.116-117].

Beləliklə, fiziki-kimyəvi analiz sistemdə əmələ gələn fazaları təmiz şəkildə ayırıb tədqiq etmədən, baş verən prosesləri öyrənməyə imkan verir. Bu üsul dialektik mahiyyətlidir- burada hansısa konkret birləşmənin sintezi və tədqiqi qarşıya məqsəd kimi qoyulmur, əksinə, yeni fazaların mövcudluğu, onların qarşılıqlı təsir xarakteri və bir sıra xassələri haqqında məlumat sistemdə qarşılıqlı təsirin ümumi mənzərəsinin öyrənilməsinin məntiqi nəticəsi olaraq alınır [7, s.116-117].

Tədqiq olunan sistemlərin faza diaqramlarını qurmaq üçün sintez edilmiş və tarazlıq halına gətirilmiş nümunələr differensial termiki analiz (DTA), rentgenfaza analizi (RFA), mikroquruluş analizi (MQA), skanedici elektron mikroskopiya (SEM)

və mikrobərqliyin ölçülməsi üsulları ilə öyrənilmişdir.

### **2.3.1. Differensial-termiki analiz (DTA)**

Faza tarazlıqlarının tədqiqinin əsas metodlarından biri termiki analiz üsuludur. Termiki analiz materialın xassələrinin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsinə öyrənən bütün üsulları özündə birləşdirir [45, s.9-11; 50, s.100-109; 165]. Bu metod təbiət və texniki emlərin, o cümlədən kimyanın müxtəlif sahələrində geniş istifadə olunur. O, həmçinin müxtəlif fərdi maddələrin, məhlulların, heterogen qarışıqların tərkib və xassələrini öyrənməyə, həmçinin onlarda istilik udulması və ya ayrılması ilə müşayiət olunan fiziki və kimyəvi prosesləri araşdırmağa imkan verir.

Termofiziki xassələrin müəyyən edilməsi üçün adətən termiki analizin bir sıra variantından istifadə edilir: differensial termiki analiz, termoqravimetrik analiz, differensial skanedici kalorimetriya, dilatometriya, dielektrik termiki analiz, ayrılan qazların analizi, dinamik mexaniki analiz və.s. [165, s.546-549].

Termiki analiz metodunun müxtəlif variantları, onların əsasları, mahiyyəti bir sıra kitab və monoqrafiyalarda ətraflı şərh olunmuşdur [7, s.210-224; 9, s.167-177; 112, s.63-66; 165, s.546-549].

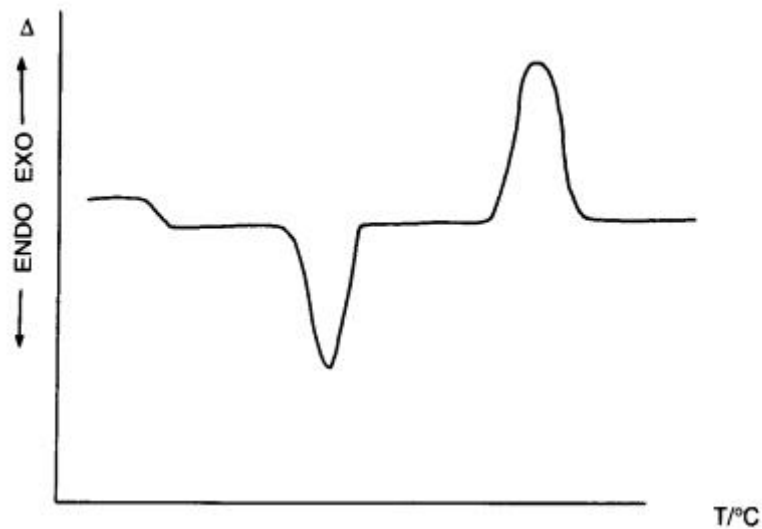
Kimyəvi reaksiyalar əksəriyyəti özünü istilik effekti kimi göstərən enerji dəyişmələri ilə müşayiət olunur. İstiliyin ayrılması ilə müşayiət olunan reaksiyalar ekzotermik, istiliyin udulması ilə müşayiət olunan reaksiyalar isə endotermik reaksiyalar adlanır.

Əksər hallarda termiki analiz üçün kütləsi çox kiçik olan nümunələrdən istifadə etmək lazım gəlir. Belə nümunələrdə istilik effektinin qiymətləri kiçik olduğu üçün onların sadə yazı əyrisində aşkar edilməsi çətin olur. Belə hallarda differensial termocüt vasitəsilə differensial yazı əyrisi (DTA əyrisi) alınır. Bu əyri üzərində piklərin ölçüsünü gücləndiricilər vasitəsilə dəyişmək optimallaşdırmaq çətin deyil.

Qeyd edilənləri nəzərə alaraq, əksər fiziki-kimyəvi proseslərdə termiki analizin DTA variantından istifadə olunur. Bu üsuldən istifadə etməklə müxtəlif proseslərin istilik effektləri hesablanır, müxtəlif qarışıqların tərkibi təyin olunur. Proses zamanı

ayrılan və ya udulan istilik effekti differensial yazı əyrisi üzərində ona uyğun sahəni ölçməklə təyin olunur. Bunun üçün cihaz istilik effekti dəqiq məlum olan bir neçə etalon maddə əsasında dərəcələnilir. Qızma əyriləri üzərində likvidus temperaturuna uyğun piklər çox yaygın olarsa, temperaturu dəqiq təyin etmək üçün soyuma əyrilərindən istifadə olunur.

Differensial termiki analiz maddələrin tərkibinin öyrənilməsində də geniş istifadə olunur [112, s.63-66]. Bu metodun əsas prinsipi öyrənilən nümunə və inert maddə (etalon) arasında fasiləsiz olaraq temperaturun (zamanın) funksiyası kimi qeyd edilən, qızdırılma və ya soyudulma şəraitlərində yaranan temperatur fərqinin analizidir. Əgər nümunədə istilik miqdarının dəyişməsi ilə müşayiət olunan hər hansı reaksiya baş verərsə etalonla bu nümunə arasında temperatur fərqi yaranır. Endotermik prosedə nümunənin temperaturu etalon materialın temperaturu ilə müqayisədə daha aşağı olur. Ekzotermik prosedə isə nümunənin temperaturu daha yüksək olur. Bir kristallik formadan digər kristallik formaya keçid prosesləri kəskin endotermik piklə ifadə olunur.



**Şəkil 2.3.1.1 Tipik qızma DTA və ya DSC əyrisi [112, s.65].**

DTA üsulu dissertasiya işində faza diaqramlarının qurulması üçün əsas metod kimi götürülmüşdür. Bu metodla tədqiq olunan sistemlərin müxtəlif tərkibli nümunələrinin qızma və soyuma əyriləri çəkilir. Əyrilər üzərində faza çevrilmələrinə uyğun gələn termiki effektlərin temperaturları qeyd olunur. Müasir DTA və DSK



qurğularında bu xüsusi proqramlar əsasında avtomatik qeyd olunur. Müşahidə olunan bütün effektlərin temperaturları və növləri (izotermik, qeyri-izotermik) xüsusi cədvəllərdə verilir. Bu məlumatlar əsasında T-x diaqramı qurulur.

Faza tarazlıqları diaqramlarını DTA üsulu ilə qurmaq üçün təcrübələr aparılan zamanı bir sıra vacib şərtlərə riayət etmək lazımdır [112, s.63-66]:

1) DTA prosesində nümunənin tərkibi dəyişməz qalmalıdır. DTA aparılan nümunənin yerləşdiyi ampula qapalı olmalı, onun materialı isə nümunəyə qarşı inert olmalıdır, çünki nümunənin əridilməsi zamanı adətən temperatur çox yüksək olur və ərintinin ampulanın materialı ilə reaksiyaya daxil olma ehtimalı artır.

2) Termiki analiz zamanı nümunə adətən vakuum şəraitində və ya təsirsiz qaz atmosferində qızdırılır. Bir sıra hallarda qızma zamanı nümunənin buxar təzyiqi kifayət qədər yüksəksəlib partlayışla nəticələnə bilər. Ona görə belə hallarda vakuum şəraiti daha əlverişlidir. İnert qaz istifadə edildikdə isə onun ampula daxilində təzyiqi tənzimlənməlidir.

3) faza keçidləri mümkün qədər tarazlıq halına yaxın şəraitdə qeydə alınmalıdır. Soyuma termoqramlarında tez-tez müşahidə olunan ifrat soyuma təsadüfi kəmiyyət olduğundan belə hallarda likvidus temperaturunu təyin etmək üçün qızma zamanı alınan nəticələr daha əlverişlidir.

4) qızma prosesini tarazlıq şəratinə yaxınlaşdırmaq üçün sürət minimal, DTA əyriyə üzərində termiki effektləri əks etdirən piklərin kifayət qədər aydın olması üçün isə yüksək olmalıdır. Elə optimal qızma sürəti seçilməlidir ki, termoqramlar üzərində nonvariant tarazlıqlar temperatur intervalında baş verən reaksiyalardan fərqləndirilə bilsin.

Bütün bu amilləri eyni zamanda nəzərə almaq çətinidir. Ona görə də DTA əyriyələrinin çəkilməsi üçün optimal şərait hər sistem üçün fərdi şəkildə seçilməlidir.

Apardığımız tədqiqatlarda müxtəlif materiallara, o cümlədən bizim tədqiqat obyektlərinə qarşı (NTE ilə çox zəngin olan xəlitələr istisna olmaqla) inert olan kvarts şüşəsindən hazırlanmış ampulalardan istifadə olunmuşdur. Kvars konteynerlərin çox geniş tətbiq tapması həm də onunla əlaqədardır ki, kvarsdan istənilən formalı ampulalar hazırlanması çətin deyil, onlarda vakuum və ya təsirsiz qaz mühiti

yaratmaq asandır. Kvars ampulaların germetikliyi DTA zamanı tədqiq edilən nümunələrin oksidləşməsinin və tərkibinin dəyişməsinin qarşısını alır. NTE ilə zəngin olan birləşmə və xəlitələrin sintezində və termiki analizində istifadə olunan ampulaların daxili səthləri qrafitləşdirilmişdir (daha ətraflı bax paraqraf 2.2).

Bir sıra müəlliflər tərəfindən müxtəlif amillərin DTA ayrılmasına təsiri tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, qızma çox sürətlə aparıldıqda temperaturları yaxın olan istilik effektləri bir birini örtür və bu, ciddi səhvlərə gətirib çıxara bilər. Qızma prosesi çox yavaş olduqda isə termoqram üzərindəki piklər yaygın olur və onların analizi çətinləşir. [7, s.210-224; 50, s.100-109] müəlliflərinə görə DTA ayrılmasında termiki effektlərin təhrif olunmasının qarşısını almaq üçün nümunənin kütləsi az olmalıdır.

DTA üsulu termiki effektlərin temperaturu haqqında dəqiq məlumatlar versə də müvafiq piklərin təbiətini heç də həmişə düzgün nüəyyən etməyə imkan vermir. Ona görə DTA nəticələrinin interpretasiyasının düzgünlüyünə nəzarət etmək üçün bir sıra başqa fiziki-kimyəvi analiz metodlarından istifadə olunur.

DTA qurğuları aşağıdakı hissələrdən ibarətdir: 1) nümunəni qızdırmaq üçün soba; 2) etalon və nümunə üçün termocütlə təchiz olunmuş yuvalar; 3) sobanın temperatur tənzimləyicisi (sobanın temperaturunun daim artırılması üçün); 4) cərəyan gücləndiricisi; 5) qeyd cihazı.

DTA ayrılmasının formasına bir sıra faktorlar təsir edir: nümunənin forması, kütləsi və ölçüsü; nümunə tutağacının hazırlandığı material; sobanın qızma sürəti; nümunə hissəciklərinin ölçüsü.

DTA-nın əsas üstünlüyü onun sadəliyi və müxtəlif təcrübi şəraitlərin (yüksək təzyiq və vakuüm) yaradıla bilməsidir.

Bizim tədqiqatlarda DTA ayrılması NETZSCH 404 F1 Pegasus sistemi xromel-alumel və Pt / Pt, Ro termocütləri), həmçinin TC-08 elektron məlumat qeydedici əsasında yığılmış çoxkanallı DTA qurğusunda çəkilməmişdir. Nümunələr vakuumlaşdırılmış kvars ampulalarda qızdırılmışdır.

Tədqiq olunan sistemlərin ərintiləri, əvvəlcədən vakuumlaşdırılmış kvars ampulalarda sintez olunmuş və termiki emaldan keçirilmişlər. Etalon kimi boş kvars

ampula və ya  $Al_2O_3$  istifadə edilmişdir. İşdə tədqiq olunan xəlitələrin kütləsi 0,3-0,5 q, qızma sürəti isə 7-12 K/dəq olmuşdur. Sadə termocüt vasitəsilə nümunənin, differensial termocüt vasitəsilə isə nümunə ilə etalon arasındakı temperatur fərqi təyin edilmişdir.

Etalonun və nümunənin eyni şəraitdə qızması üçün xüsusi şəkildə hazırlanan paslanmayan polad blokdən istifadə olunmuşdur. DTA qurğusu öncədən təmiz tallium, indium, qalay, tellur, mis, gümüş, stibium və sinkin ərimə temperaturlarına uyğun dərəcələnməmişdir.

### **2.3.2. Rentgenfaza analizi (RFA)**

Faza diaqramlarının öyrənilməsinin digər üsulları arasında rentgenfaza analizi uzun müddətdir ki, klassik metod hesab olunur. Ədəbiyyatda rentgenfaza analizinin prinsipləri geniş və ətraflı şərh olunmuşdur [50, s.62-70; 84, s. 290-293; 197, s.99-182, 262-267].

1919-cu ildə A.V.Hull, "Kimyəvi analizin yeni bir metodu" [197, s.262] məruzəsində qeyd etmişdir ki, hər bir kristallik maddənin özünəməxsus fərdi difraksiya mənzərəsi vardır və eyni bir maddə həm təmiz halda hər hansı bir qarışıqda eyni difraksiya mənzərəsi verir; maddələrin qarışıqları isə onların tərkiblərinə daxil olan fərdi maddələrin difraksiya mənzərələrinin cəmindən ibarət olur.

RFA üsulu maddənin səthindən rentgen şüalarının interferensiyası nəticəsində yaranan difraksiya mənzərəsinin təhlilinə əsaslanır. Bu metodun əsas vəzifəsi, nümunənin (qarışıqın) difraksiya mənzərəsinin təhlili əsasında müxtəlif fazaları müəyyən etməkdir.

Çoxkomponentli sistemlərdə faza tarazlıqlarını öyrənərkən DTA nəticələrinin interpretasiyası üçün RFA metodu geniş istifadə olunur. Çoxfazlı sistemdə hər bir faza spesifik fərdi difraksiya mənzərəsi verdiyi üçün RFA üsulu ilə çoxfazlı sistemdə müxtəlif maddələrin kristalları asanlıqla fərqləndirilir. Fərdi fazaların difraksiya mənzərələrindəki Breqq bucağı  $\theta_i$  və əksetmə intensivliyinə əsasən maddələr identifikasiya olunurlar [50, s.62-70; 84, s. 290-293; 197, s.99-182].

Rentgen analizinin ilkin nəticələri, difraksiya reflekslərinə uyğun Breqq bucağı ( $\theta_i$ ) qiymətləri və onlara əsasən hesablanmış müstəvilərarası məsafələrdən ( $d_i$ ) ibarətdir. Müstəvilərarası məsafələrin qiymətləri şüalanmanın dalğa uzunluğundan asılı olmayan və hər bir maddə üçün onun kristal quruluşunu və qəfəs parametrlərini əks etdirən sabit kəmiyyətlərdir.

Maddələrin identifikasiya edilməsi üçün onun təcrübədə alınmış difraksiya mənzərəsinə aid məlumatlar müasir məlumat bazalarında olan qiymətlərlə tutuşdurulur. Toz difraktoqramlarının interpretasiyası aşağıdakı əsas mərhələlərdən ibarətdir [50, s.62-70; 84, s. 290-293; 197, s.99-182]:

1. Difraktoqramlar üzərindəki piklərə uyğun əksölünmə bucaqlarının təyini;
2. Vulf-Breqq tənliyi əsasında əksölünmə bucaqlarının qiymətlərinə əsasən müstəvilərarası məsafələrin təyin edilməsi;
3. Müstəvilərarası məsafələrin təcrübədən alınmış bu qiymətlərinin məlumat bazasındakı qiymətlərlə tutuşdurulması;
4. Müstəvilərarası məsafələrin qiymətləri əsasında qəfəs parametrlərinin hesablanması.

Hazırda bu əməliyyətlərin demək olar ki, hamısı müasir rentgen difraktometrərin kompüter proqramları ilə aparılır.

Əgər tədqiqat zamanı sistemlərdə yeni aralıq fazalar aşkar edilərsə, onda müxtəlif tərkibli nümunələrin toz difraktoqramları tərkibin dəyişmə ardıcılığı ilə alt alta düzülür. Başlanğıcda və sonda ilkin fazaların toz difraktoqramları yerləşdirilir. Alınmış mənzərənin analizi difraksiya xətlərinin yeni toplusuna və difraksiya piklərinin maksimal intensivliyinə uyğun gələn tərkibləri müəyyən etməyə imkan verir. Bu tərkiblər sistemdə yeni fazanın əmələ gəlməsini əks etdirir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu tərkiblərdə ilkin fazalara uyğun difraksiya xətləri tamamilə yox olur. Beləliklə, toz difraktoqramları əsasında tərtib olunmuş belə mənzərələr ərintilərdə fazaların mövcudluğunu və itməsini izləməyə imkan verir.

RFA üsulu ilə tədqiq olunan nümunədə ikinci fazanın miqdarı kifayət qədər olmalıdır ki, onu aşkar etmək mümkün olsun. Bu minimal miqdar həmin fazanın tərkibinə daxil olan elementlərin fiziki-kimyəvi xassələrindən asılıdır. Ona görə

toz rentgenoqrafiyası üsulu fazaların homogenlik sahələrinin təyini üçün o qədər də həssas deyil. Bu məqsədlə istifadə olunan qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılı olaraq dəyişməsinə əsaslanan metod daha həssasdır və hər hansı bir birləşmə əsasında bərk məhlulların sərhəd tərkiblərini kifayət qədər təyin etməyə imkan verir. Həmin metodun mahiyyətini qısaca qeyd edək. Məlumdur ki, faza diaqramı üzərindəki birfazlı sahədə tərkibin dəyişməsilə qəfəs parametri fasiləsiz dəyişir, heterogen sahədə isə ümumi tərkibdən asılı olmadan sabit qalır. Ona görə də, verilmiş temperaturda qəfəs parametrinin tərkibdən asılılıq qrafikində fasiləsiz dəyişən xətt (əksər hallarda düz xətt) müəyyən bir nöqtədə sınıma məruz qalır və sonra üfüqi xəttə çevrilir. Bu nöqtə bərk məhlulların sərhəd tərkibinə uyğun gəlir.

Rentgen tədqiqatları üçün nümunələr sintezdən sonra müəyyən temperaturda homogenləşdirici termiki emaldan keçirilir. Əgər həmin temperaturdakı vəziyyətin saxlanması lazımdırsa, nümunələr termiki emal temperaturundan birbaşa soyudulur (tavlandırılır). Bu zaman güman edilir ki, nümunələrin halı termiki emal temperaturuna uyğundur. Toz difraktoqramı çəkmək üçün alınmış hər bir nümunə toz halına keçəndə əzilir, əzilmə zamanı meydana çıxan defektləri və kristal qəfəsin deformasiyasını aradan qaldırmaq üçün onlar, təkrar qısa müddətli (10-20 saat) termiki emal edilir. Alınmış toz difraktoqramı analiz edilir, kristal qəfəs tipləri təyin olunur və parametrləri hesablanır. Ehtiyac olduğu hallarda nümunə bir neçə temperaturda termiki emal edilir, faza tərkibi və qəfəs parametrləri yenidən təyin olunur.

Rentgen analizi faza diaqramında solidus səthinin təyin edilməsində də uğurla tətbiq edilir. Müxtəlif fazalar üçün fazalararası sərhədlərin təyin olunma qaydası, komponentlərin bərk halda məhdud həllolma əyrilərinin qurulma qaydası ilə mahiyyətə eynidir.

Bir sıra hallarda qəfəs parametrləri tərkibdən asılı olaraq zəif dəyişir. Bu hallarda qəfəs parametrinin tərkibdən asılılıq qrafiki vasitəsilə həllolmanı dəqiq təyin etmək mümkün olmur. Belə hallarda həllolma sahələrinin təyini üçün başqa üsullardan, məsələn, mikroquruluş və mikrobərklik analizi, elektrik hərəkət qüvvəsi

metodlarından istifadə olunur.

Rentgenfaza analizinin üstünlükləri aşağıdakılardır [84, s. 290-293]:

- nümunənin analizi onu parçalamadan həyata keçirilir;
- qarışıqdakı fazaların nisbi miqdarlarını qiymətləndirməyə imkan verir;
- maddənin kristal qəfəs tipini və parametrlərini təyin etməyə imkan yaradır;
- maddənin kristallik modifikasiyalarını ayırd etməyə imkan verir;
- metod etibarlıdır və yüksək sürətlidir (ekspresdir).

RFA-da toz üsulu xüsusilə geniş yayılmışdır, bu onun bir sıra üstünlüklərilə əlaqədardır: analiz üçün az miqdarda (0.5 qr.) maddə tələb olunur; nümunəni monokristal halında yetişdirməyə ehtiyac yoxdur; eyni kimyəvi birləşmənin modifikasiyaları və izomerlərini ayırd etmək mümkündür.

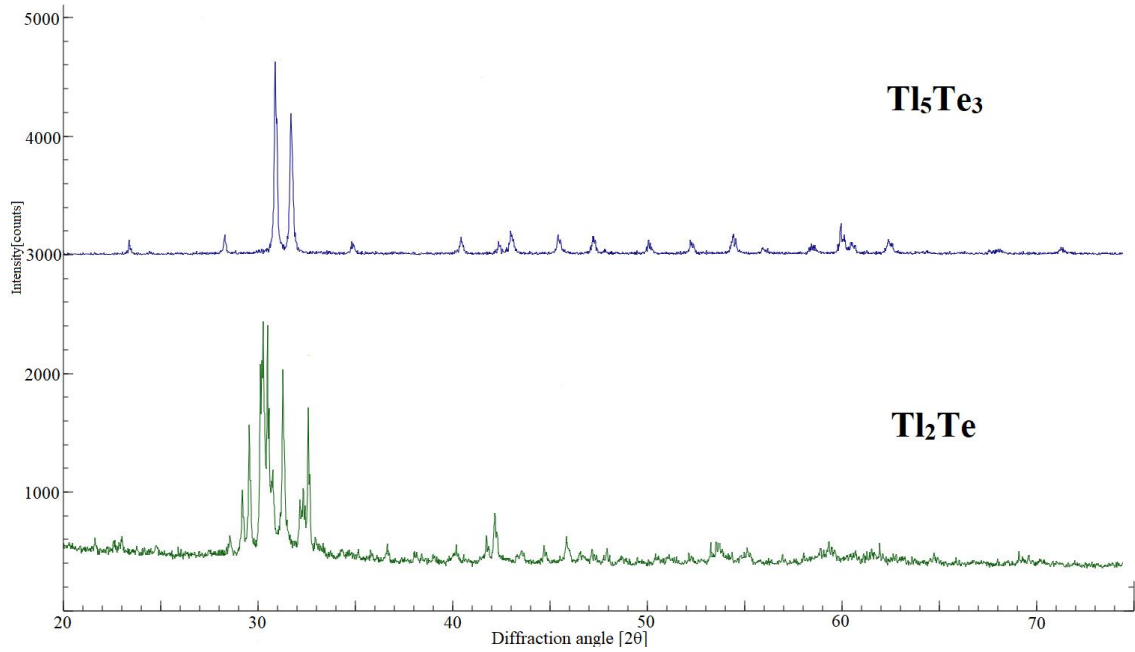
Soyutma zamanı birləşmənin yüksək temperaturda parçalanması müşahidə olunursa, o zaman yüksək temperaturu rentgen analizi istifadə olunur.

RFA üsulunun əsas çatışmazlığı onun vasitəsilə miqdarca çox az (3% və aşağı) qarışıqların aşkar edilə bilməməsidir. Bu hallarda mikroquruluşun öyrənilməsi və mikrobərkliyin ölçülməsi üsullarından istifadə edilir.

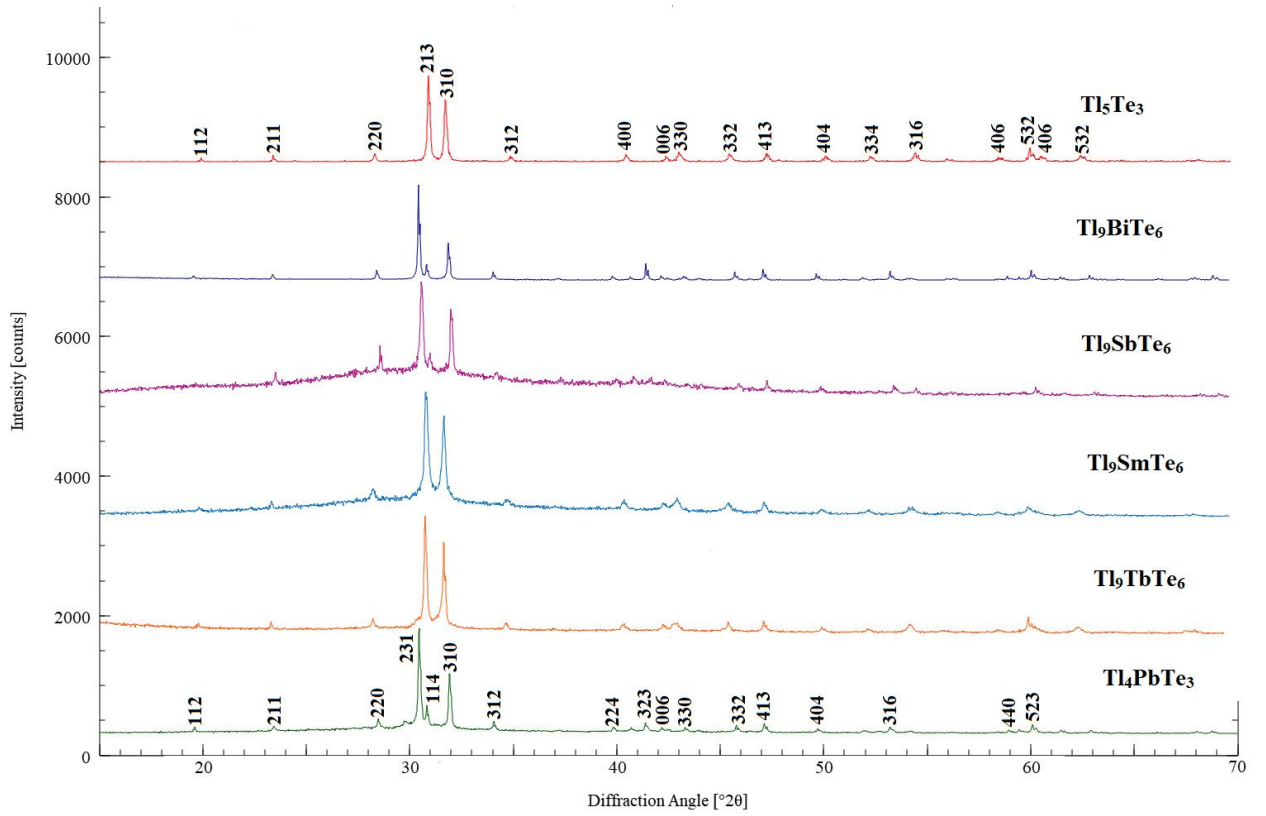
Dissertasiya işində RFA nəticələri sintez edilmiş birləşmələrin fərdiliyini yoxlamaq, müxtəlif tərkibli xəlitələrin faza tərkibini müəyyət etmək və ayrı-ayrı fazaların, xüsusən də bərk məhlulların kristal qəfəs tiplərinin və parametrlərinin hesablanması üçün istifadə edilmişdir. Şəkil 2.3.2.1 -2.3.2.3-də sintez olunmuş binar və üçlü birləşmələrinin toz difraktoqramları verilmişdir. Bu difraktoqramların müvafiq ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisəsi göstərmişdir ki, bütün sintez olunmuş birləşmələr bircinslidir və onların difraksiya mənzərələri tam indekslenir.

Tədqatlar aparmaq üçün uzun müddətli (1000 s.) termiki emal olunmuş və əzilərək toz halına keçirilmiş xəlitələr istifadə edilmişdir. Tədqiqatlar Almaniyanın Bruker D2 Phaser və D8 ADVANCE ( $\text{CuK } \alpha$  -şüalanması) difraktometrində aparılmışdır. Qəfəs parametrlərini hesablamaq üçün "TOPAS V3.0" kompüter proqramından istifadə edilmişdir.

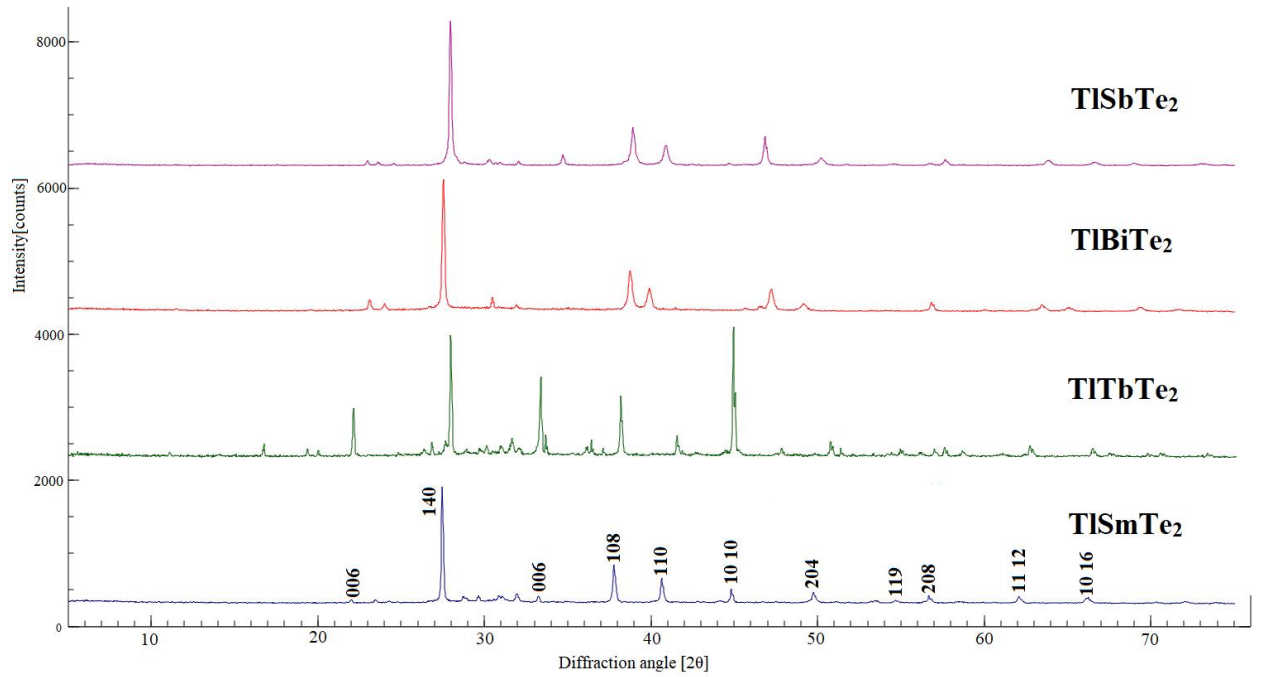
Tədqiqatımızın obyektləri geniş bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsilə xarakterizə olunur. Ona görə də, dissertasiyada RFA nəticələri difraksiya mənzərələri ilə yanaşı həm də qəfəs parametrlərinin qatılıqdan asılılıq qrafikləri şəklində təqdim edilmişdir (III və IV fəsilələr).



**Şəkil 2.3.2.1. Sintez olunmuş binar telluridlərinin toz difraktoqramları.**



**Şəkil 2.3.2.2. Sintez olunmuş  $Tl_5Te_3$  və onun üçlü quruluş analoglarının toz difraktoqramları.**



**Şəkil 2.3.2.3. Sintez olunmuş  $TlSmTe_2$ ,  $TlTbTe_2$ ,  $TlBiTe_2$  və  $TlSbTe_2$  üçlü birləşmələrinin toz difraktoqramları.**



### 2.3.3. Mikroquruluş analizi və skanedici elektron mikroskopiya

Mikroquruluş analizi (MQA) müxtəlif qarışıqlarda fazaları müəyyən etmək və onların sərhədlərini müəyyən etmək üçün istifadə edilir. MQA üsulu da fiziki-kimyəvi analizin digər üsulları kimi termiki analiz zamanı əldə edilən nəticələri interpretasiya etməyə kömək edir [45, s.11-12]. Metod çox sadə və əyanidir, çox kiçik (<1%) miqdarda olan fazaları aşkar etməyə imkan verir. Adətən mikroquruluş analizi otaq temperaturunda metaloqrafik mikroskopda aparılır.

Bərk kristallik cismin mikroskop altında tədqiqi nümunələrin neçə fazalı olmasını, bu fazaların kristallaşma ardıcılığını, maye halda fazaların təbəqələşməsi, evtektik, peritektik və s. reaksiyaların baş verməsi haqqında əyani məlumat verir.

Bərk məhlulların sərhəd tərkiblərin təyin etmək üçün, uyğun temperaturda emal olunan nümunələr kəskin soyudulmuş, mikroquruluş analizi metodu ilə tədqiq edilmişdir.

Təcrübəni aparmaq üçün əvvəlcə hamar səth hazırlanmışdır. Bunun üçün nümunə əvvəlcə abrazivlə, sonra daha narın şlif kağızı ilə şliflənmiş və suda yuyularaq cilalanmışdır. Cilalamaq üçün almaz tozu və ya  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tozundan istifadə olunmuşdur. Cilalama güzgü qədər parlaq səth əldə olunana qədər davam etdirilir. Cilalandıqdan sonra nümunə spirtdə yuyulur və filtr kağızı ilə qurudulur. Növbəti mərhələdə nümunənin səthi aşındırılır. Bu məqsədlə işdə 15 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.5q  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  və ya 1N NaOH + 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  qarışığından istifadə olunmuşdur. Çoxfazlı xəlitədə fərqli fazalar və quruluş xüsusiyyətləri olduğundan onların səthlərinin aşındırılması nəticəsində fərqli mənzərələr yaranır və bu, nümunənin mikroquruluşunu aşkar etməyə imkan verir.

Hazırda müxtəlif qarışıqların faza analizi və fərdi maddələrin element tərkibinin öyrənilməsi üçün skanedici elektron mikroskopiya (SEM) üsulu geniş tətbiq olunur.

Skanedici elektron mikroskop konsepsiyası ilk dəfə olaraq 1935-ci ildə alman fiziki M.Knoll tərəfindən təqdim etmişdir. O, nümunənin səthinin təsvirinin dəqiq fokuslanmış elektron şüalarını skan etməklə əldə edilə biləcəyini göstərmişdir. 1937-ci ildə başqa bir alman fiziki M.Ardenne [227, s.3] ilk skanedici elektron

mikroskopunu yaratmışdır. Hazırda çoxfazalı qarışıqların faza tərkibinin və fərdi fazaların element tərkibinin öyrənilməsində skanedici elektron mikroskopiya (SEM) üsulundan geniş istifadə olunur [227, s. 1-14].

Skanedici elektron mikroskopu obyektin səthini skan edən elektron zondan istifadə etməklə kiçik obyektləri böyütmək üçün istifadə olunan cihazdır [227, s.1].

SEM optik mikroskopla müqayisədə qat-qat yüksək böyütmə imkanına və həssaslığa malikdir və element tərkibini təyin etməyə imkan verir. İlk yaradılan skanedici elektron mikroskop cihazının ayırdetmə qabiliyyəti 50 nm idi, lakin müasir SEM cihazlarının ayırdetmə qabiliyyəti isə 1 nm –dir və onlar təsviri 1.000.000 dəfə böyüdə bilir [227, s.3].

SEM metodunun *üstünlükləri* aşağıdakılardır: bu üsulla geniş çeşidli nümunələr tədqiq oluna bilər; nümunə nisbətən sadə və sürətli hazırlanması mümkündür; rahat və avtomatlaşdırılmış avadanlıq metoddan istifadəni asanlaşdırır; işin icrasından başlamış təhlil, nəticələrin əldə edilməsi və vizuallaşdırılması kifayət qədər sürətlidir; təsvirləri nisbətən sadə təsvir olunur; sahə dərinliyi kifayət qədər böyükdür, eyni zamanda böyük dərinliyə malik nümunələr asanlıqla fokuslanır və 3D şəkillər yaradılır; beriliumdan urana qədər bütün elementlərinin mikrokimyəvi analizi həyata keçirilir; nümunələr quru və ya nəm ola bilər; müasir avadanlıq yüksək ayırdetmə qabiliyyətini (1 nm) əldə etməyə imkan verir; təsvir, spektrlərin alınması və difraksiya analizi bir neçə müxtəlif rejimdə alınabilir; daha bahalı müvafiq avadanlıqlarla müqayisədə əlçatandır və əlverişlidir.

SEM metodunun *çatışmazlıqları* kimi aşağıdakıları qeyd etmək olar: götürülən nümunə ölçüləri məhduddur; nümunələr yalnız bərk halda olmalıdır; elektron-dispers spektroskopiyaya (EDS) detektoru H, He və ya Li-u aşkar edə bilmir; EDS ilə element analizin dəqiqliyi məhlullarda aparılan kimyəvi analizə nisbətən aşağıdır; nümunələr vakuum altında tədqiq edilməlidir; qurğunun quraşdırılması üçün böyük (təxminən 25 m<sup>2</sup>) sahə tələb olunur; keçirici olmayan nümunələr keçirici örtüklə örtülməlidir [227, s.11].

SEM təsvirləri həmişə ağ-qara olur, çünki SEM-də istifadə olunan zond dalğa uzunluğu görünən işıq diapazonuna daxil olmayan elektronlardır [227, s.4].

SEM vasitəsilə bir sıra nümunə növləri öyrənilir: metal, ərinti, yarımkeçirici, polimer, örtük, keramika, qaya, qum, korroziya məhsulları, katalizator, membran, karbon nanoborular, nanotozlar, hüceyrə, həşərat və yarpaqlar [227, s.4].

İşdə ME520TA metalloqrafik mikroskopu və Field Emission Scanning Electron Microscope JEOLJSM-7600F markalı skanedici elektron mikroskop istifadə edilmişdir.

#### 2.3.4. Mikrobərkliyin ölçülməsi üsulu

*Mikrobərklik* nümunənin ona daha möhkəm cisimlə (indentor) təsirinə müqavimət göstərmək qabiliyyətidir, yəni materialın dağılmaya müqavimətini göstərir.

Ümumi halda, mikrobərklik aşağıdakı kimi müəyyən edilir [114, s.3]

$$H=F/A \quad (2.2.1)$$

F – səthə təsir edən qüvvə, A - səth sahəsidir.

Mikrobərkliyin ilk ölçülməsi 1640-cı ilə aid edilir: Barba yeyə ilə daşın səthini cızmışdır [114, s.2]. 1747-ci ildə Vallerius, mikrobərkliyi təyin etmək üçün bıçaq və almaz kağızdan istifadə etmişdir. Nəhayət, 1768- ci ildə Kvist mineralların mikrobərkliyini təyin etmək üçün şkala yaratmışdır. Bu şkalaya görə almaz ən möhkəm, təbaşir isə ən yumşaq material olaraq qəbul edilmişdi. Sonralar Brinell (1900 il) və Rokwell (1920 il) onların adını daşıyan mikrobərkliyin ölçülmə üsullarını təklif etmişlər. 1940-cı ildə Vickers mikrobərklik standartı təklif etmiş, 1943-cü ildə isə Meyer ilk mikrobərklik ölçən cihaz yaratmışdır [114, s.3].

Müasir mikrobərklik şkalasına görə, almaz ən sərt (10) maddə sayılır, talk ən kiçik bərkliyə malikdir (1); sementlənmiş polad ən sərt metal hesab olunur (10), qurğuşun isə ən yumşaq metaldır (1.5); ən sərt material kubik bor karbiddir (10), ən kövrək isə maqnezium hidrosiddir (1.5) [114, s.3].

Fiziki-kimyəvi analiz məqsədilə mikrobərkliyin ölçülməsi ilk dəfə N. S. Kurnakov tərəfindən istifadə olunmuşdur. Hazırda bu metod bərk maddələrin tədqiqində ən həssas metodlardan biri hesab olunur. Mikrobərkliyin ölçülməsi

yarımkeçirici sistemlərin faza tərkiblərinin öyrənilməsi üçün geniş istifadə olunur [27, s.75-95].

Mikrobərkliyin ölçülməsi zamanı indentorun formasını və materialını, həmçinin onun səthə təsir vaxtını nəzərə almaq lazımdır.

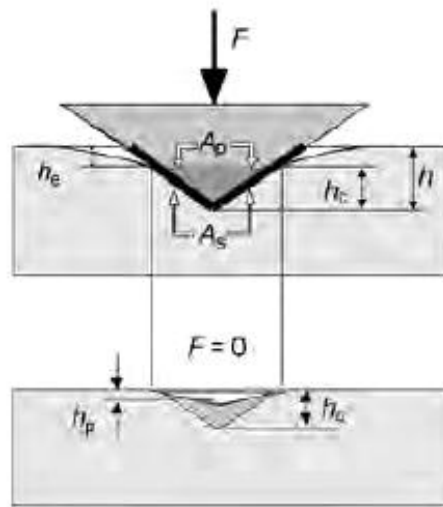
İndentorun formasından asılı olaraq mikrobərkliyin ölçməsinin bir neçə üsulları var: polad kürəcik (Brinel metodu), polad kürəcik və ya almaz konus (Rokvel) və tetraedrik almaz prizma (Vikers).

Dissertasiya işində mikrobərklik ölçmələri ПМТ-3 cihazında Vickers metodundan istifadə etməklə aparılmışdır. Metodun mahiyyəti [27, s.9-14] ətraflı şərh edilmişdir. Səthi yaxşı cilalanmış nümunəyə  $P = 20$  kq s yüklə təsir edildikdən və 30 saniyə ərzində yükün altında qaldıqdan sonra yük götürülür və almaz ucluğun nümunə səthində yaratdığı kvadratik izin hər iki diaqonalı ölçülür (şəkil 2.3.4.1).

Ölçmələr bir qayda olaraq 10-20 dəfə təkrar edilir və diaqonalın orta qiyməti tapılır. Vickers metodunda mikrobərklik aşağıdakı düsturla hesablanır

$$H_{\mu} = \frac{2P \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \frac{F}{d^2}, \quad (2.3.4.1)$$

Burada  $d$  - diaqonalının uzunluğunun orta qiyməti, mm;  $F$  - yük, N, bucaq  $\alpha = 136^{\circ}$  - dir (şəkil 2.3.4.1).



Şəkil 2.3.4.1. Vickers metodunda mikrobərkliyin ölçmə sxemi [114, s.178].

Mikrobærkliyin ölçülməsi, çoxfazalı ərintidə fərdi fazaların mikrobærkliyini ayrı-ayrılıqda ölçməyə imkan verir ki, bu da həmin üsulu ərıntilərin faza tərkibinin öyrənilməsi üçün tətbiq etməyə imkan verir.

Hər bir fərdi faza müəyyən bir mikrobærkliklə xarakterizə olunur. Bærk məhlulların əmələ gəlməsi homogenlik sahəsi daxilində mikrobærkliyin artması ilə müşayiət olunur, heterogen sahələrdə isə hər bir fazanın mikrobærkliyinin qiyməti sabit qalır. Bærk məhlulların əmələ gəlməsi zamanı mikrobærkliyin artması əvəzolunmalar nəticəsində kristal qəfəsdə gərginliyin artması ilə bağlıdır. Çox nadir hallarda stexiometrik defektləri olan birləşmələr əsasında bærk məhlulların əmələ gəlməsi mikrobærkliyin azalması ilə müşayiət oluna bilər. Bu, vakansiyalara daxil olan həllolan maddə atomlarının qəfəsin gərginliyini azaltması ilə izah olunur. Bir fazadan digərinə keçdikdə mikrobærkliyin qiyməti sıçrayışla dəyişir. Qeyri-məhdud bærk məhlulları əmələ gələn sistemlərdə mikrobærkliyin tərkibdən asılılıq əyrisi maksimumdan keçən əyri formasına malik olur [27, s.91-92].

### III FƏSİL

#### **Tl<sub>2</sub>Te-TlTbTe<sub>2</sub>-TlSbTe<sub>2</sub> VƏ Tl<sub>2</sub>Te-TlTbTe<sub>2</sub>-TlBiTe<sub>2</sub> SISTEMLƏRİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI**

Ədəbiyyat məlumatlarından (I Fəsil, paraqraf 1.1) göründüyü kimi, TlSbTe<sub>2</sub> və TlBiTe<sub>2</sub> birləşmələri yüksək termoelektrik göstəriciləri [160, s. 15-16; 218, s.2-4]ilə yanaşı həm də topoloji izolyator xassələrinə malikdirlər. Həmin birləşmələrin bu xassələrini optimallaşdırmaq üçün onlar əsasında bərk məhlullar alınması məqsəduyğundur. Çünki bərk məhlulların tərkibini müəyyən intervalda fasiləsiz dəyişmək mümkündür. Bu isə, xassələri idarə etməyə imkan yaradır. TlSbTe<sub>2</sub> və TlBiTe<sub>2</sub> birləşmələrində stibium və bismut atomlarının NTE atomları ilə əvəz olunması xüsusilə maraqlıdır. Çünki bu yolla alınan bərk məhlullar maqnit xassələrinə də malik ola bilər.

Bu baxımdan Tl<sub>2</sub>Te-TlTbTe<sub>2</sub>-TlSbTe<sub>2</sub> və Tl<sub>2</sub>Te-TlTbTe<sub>2</sub>-TlBiTe<sub>2</sub> sistemlərində faza tarazlıqlarının tədqiqi böyük maraq kəsb edir. Məlum olduğu kimi, [68, s.1650-1667] faza diaqramları tədqiq edilən sistemlərdə yeni kimyəvi birləşmələrin, dəyişən tərkibli fazaların mövcudluğunu göstərməklə yanaşı həm də onların əmələgəlmə xarakteri, mayedən ilkin kristallaşma sahələri, homogenlik sahələri, həmçinin digər fazalarla heterogen tarazlıqda olan sahələr haqqında çox qiymətli məlumatlar verir. Faza tarazlıqları haqda məlumatlar, bir qayda olaraq, sistemin likvidus səthinin proyeksiyası, həcmi faza diaqramının bir sıra izotermik və politermik kəsiklərini əhatə edən həndəsi komplekslərdən ibarət olur. Geniş bərk məhlul sahələri əmələ gələn sistemlərdə likvidus səthi ilə yanaşı solidus səthinin də proyeksiyasının qurulması məqsəduyğundur. Aşağıda tədqiq etdiyimiz sistemlər üçün belə nəticələr təqdim olunur.

#### **3.1. Tl<sub>2</sub>Te-TlTbTe<sub>2</sub>-TlSbTe<sub>2</sub> sistemi**

Bu sisteminin tədqiqinin nəticələri [1, s.32-33; 58, s.85-86; 138, s.100-106; 147, s.222-228] işlərində öz əksini tapmışlar.

$Tl_2Te-TlTbTe_2-TlSbTe_2$  sisteminin  $Tl_2Te-TlSbTe_2$  və  $Tl_2Te-TlTbTe_2$  yan tərəflərində əmələ gələn  $Tl_9TbTe_6$  və  $Tl_9SbTe_6$  üçlü birləşmələri bu sistemi iki tabeli alt sistemə bölür. Əvvəlcə  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6$  sistemin tədqiqinin nəticələrini nəzərdən keçirək. Bu alt sistem üzrə aşağıda təqdim olunan nəticələr ilkin birləşmələrin vakuum şəraitində birgə əridilməsilə sintez olunmuş və 650-700 K temperaturda 1000 saat termiki emaldan keçirilmiş nümunələr əsasında alınmışdır.

### **3.1.1. $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6$ altsistemi**

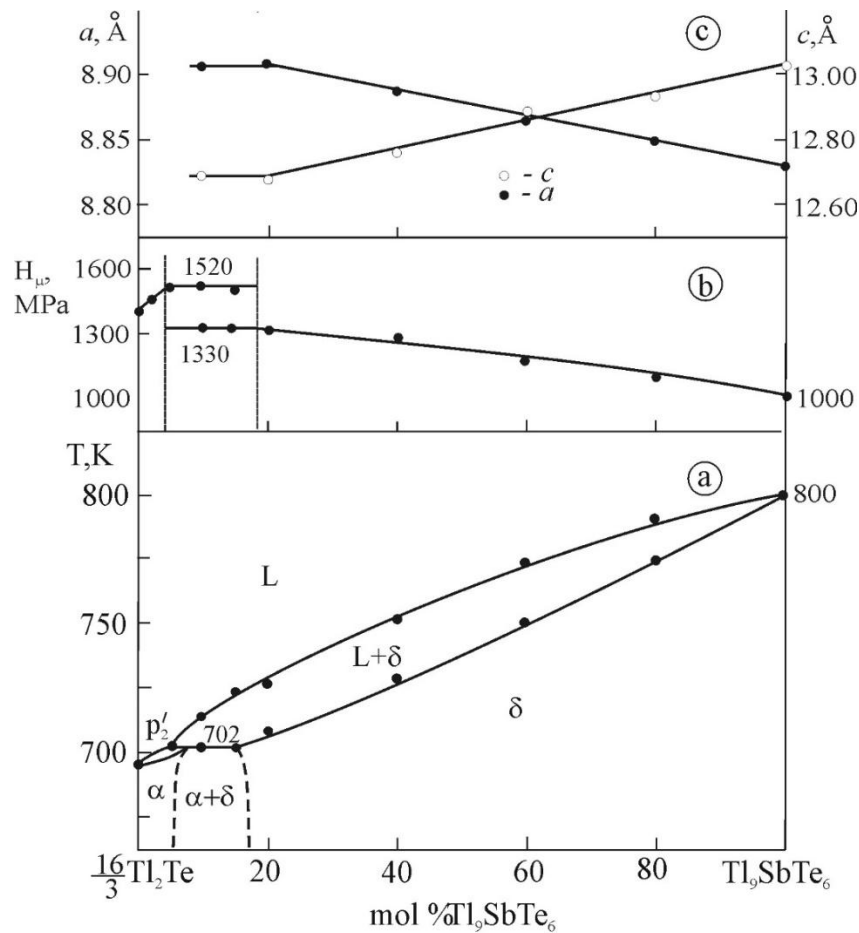
Ədəbiyyat icmalında (I Fəsl, paragraf 1.1) göstərilmişdir ki,  $Tl-Sb-Te$  sistemi [13, s. 1052-1058; 79, s. 1203-1208] müəllifləri tərəfindən öyrənilmiş və sistemdə konqruent əriyən  $Tl_9SbTe_6$  (798 K) birləşməsinin və peritektik reaksiya üzrə parçalanmaqla əriyən  $TlSbTe_2$  (753 K) birləşməsinin əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir.

Ədəbiyyat məlumatlarına görə (I Fəsil, paragraf 1.5.1)  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6$  sisteminin  $Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6$  və  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6$  yan tərəfləri üzrə faza tarazlıqları ətraflı tədqiq olunmuş [130, 362-365; 135, s.416-418] və onların T-x faza diaqramları qurulmuşdur (şəkillər 1.5.2 və 1.5.3).  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6$  sistemi üzrə aldığımız təcrübə nəticələrin təhlili zamanı bu faza diaqramlarından istifadə olunmuşdur.

Baxılan altsistemin üçüncü yan tərəfi  $Tl_2Te-Tl_9SbTe_6$  sistemi haqda ədəbiyyatda ziddiyyətli məlumatlar vardır. [79, s. 1203-1208] müəlliflərin nəticələrinə görə  $Tl_2Te-Tl_9SbTe_6$  sistem ilkin birləşmələri arasında qeyri-məhdud bərk məhlulların əmələgəlməsi ilə xarakterizə olunur. Lakin [8, s.1408-1409]-ə görə isə sistemdə  $Tl_2Te$  yaxınlığında bərk məhlullarda morfotrop faza keçidi müşahidə olunur.  $Tl_2Te$  (F. qr. $C_2/C$ ) və  $Tl_9SbTe_6$  (F.qr.  $I/4m$ ) birləşmələrinin tamamilə fərqli kristal quruluşa sahib olduğunu nəzərə alsaq, bu iddia kifayət qədər əsaslı görünür. Bunu nəzərə alaraq  $Tl_2Te-Tl_9SbTe_6$  sistemi yenidən tədqiq edilmişdir.

Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub> sistemi üçün DTA, mikrobərklik və kristal qəfəs parametrləri

Faza	Termik effektlər, K	Mikrobərklik, MPa	Qəfəs parametrləri Å
Tl <sub>2</sub> Te	695	1400	$a = 15.662(8)$ ; $b = 8.987(4)$ ; $c = 31.196(12)$ , $\beta = 100.760$ , $z = 44$
Tl <sub>9,95</sub> Sb <sub>0,05</sub> Te <sub>5,05</sub>	702	1515	-
Tl <sub>9,9</sub> Sb <sub>0,1</sub> Te <sub>5,1</sub>	702-715	1330; 1520	-
Tl <sub>9,8</sub> Sb <sub>0,2</sub> Te <sub>5,2</sub>	708-728	1320	$a = 8.9098(4)$ ; $c = 12.6792(10)$
Tl <sub>9,6</sub> Sb <sub>0,4</sub> Te <sub>5,4</sub>	727-753	1270	$a = 8.8889(5)$ ; $c = 12.7604(9)$
Tl <sub>9,5</sub> Sb <sub>0,5</sub> Te <sub>5,5</sub>	740-762	-	-
Tl <sub>9,4</sub> Sb <sub>0,6</sub> Te <sub>5,6</sub>	750-773	1180	$a = 8.8690(4)$ ; $c = 12.8416(9)$
Tl <sub>9,2</sub> Sb <sub>0,8</sub> Te <sub>5,8</sub>	775-790	1100	$a = 8.8490(3)$ ; $c = 12.9228(9)$
Tl <sub>9</sub> SbTe <sub>6</sub>	800	1000	$a = 8.8301(2)$ ; $c = 13.0039(10)$



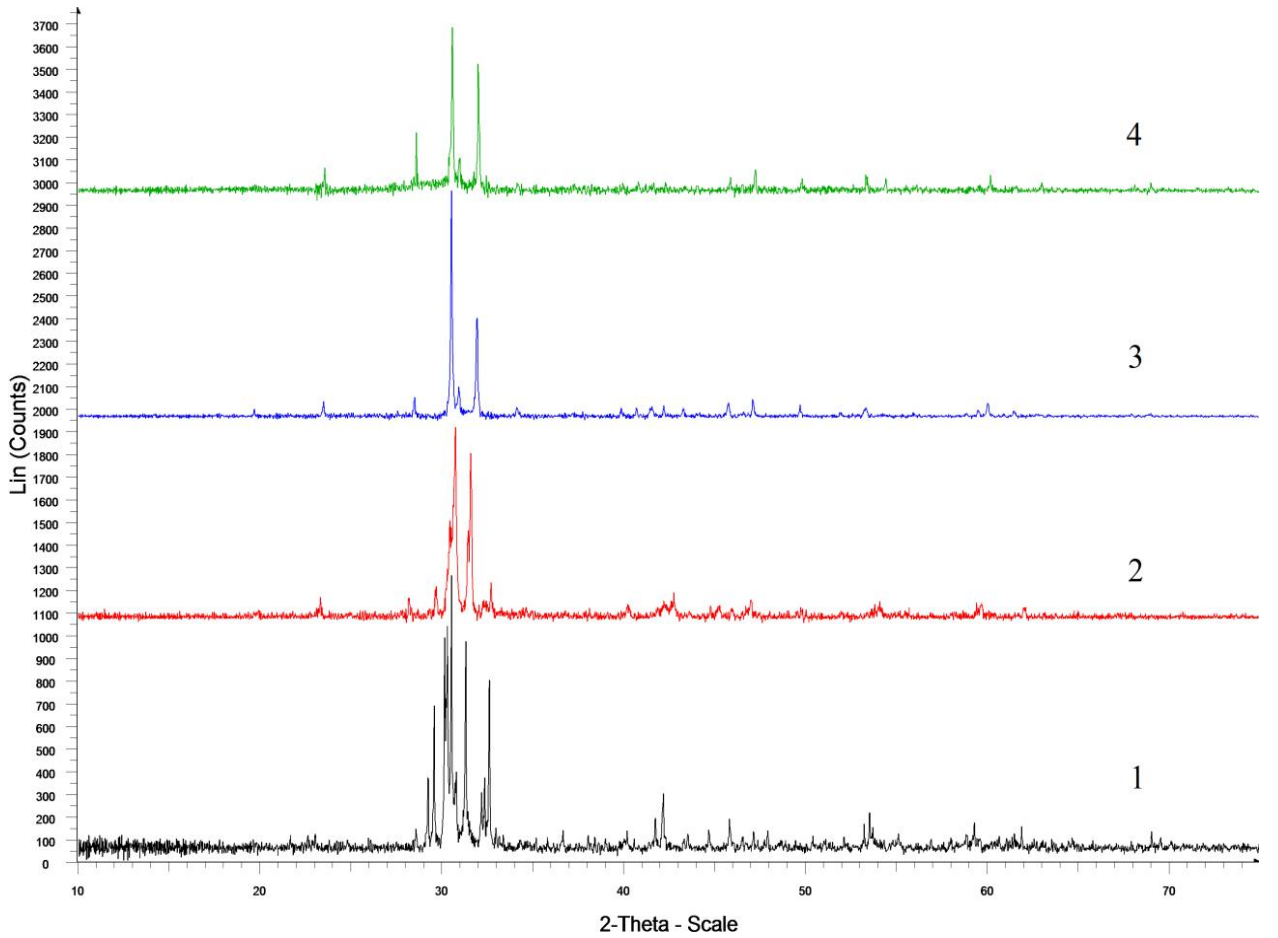
Şəkil 3.1.1.1 Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub> sisteminin faza diaqramı (a), mikrobərkliyin (b) və qəfəs parametrlərinin (c) tərkibdən asılılıqları.

Alınmış təcrübi nəticələr (cədvəl 3.1.1) əsasında göstərilmişdir ki, Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub> (şəkil 3.1.1) peritektik tipli kvazibinar sistemdir. Peritektik tarazlıqda



$L+\delta \leftrightarrow \alpha$  olan maye fazanın koordinatları 5 mol.%  $Tl_9SbTe_6$  və 702 K -dir ( $\alpha$ - və  $\delta$  – müvafiq olaraq  $Tl_2Te$  və  $Tl_9SbTe_6$  əsasında məhlullardır).  $\alpha$ - və  $\delta$ - fazalarının homogenlik sahələri ikifazlı  $\alpha + \delta$  sahəsi ilə ayrılır.

Peritektik tarazlıq temperaturunda  $Tl_2Te$  üçün homogenlik sahəsi təxminən 7 mol%,  $Tl_9SbTe_6$  üçün isə 85 mol.% təşkil edir. Temperaturun azalması ilə bu sahələr bir qədər daralır və otaq temperaturunda mikrobərklik ölçmələrinə və RFA nəticələrinə görə ~ 5 mol.% və ~ 80 mol.% təşkil edir.



**Şəkil 3.1.1.2.  $Tl_2Te$   $Tl_9SbTe_6$  sisteminin bəzi nümunələrinin otaq temperaturunda ovuntu diffraksiya mənzərələri. 1-  $Tl_2Te$ ; 2- 15mol%  $Tl_9SbTe_6$ ; 3-20 mol%  $Tl_9SbTe_6$ ; 4- $Tl_9SbTe_6$ .**

Toz rentgen diffraksiya mənzərəsi  $Tl_2Te$ - $Tl_9SbTe_6$  sistemində geniş bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsini təsdiqləyir (şəkil 3.1.1.2). Bu nəticələrə görə 10-15 mol%  $Tl_9SbTe_6$  tərkibli ərintilər (2 difraktoqramı) ikifazlıdır və özündə  $\delta$ -fazanın

refleksləri ilə yanaşı  $Tl_2Te$  əsasında  $\alpha$ -fazanın reflekslərini də saxlayır. 20 mol%  $Tl_9SbTe_6$  və daha artıq stibium tərkibli nümunələr bİrfazalıdır və onların difraktoqramları  $Tl_5Te_3$  tipli difraksiya mənzərəsinə uyğundur. >20 mol%  $Tl_9SbTe_6$  tərkibli bərk məhlullar Veqard qanununa tabedirlər (şəkil 3.1.1). Bu bərk məhlulların qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılıq əyriləri üzərində 20 mol%  $Tl_9SbTe_6$  tərkibdə müşahidə olunan sınma nöqtələri  $\delta$ -fazanın doymuş tərkibini göstərir.

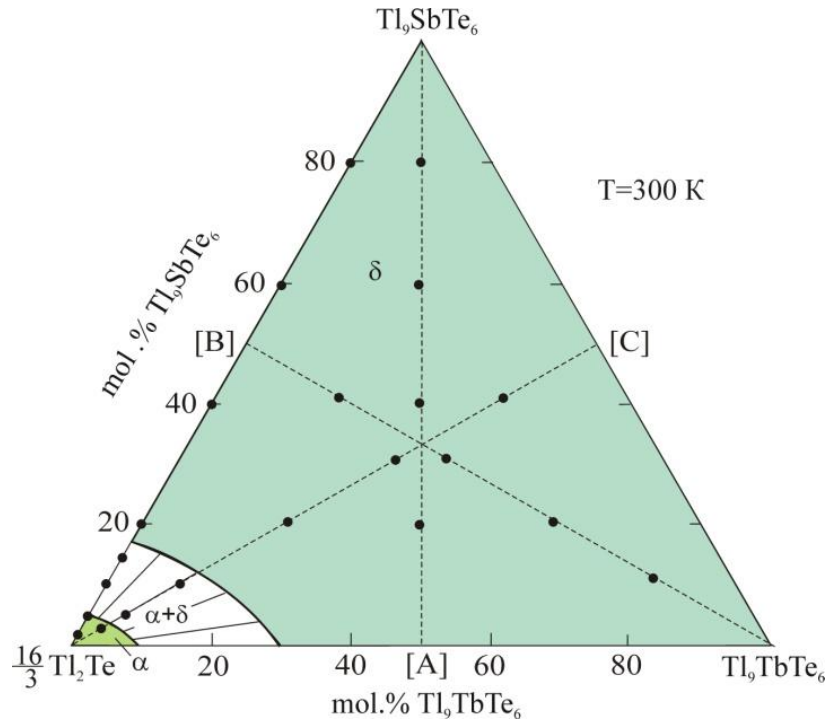
Mikrobərklik ölçmələri də qurulmuş faza diaqramını təsdiq edir (şəkil 3.1.1). İlkin birləşmələrin mikrobərkliklərinin qiymətləri bərk məhlulların homogenlik sahələrində artır,  $\alpha + \delta$  ikifazalı sahəsində isə sabit qalır.  $H_{\mu-x}$  əyriləri üzərindəki sınma nöqtələri 5 və 18 mol%  $Tl_9SbTe_6$  tərkiblərinə uyğun gəlir ki, bu da müvafiq olaraq  $\alpha$ - və  $\delta$ - fazaların sərhad tərkiblərinə uyğundur.

***Bərkfaza tarazlıqları diaqramı*** (şəkil 3.1.1.3)  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6$  sistemində otaq temperaturunda faza sahələrinin yerləşməsinə əyani şəkildə göstərir. Şəkildə tədqiq olunan daxili politermik kəsiklər və xəlitələrin tərkibləri göstərilmişdir. Göründüyü kimi, sistem ikifazalı ( $\alpha + \delta$ ) sahəsi ilə ayrılan iki bİrfazalı ( $\alpha$ - və  $\delta$ -) sahədən ibarətdir. Beləliklə, faza diaqramının 300 K-də izotermik kəsiyi göstərir ki,  $\delta$ -fazanın homogenlik sahəsi qatılıq üçbucağının 90 %-dən artıq sahəsini tutur.

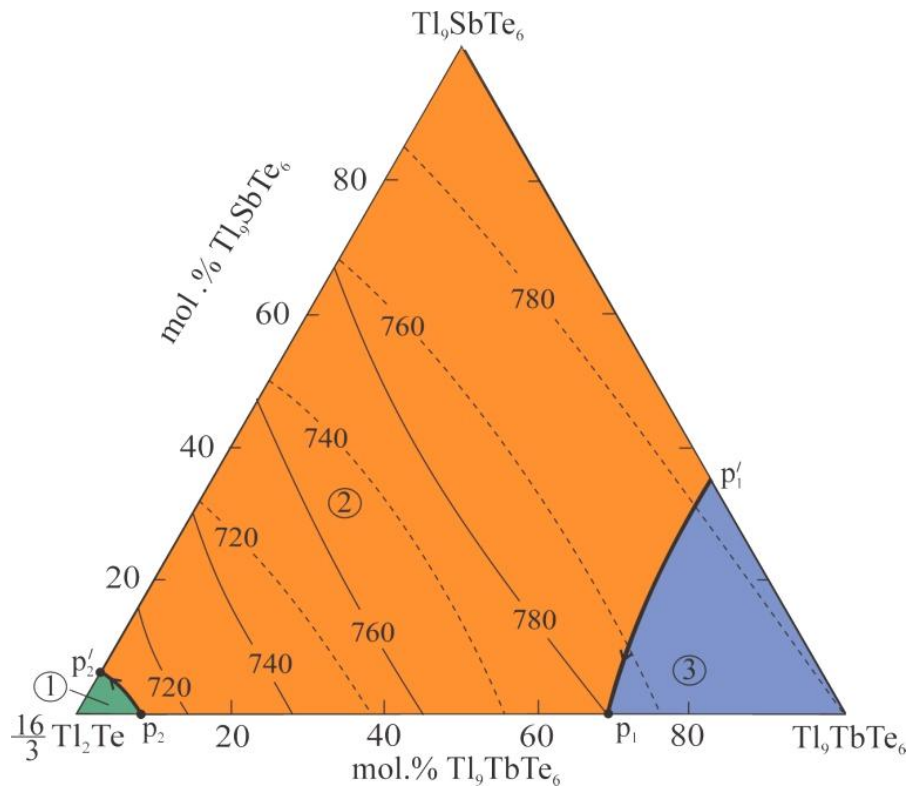
***$Tl_2Te-Tl_9SbTe_6-Tl_9TbTe_6$  sisteminin likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyaları*** (şəkil 3.1.1.4). Şəkildə bütöv xətlər likvidus səthinin, punktirlər isə solidus səthinin izotermələrini göstərir.

Bu sistem çox geniş  $Tl_5Te_3$  tipli bərk məhlul sahəsinin əmələgəlməsilə səciyyələnir. Ona görə də bizim tərəfimizdən onun həm likvidus, həm də solidus səthlərinin proyeksiyaları qurulmuşdur.

$Tl_2Te-Tl_9SbTe_6-Tl_9TbTe_6$  sisteminin likvidus səthi üç ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir. Bu sahələrdə maye fazadan ilkin olaraq  $\alpha$ - və  $\delta$ -fazalar (1 və 2 sahələri), həmçinin tərkibcə baxılan qatılıq müstəvisindən kənarda yerləşən  $TlTbTe_2$  birləşməsi (3 sahəsi) kristallaşırlar. Sonuncu sahədə  $TlTbTe_2$  birləşməsinin maye məhluldan ilkin olaraq kristallaşması dolayısı ilə RFA üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Bunun üçün həmin sahədən götürülmüş nümunə DTA üsulu ilə tədqiq edildikdən



**Şəkil 3.1.1.3.  $Tl_2Te-Tl_9SbTe_6-Tl_9TbTe_6$  sisteminin 300 K temperaturunda bərkfaza tarazlıqları diaqramı. Qırıq xətlər və nöqtələr tədqiq olunmuş kəsiklər və xəlitələrdir.**



**Şəkil 3.1.1.4.  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6$  sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlkin kristallaşma sahələri: 1- $\alpha$ ; 2- $\delta$ ; 3-  $TlTbTe_2$ .**

sonra termiki emal olunmadan rentgenoqrafik üsulla öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, həmin nümunənin toz difraktoqramında başqa fazalarla yanaşı  $TlTbTe_2$  birləşməsinə aid difraksiya xətləri də vardır. Bu, həmin tərkibli maye məhlullardan ilkin olaraq məhz  $TlTbTe_2$  birləşməsinin kristallaşdığını sübut edir.

Yuxarıda sadalanan üç likvidus səthi bir birilə  $L+TlTbTe_2 \leftrightarrow \delta$  və  $L+\delta \leftrightarrow \alpha$  peritektik reaksiyalarını əks etdirən monovariant  $p_1p_1'$  və  $p_2p_2'$  əyriləri ilə sərhədlənir. Sistemin solidusu (qırıq xətlə izotermlər)  $\alpha$  - və  $\delta$ -fazaların kristallaşmasının başa çatmasını əks etdirən 2 səthdən ibarətdir.

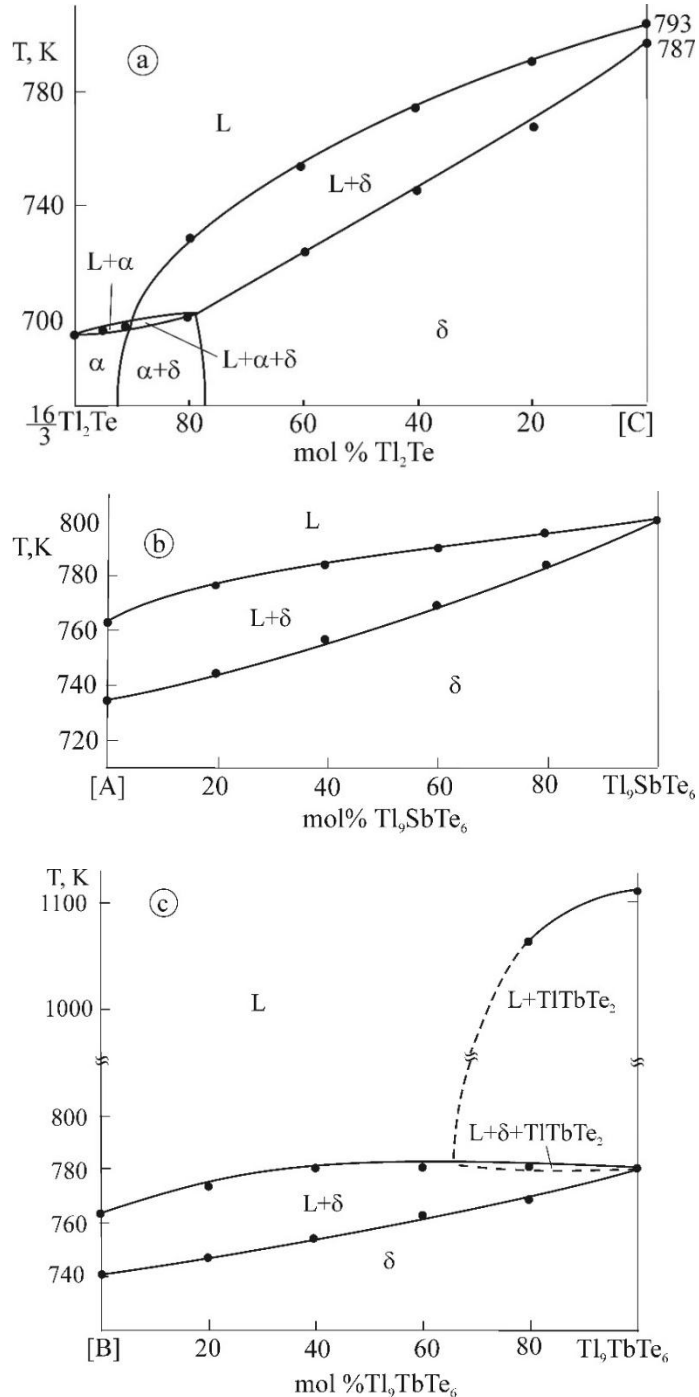
Şəkil 3.1.1.4-dən görünür ki,  $Tl_2Te-Tl_9SbTe_6-Tl_9TbTe_6$  sistemində çox geniş qatılıq sahəsində mayedən  $Tl_5Te_3$  quruluşlu  $\delta$ - bərk məhlullar kristallaşır. Bu, həmin fazanın monokristallarının maye məhluldan istiqamətli kristallaşma yolu ilə yetişdirilməsi üçün yaxşı imkanlar yaradır.

***$Tl_2Te-Tl_9SbTe_6-Tl_9TbTe_6$  sisteminin politermik kəsikləri (şəkil 3.1.1.5)*** bu sistemin T-x-y həcmi diaqramı üzərində  $\alpha$ -,  $\delta$ - fazaların və  $TlTbTe_2$  birləşməsinin ilkin kristallaşma sahələrinin sərhədlərinin, həmçinin digər faza sahələrinin sərhədlərinin dəqiqləşdirməsi məqsədilə qurulmuşdur. Bunun üçün qatılıq üçbuvağının hər üç təpəsindən qarşı tərəflərə perpendilukyar olan  $Tl_9SbTe_6-[A]$ ,  $Tl_9TbTe_6-[B]$  və  $Tl_2Te-[C]$  kəsikləri tədqiq edilmişdir (burada A, B və C – müvafiq sərhəd sistemlərinin 1:1 tərkibli nümunələridir).

***$Tl_2Te-[C]$  kəsiyi.*** Bu kəsik üzrə likvidus  $\alpha$  - və  $\delta$ -fazaların ilkin kristallaşma əyrilərindən ibarətdir. Həmin əyrilərin kəsişmə nöqtəsi  $L+\delta \leftrightarrow \alpha$  monovariant peritektik reaksiyasını əks etdirir. Bu proses monovariant olduğundan T-x diaqram üzərində  $L+\delta+\alpha$  üçfazlı sahəsi mövcud olmalıdır. Bu sahənin mövcud olduğu temperatur intervalı çox kiçik olduğundan onu təcrübi olaraq təyin etmək mümkün olmamışdır. Faza diaqramında həmin sahə politermik kəsiklərin qurulması qaydaları təmin etmək üçün şərti sərhədləndirilmişdir. Solidusdan aşağıda bu kəsik üzrə 3 faza sahəsi ( $\alpha$ -,  $\alpha+\delta$  və  $\delta$ -) müşahidə olunur (şəkil 3.1.1.5,a).

***$Tl_9SbTe_6-[A]$  kəsiyi.*** Bu kəsik boyunca mayedən yalnız  $\delta$ -faza kristallaşır (şəkil 3.1.1.5, b) və solidusdan aşağıda da həmin faza bircinsli halda mövcuddur. Faza

tarazlıqları kifayət qədər sadə mənşərəyə malikdir, heç bir nonvariant və monovariant tarazlıq müşahidə edilmir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki,  $L+\delta$  ikifazlı sahəsində tarazlıqda olan fazaların tərkiblərini göstərən konnod xətləri baxılan kəsiyin müstəvisindən kənara çıxır. Bunu [A] tərkibli nümunəyə uyğun konnod xəttinin  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6$  yan tərəfi boyunca yerləşməsi (Şəkil 3.1.1.3) sübut edir.



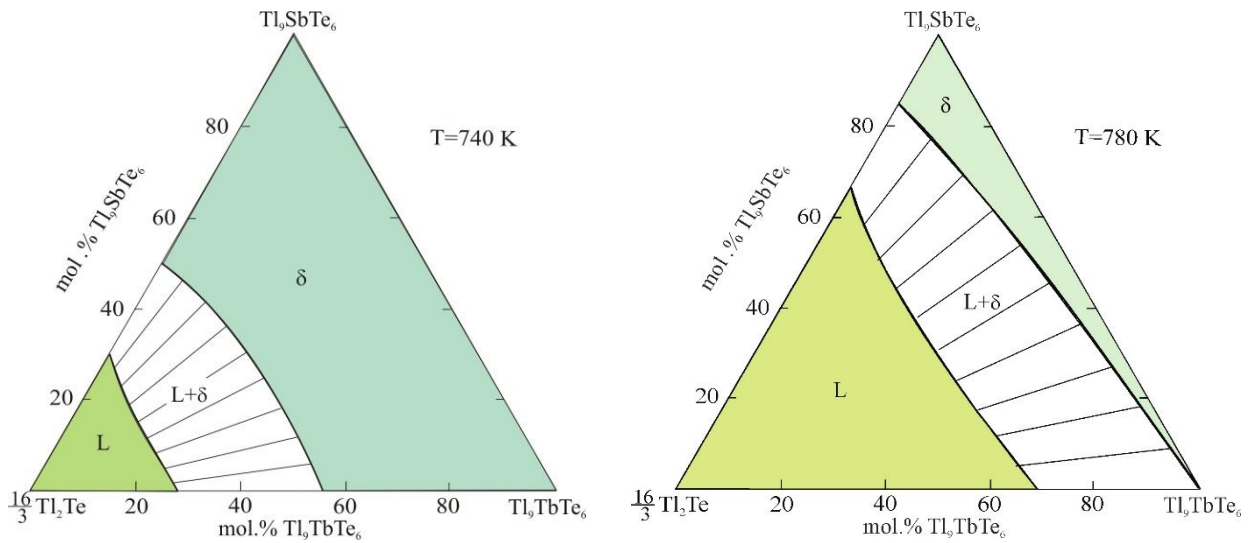
**Şəkil 3.1.1.5.  $Tl_2Te - Tl_9TbTe_6 - Tl_9SbTe_6$  sisteminin  $Tl_9SbTe_6$ -[A],  $Tl_9TbTe_6$ -[B] və  $Tl_2Te$ -[C] politermik kəsikləri. Burada A, B və C – müvafiq sərhəd sistemlərinin 1:1 tərkibli nümunələri.**

**$Tl_9TbTe_6$ -[B] kəsiyi.** Şəkil 3.1.1.5,c-dən göründüyü kimi, bu kəsik üzrə <65 mol%  $Tl_9TbTe_6$  tərkib sahəsində mayedən ilkin olaraq  $\delta$ -faza kristallaşır.  $Tl_9TbTe_6$ -la daha zəngin sahədə isə  $TlTbTe_2$  birləşməsinin ilkin kristallaşması müşahidə olunur. Bu birləşmənin ilkin kristallaşmasından sonra sistemdə  $L+TlTbTe_2 \leftrightarrow \delta$  monovariant peritektik reaksiyası baş verir və nəticədə  $L+TlTbTe_2+\delta$  üçfazlı sahəsi yaranır. Lakin bu sahənin mövcud olduğu temperatur intervalı çox kiçik olduğuna görə, o, differensial termiki analiz üsulu ilə fiksə edilmir. Ona görə də faza diaqramında bu sahə qırıq xətlərlə qeyd edilmişdir. Baxılan kəsik üzrə bütün ərintilərin kristallaşması  $\delta$ - fazasının əmələ gəlməsi ilə başa çatır. Çünki,  $L+TlTbTe_2 \leftrightarrow \delta$  peritektik reaksiyasında  $TlTbTe_2$  birləşməsi tam sərf olunur və mayenin artıq qalan hissəsi birbaşa  $\delta$ - fazaya kristallaşır.

Yekunda qeyd edək ki, baxılan hər üç politermik kəsiyin ilkin komponentlərindən biri müəyyən tərkibli  $\delta$ -bərk məhluldur. Ordinat oxunda bu fazaların əriməsinə (kristallaşmasına) 2 nöqtənin uyğun gəlməsi onların temperatur intervalında kristallaşmalarını əks etdirir. Həmin temperatur intervallarında  $L+\delta$  ikifazlı sahəsinə uyğun konnod xətlərinin istiqamətləri bu politermik kəsiklərin müstəvilərindən kənara çıxır. Ona görə də, hər üç kəsik üzrə müvafiq ikifazlı sahələrdə də konnod xətləri kəsik müstəviləri ilə üst-üstə düşür. Bunu daha əyani əks etdirmək üçün tədqiq edilən sistemin faza diaqramının izotermik kəsiklərinin qurulması məqsədəuyğundur. Aşağıda sistemin faza diaqramının iki izotermik kəsiyi verilir.

**Faza diaqramının 740 və 780 K temperaturlarda izotermik kəsikləri** (şəkil 3.1.1.6). Hər iki izotermik kəsik yalnız  $\delta$ -fazanın likvidus və solidus səthlərini kəsir. Ona görə də onlar üzərində birfazlı maye və  $\delta$ -faza sahələri, həmçinin  $L+\delta$  ikifazlı sahəsi mövcuddur. Həm maye faza həm də  $\delta$ -faza tərkibcə baxılan qatılıq üçbucağı üzərində yerləşdiyindən  $L+\delta$  ikifazlı sahəsində konnod xətləri də tədqiq olunan qatılıq müstəvisində yerləşir. Qeyd etmək lazımdır ki, ilkin  $Tl_9TbTe_6$  və  $Tl_9SbTe_6$  birləşmələrinin ərimə temperaturları (780 və 790 K) yaxın olduğundan  $L+\delta$  ikifazlı sahəsində konnod xətlərinin

istişamətləri qatılıq üçbucağının  $Tl_2Te$  təpəsindən çıxan şüa xətlərilə praktik olaraq üst-üstə düşür.



**Şəkil 3.1.1.6.  $Tl_2Te$ - $Tl_9SbTe_6$ - $Tl_9TbTe_6$  sisteminin 740 və 780 K K temperaturunda izotermik kəsikləri.**

Şəkil 3.1.1.6-dan görünür ki, temperaturun cəmi 40 dərəcə arması ilə maye fazanın mövcudluq sahəsi (L- sahəsi) kəskin genişlənir,  $\delta$ -fazanın homogenlik sahəsi isə  $Tl_9SbTe_6$ - $Tl_9TbTe_6$  yan sərhəd sisteminə doğru sürüşməklə kəskin daralır. Müvafiq olaraq  $L+\delta$  ikifazlı sahəsi də həmin sərhəd sisteminə doğru yerdəyişir.

Baxılan izotermik kəsiklərin yuxarıda təqdim olunan politermik kəsiklərlə müqayisəsi aydın göstərir ki, şəkil 3.1.1.6-da  $L+\delta$  sahələrindəki konnod xətlərinin istiqamətləri şəkil 3.1.1.1.5-də göstərilən kəsiklərin  $T$ - $x$  müstəviləri ilə üst-üstə düşür, onları kəsb keçir. Qeyd etmək lazımdır ki, həcmi hal diaqramlarının əksər politermik kəsiklərində bu hal müşahidə olunur. Ona görə də belə kəsiklərin heterogen sahələrindəki nöqtələr fiqurativ nöqtə hesab edilə bilməz.

### 3.1.2. $Tl_9TbTe_6$ - $TlTbTe_2$ - $TlSbTe_2$ - $Tl_9SbTe_6$ alt sistemi [58, 61, 138]

Bu sisteminin tədqiqinin nəticələri [58, s.85-86; 61, s.136; 138, s. 100-106] işlərində öz əksini tapmışlar.

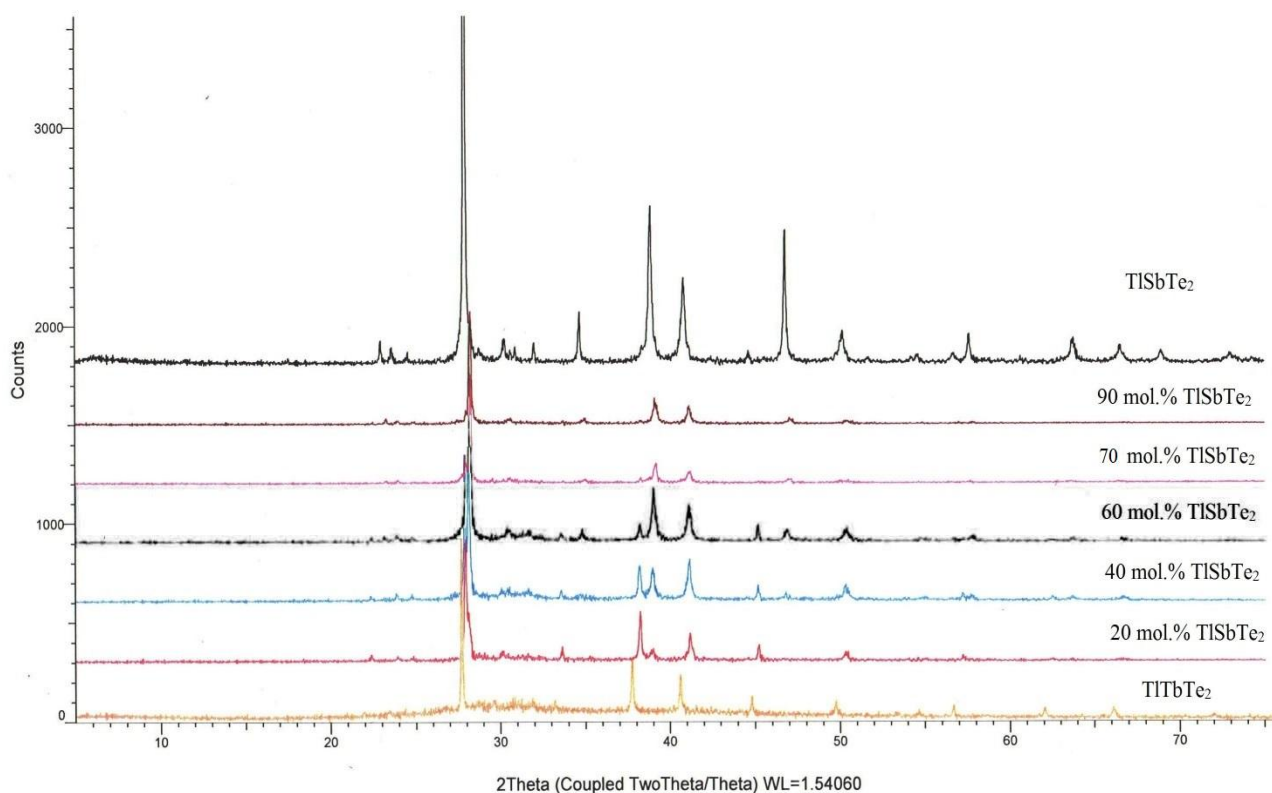
Bu sistem üzrə aşağıda təqdim olunan nəticələr ilkin birləşmələrin vakuum şəraitində birgə əridilməsilə sintez olunmuş və 700 K temperaturda 600-1000 saat intervalında termiki emaldan keçirilmiş nümunələr əsasında alınmışdır.

Əvvəlcə sərhəd  $\text{TlSbTe}_2\text{-TlTbTe}_2$  sistemi öyrənilmişdir. İlkin birləşmələrin izostruktur olması onlar arasında fasiləsiz bərk məhlul sırası əmələ gəlməsi ehtimalını kəskin artırdığından əvvəlcə nümunələr 20 mol% addımla hazırlanmışdır. Lakin ilkin nəticələr bu birləşmələr əsasında məhdud bərk məhlul sahələri əmələ gəlməsini göstərdi. Ona görə də bir sıra əlavə nümunələr də sintez olundu.

**$\text{TlSbTe}_2\text{-TlTbTe}_2$  sistemi.** Bu sistemin bəzi xəlitələrinin toz difraktoqramları şəkil 3.1.2.7-də göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, 80 və 90 mol%  $\text{TlSbTe}_2$  tərkibli xəlitələrin difraksiya mənzərələri  $\text{TlSbTe}_2$  ilə keyfiyyətcə eynidir və təmiz  $\text{TlSbTe}_2$  birləşməsinə nəzərən bir qədər "sürüşür". 20, 40 və 60 mol%  $\text{TlSbTe}_2$  tərkibli nüminələrin difraksiya mənzərələri isə  $\text{TlSbTe}_2$  və  $\text{TlTbTe}_2$  birləşmələrinin əksölünmə refleksləri toplularından ibarətdir. Bu isə onların ikifazalı olduğunu göstərir.

Toz difraktoqramları əsasında fazaların kristal qəfəs tipləri təyin edilmiş və "TOPAS V3.0" kompüter proqramı vasitəsi ilə parametrləri hesablanmışdır (cədvəl 3.1.2.1). İlkin birləşmələr əsasında bərk məhlulların homogenlik sahələrini dəqiqləşdirmək üçün qəfəs parametrlərinin qatılıqdan asılılıq qrafiki qurulmuşdur (şəkil 3.1.2.8). Qrafikdən göründüyü kimi, bərk məhlullarda  $\text{Sb} \rightarrow \text{Tb}$  əvəzlənməsi zamanı  $a$  parametrinin qiyməti 4.4245 Å-dən 4.4155 Å-ə qədər azalır,  $c$  parametrinin qiyməti isə 23.3025 Å-dən 24.2682 Å-ə qədər artır. Hər iki parametrin tərkibdən asılılıq xətləri  $\sim 30$  və 90 mol%  $\text{TlTbTe}_2$  tərkiblərində sınıma nöqtələrinə malikdir və aralıq tərkiblərdə parametrlər qatılıqdan asılı olmadan sabit qalırlar. Sınıma nöqtələri müvafiq olaraq  $\text{TlSbTe}_2$  və  $\text{TlTbTe}_2$  əsasında  $\beta_2$ - və  $\beta_1$ -bərk məhlulların qarşılıqlı doymuş tərkiblərinə uyğundur. Qeyd etmək lazımdır ki,  $\beta_1 + \beta_2$  ikifazalı sahəsində ərintilərin ümumi tərkibindən asılı olmayaraq hər iki fazanın qəfəs parametrlərinin sabit qiymətə malik olması dolayısı ilə xəlitələrin tarazlıq halında olmasını da əks etdirir.



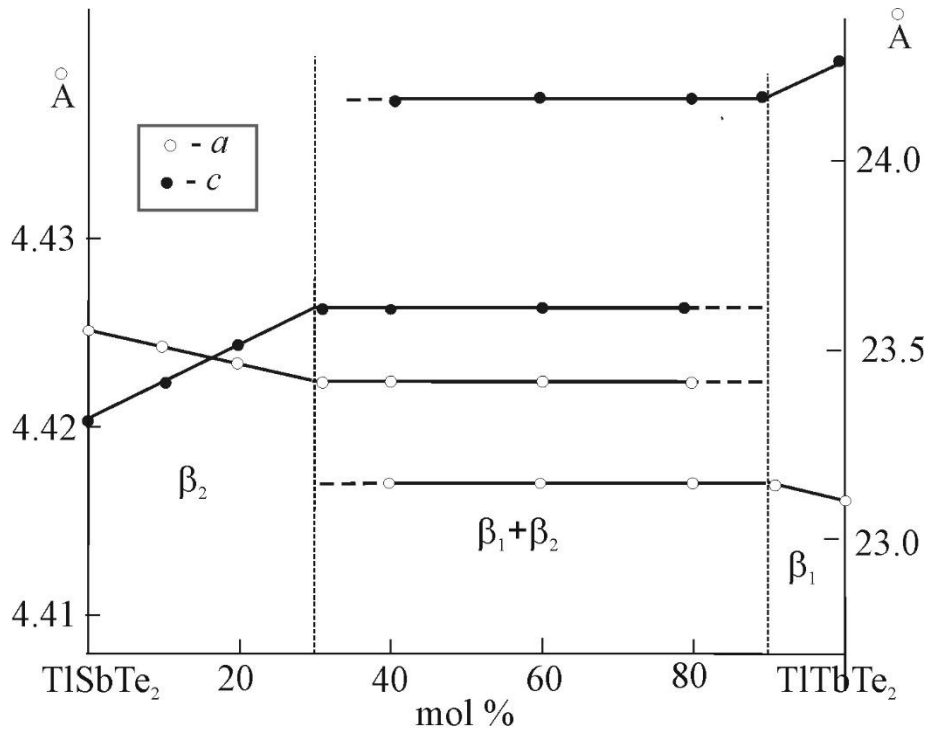


**Şəkil 3.1.2.7. TlSbTe<sub>2</sub>-TlTbTe<sub>2</sub> sisteminin bəzi nümunələrinin otaq temperaturunda toz difraktoqramları.**

### Cədvəl 3.1.2. 1

**TlSbTe<sub>2</sub>-TlTbTe<sub>2</sub> sistemin üçün bəzi nümunələrinin faza tərkibi və qəfəs paramterləri**

Tərkib, mol % TlTbTe <sub>2</sub>	Faza tərkibi	Rombik qəfəs parametrləri, Å
TlSbTe <sub>2</sub>	$\beta_2$	$a = 4.4245(4); c = 23.3025(20)$
10	$\beta_2$	$a = 4.4238 (4); c = 23.3751(21)$
20	$\beta_2$	$\alpha - faza: a = 4.4237 (4); c = 23.3759(21)$ $\beta - faza: a = 4.4180(5); c = 24.0061(20)$
30	$\beta_2$	$\alpha - faza: a = 4.4238 (5); c = 23.3747(21)$ $\beta - faza: a = 4.4183(4); c = 24.0024(20)$
40	$\beta_1 + \beta_2$	$\alpha - faza : a = 4.4238 (5); c = 23.3753(21)$ $\beta - faza: a = 4.4184(5); c = 24.0052(20)$
60	$\beta_1 + \beta_2$	$a = 4.4180(5); c = 23.9991(20)$
80	$\beta_1 + \beta_2$	$a = 4.4173(4); c = 24.1754(20)$
90	$\beta_1$	$a = 4.4165(5); c = 24.2516(21)$
100	$\beta_1$	$a = 4.4155(5); c = 24.2682(21)$



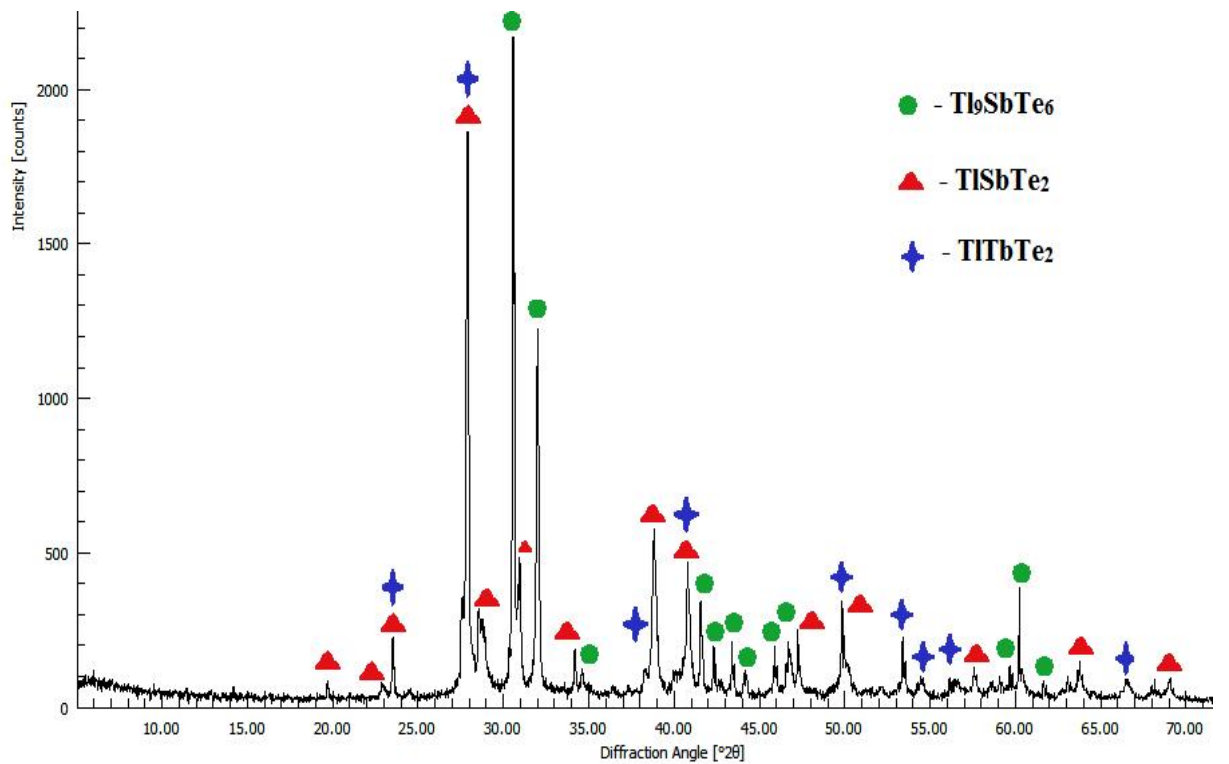
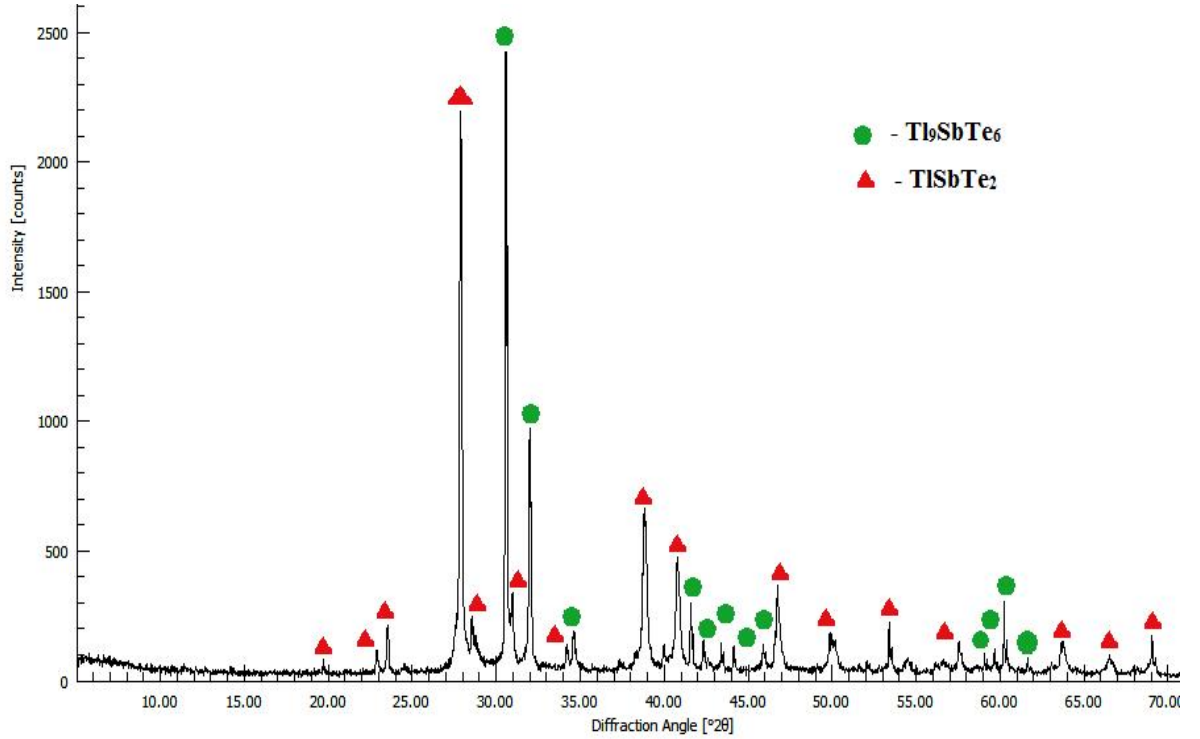
**Şəkil 3.1.2.8. TlSbTe<sub>2</sub>-TlTbTe<sub>2</sub> sistemdə xəlitələrin qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılıqları.**

$\beta_2$  -fazanın homogenlik sahəsində qəfəs parametrlərin qatılıqdan asılılığı xəttidir, yəni Vegard qaydasında təbə olur. Beləliklə, rentgen analizi nəticələrinə görə, TlSbTe<sub>2</sub>-TlTbTe<sub>2</sub> sistemi solidusdan aşağıda stabil olub, komponentlərin məhdud qarşılıqlı həllolması ilə xarakterizə olunur. TlSbTe<sub>2</sub> birləşməsi əsasında həllolma 30 mol%, TlTbTe<sub>2</sub> əsasında isə 10 mol% təşkil edir.

***TlTbTe<sub>2</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub>-TlSbTe<sub>2</sub> altsisteminin bərkfaza tarazlıqları diaqramı***

Sistemdə bərkfaza tarazlıqlarının xarakterini müəyyən etmək üçün bu sahədən götürülmüş bir neçə termiki emaldan keçirilmiş xəlitə RFA üsulu ilə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> sistemində əmələ gələn qeyri-məhdud bərk məhlullar ( $\delta$ -faza) sistemin digər 2 birləşməsi əsəsindəki bərk məhlullarla - TlTbTe<sub>2</sub> ( $\beta_1$ ) və TlSbTe<sub>2</sub> ( $\beta_2$ ) qarşılıqlı təsirdə olub,  $\beta_1+\delta$  və  $\beta_2+\delta$  ikifazlı sahələrinin və onları sərhədləndirən  $\beta_1+\beta_2+\delta$  üçfazlı sahəsinin formalaşmasına gətirib çıxarır.

Şəkil 3.1.9-da  $\beta_1+\delta$  (# 1) ikifazlı və  $\beta_1+\beta_2+\delta$  (# 2) üçfazlı sahədən götürülmüş nümunələrinin toz difraktoqramları göstərilmişdir.



Şəkil 3.1.2.9.  $Tl_9SbTe_6$ - $Tl_9TbTe_6$  - $TlTbTe_2$ - $TlSbTe_2$  sisteminin ikifazlı (xəlitə #1) və üçfazlı (xəlitə #2) nümunələrinin otaq temperaturunda toz difraktoqramları.

Göründüyü kimi, #1 nümunəsinin toz difraktoqramı  $\beta_2$ - və  $\delta$ - fazalarının əks olunma reflekslərindən ibarətdir, yəni o, ikifazalıdır:  $\beta_2 + \delta$ . Digər tərəfdən, #2 xəlitəsi üçfazalıdır:  $\beta_1 + \beta_2 + \delta$ . Bu, qurulmuş bərkfaza tarazlıqları diaqramına tam uyğundur.

Toz diffraksiya mənzərələrinin TOVAS 3.0 kompüter proqramı vasitəsilə indekslənməsi nəticəsində aşağıdakı qəfəs parametrləri təyin olunmuşdur:

Nümunə #1:  $a = 4.4223(5)$ ;  $c = 23.5882(20)$  ( $\beta_2$ -faza);  $a=8.8789(7)$ ,  $c=12.806(2)$  Å ( $\delta$ -faza)

Nümunə #2:  $a = 4.4178(4)$ ;  $c = 24.1774(20)$  ( $\beta_1$ -faza);  $a = 4.4226(6)$ ;  $c = 23.5878(19)$  Å ( $\beta_2$ -faza);  $a=8.8787(7)$ ,  $c=12.810(3)$  Å ( $\delta$ -faza).

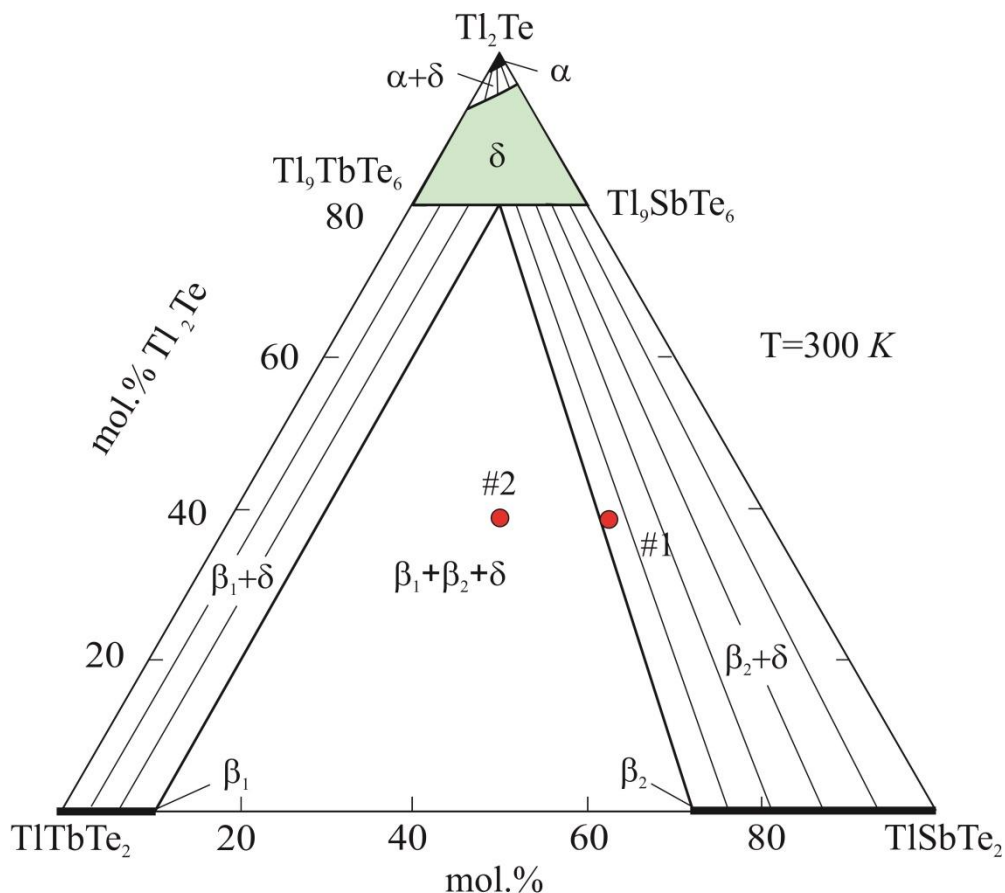
Bu qiymətlərin TlTbTe<sub>2</sub>-TlSbTe<sub>2</sub> sistemində əmələ gələn bərk məhlulların qəfəs parametrləri ilə (cədvəl 3.1.2) müqayisəsi göstərir ki, #1 nümunəsi ikifazalıdır və TlTbTe<sub>2</sub>-TlSbTe<sub>2</sub> sisteminin ~30 mol% TlTbTe<sub>2</sub> tərkibli nümunəsinin ( $\beta_2$ -faza) və Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub> sisteminin 50 mol% Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> tərkibli nümunəsinin ( $\delta$ -faza) qarışığından ibarətdir. Nümunə #2 isə üçfazalıdır:  $\beta_1 + \beta_2 + \delta$ . Fazaların tərkibləri aşağıdakılar kimidir:  $\beta_1$  və  $\beta_2$  – TlTbTe<sub>2</sub>- TlSbTe<sub>2</sub> kəsiyi boyunca müvafiq olaraq 30 və 90 mol% TlTbTe<sub>2</sub> (cədvəl 3.1.2),  $\delta$ - 50 mol% Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub>.

Qeyd etmək lazımdır ki, hər iki nümunədə  $\beta_2$  -fazanın qəfəs parametrləri demək olar ki, eynidir. Bu o deməkdir ki, nümunə #1 praktiki olaraq üçfazalı sahə ilə həmsərhəd olan  $\beta_2 + \delta$  konnodu üzərində yerləşir və  $\beta_2$  fazanın doymuş tərkibinə uyğundur.

Alınmış nəticələrin əsasında Tl<sub>2</sub>Te-TlTbTe<sub>2</sub>-TlSbTe<sub>2</sub> sisteminin bərkfaza tarazlıqları diaqramı qurulmuşdur (şəkil 3.1.10). Göründüyü kimi, Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub> kəsiyi boyunca əmələgələn fasiləsiz  $\delta$ -bərk məhlulların homogenlik sahəsi talliumla zəngin qatılıqlara doğru kəskin nüfuz edir və qatılıq üçbucağının Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub> sahəsinin böyük bir hissəsini tutur.

Tl<sub>9</sub>SbTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> -TlTbTe<sub>2</sub>-TlSbTe<sub>2</sub> qatılıq sahəsində isə  $\delta$ -faza TlTbTe<sub>2</sub> və TlSbTe<sub>2</sub> birləşmələri əsasında  $\beta_1$ - və  $\beta_2$ - bərk məhlullarla iki- və üçfazalı

tarazlıqlardadır. Bu altsistemdə  $\beta_1$ - və  $\beta_2$ - fazaların homogenlik sahələri  $\text{TlTbTe}_2$ - $\text{TlSbTe}_2$  kəsiyindən praktiki olaraq kənara çıxmır.



**Şəkil 3.1.2.10.  $\text{Tl}_2\text{Te}$ - $\text{TlTbTe}_2$ - $\text{TlSbTe}_2$  sisteminin bərkfaza tarazlıqları diaqramı.**

Beləliklə, aldığımız nəticələr gözlənilənlərdən onunla fərqlənir ki,  $\text{TlTbTe}_2$  və  $\text{TlSbTe}_2$  birləşmələri izostruktur olsalar da onlar yalnız məhdud qarşılıqlı həll olurlar.  $\beta_1 + \beta_2 + \delta$  üçfazlı sahəsinin mövcudluğu bunu bir daha sübut edir.  $\text{TlTbTe}_2$  və  $\text{TlSbTe}_2$  birləşmələrinin tam qarşılıqlı həll olmamasını terbiyum-tellur və stibium-tellur rabitələrinin təbiətinin kəskin fərqli olması ilə izah oluna bilər. Birinci, daha yüksək ionluq dərəcəsinə malik olan güclü rabitədir, ikinci isə ion payı çox kiçik metallik payı yüksək olan nisbətən zəif rabitədir.

### 3.2. $\text{Tl}_2\text{Te}$ - $\text{TlTbTe}_2$ - $\text{TlBiTe}_2$ sistemi

Bu sisteminin tədqiqinin nəticələri [59, s.566-569; 61, s.136 ; 126, s. 33-38] işlərində öz əksini tapmışlar.

Bu sistemin  $Tl_2Te-TlBiTe_2$  və  $Tl_2Te-TlTbTe_2$  yan tərəflərində əmələ gələn  $Tl_9BiTe_6$  və  $Tl_9TbTe_6$  birləşmələri onu subsolidusda iki tabeli alt sistemə bölür:  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$  və  $Tl_9TbTe_6-TlTbTe_2-TlBiTe_2-Tl_9BiTe_6$ . Dissertasiya işində birinci alt sistemin həcmi T-x-y diaqramı, onun müxtəlif politermik kəsikləri qurulmuşdur. İkinci alt sistemdə isə bərkfaza tarazlıqları xarakteri müəyyən edilmişdir.

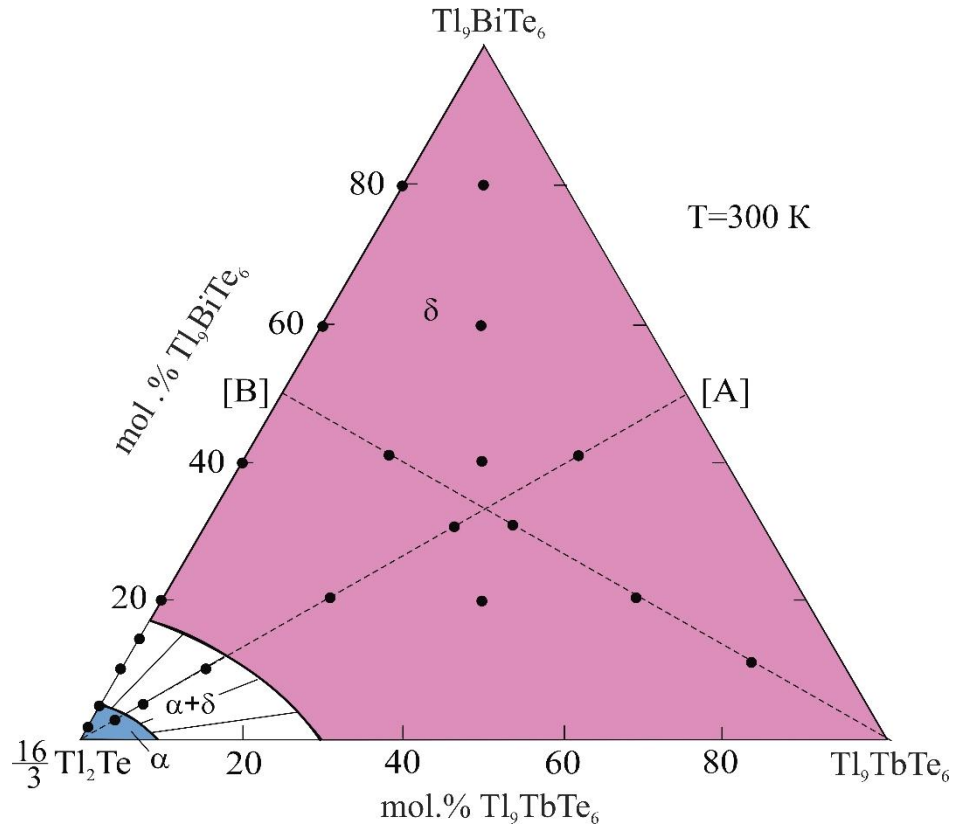
Əvvəlcə  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$  alt sisteminin tədqiqinin nəticələrinə baxaq. Bu alt sistem üzrə aşağıda təqdim olunan nəticələr ilkin birləşmələrin vakuum şəraitində birgə əridilməsilə sintez olunmuş və 650-700 K temperaturda 1000 saat termiki emaldan keçirilmiş nümunələr əsasında alınmışdır.

### 3.2.1. $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$ altsistemi

Ədəbiyyat məlumatlarına görə (I Fəsl, paragraf 1.5.1)  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$  sisteminin  $Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$ ,  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6$  və  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$  yan tərəfləri üzrə faza tarazlıqları ətraflı tədqiq olunmuş [130, s.362-367; 133, s.686-688; 148, s.908-911] və onların T-x faza diaqramları qurulmuşdur (şəkillər 1.4.3, 1.5.2 və 1.5.3).  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$  sistemi üzrə aldığımız təcrübi nəticələrin təhlili zamanı bu faza diaqramlarından istifadə olunmuşdur.

***Bərkfaza tarazlıqları diaqramı*** (şəkil 3.2.1.3). Faza diaqramının bu izotermik kəsiyi sistemdəki faza sahələrinin otaq temperaturunda yerləşməsini aydın şəkildə göstərir. Şəkildə tədqiq olunmuş kəsiklər və xəlitələrin tərkibləri müvafiq olaraq punktir xətlərlə və nöqtələrlə göstərilmişdir. Burada [A] və [B] – müvafiq olaraq  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  və  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$  kəsikləri üzrə ekvimolyar tərkibli xəlitələrdir.

Göründüyü kimi,  $Tl_5Te_3$  quruluşlu ( $\delta$ - faza) bərk məhlulların homogenlik sahəsi qatılıq üçbucağının sahəsinin 90% -dən artığını əhatə edir.  $Tl_2Te$  əsasında bərk məhlullar ( $\alpha$ -faza) qatılıq üçbucağının müvafiq təpəsi yaxınlığında kiçik bir sahə tutur.  $\alpha$ - və  $\delta$ -fazaların homogenlik sahələri bir birindən  $\alpha+\delta$ - ikifazalı sahəsi ilə ayrılır.



**Şəkil 3.2.1.3.  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  sisteminin 300 K temperaturunda bərkfaza tarazlıqları diaqramı. Punktir xətlər və nöqtələr – tədqiq olunmuş kəsiklər və xəlitələr.**

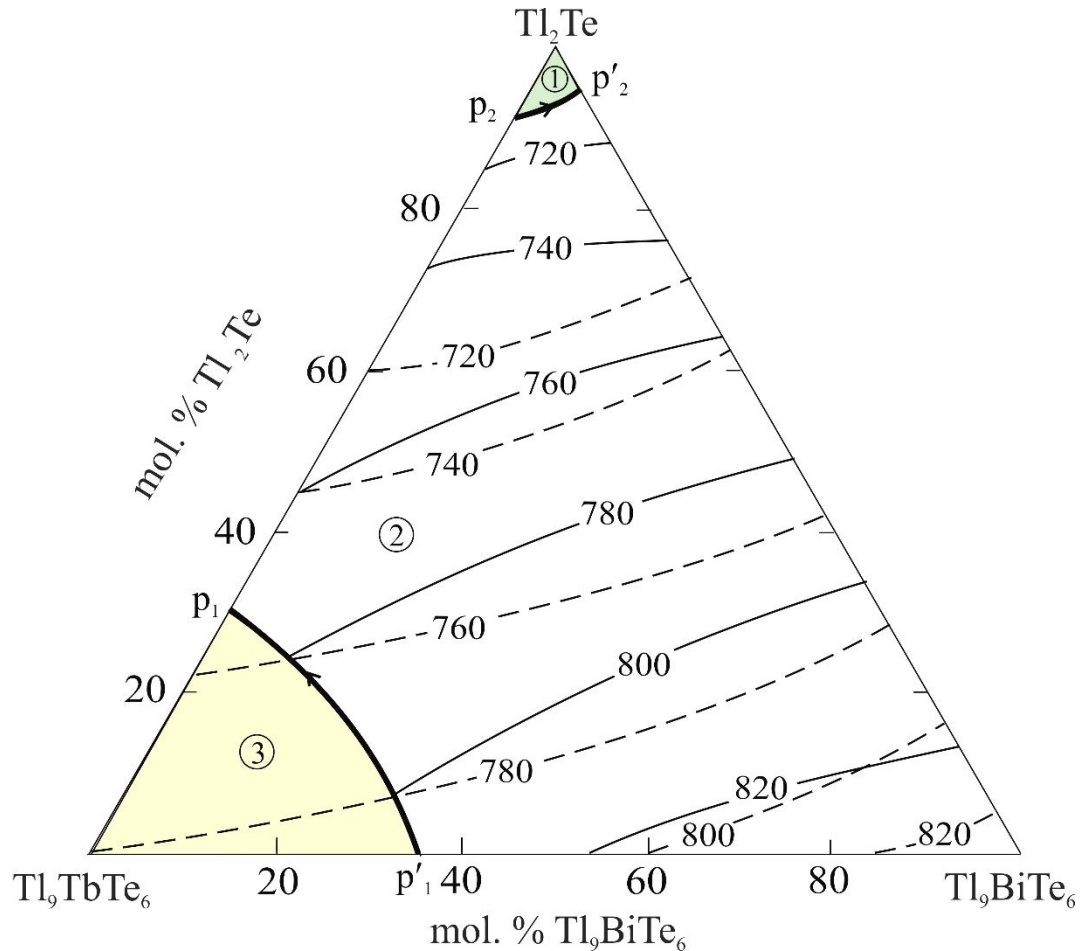
*Likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyaları* (şəkil 3.2.1.4). Şəkilə bütöv xətlər likvidus səthinin, punktirlər isə solidus səthinin izoterməridir. Bu sistem də əvvəlki kimi  $Tl_5Te_3$  tipli çox geniş bərk məhlul ( $\delta$ -faza) sahəsinin əmələgəlməsilə xarakterizə olunur.

Şəkildən görüldüyü kimi,  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  sisteminin likvidus səthi üç ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir. Bu sahələrdə maye fazadan ilkin olaraq  $\alpha$ - və  $\delta$ -fazalar (1 və 2 sahələri), həmçinin tərkibcə baxılan qatılıq müstəvisindən kənarında yerləşən  $TlTbTe_2$  birləşməsi (3 sahəsi) kristallaşırlar. Sonuncu sahədə  $TlTbTe_2$  üçlü birləşməsinin mayedən ilkin kristallaşması RFA üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Bunun üçün həmin sahədən götürülmüş nümunənin qızma DTA əyrisi çəkildikdən sonra o, termiki emal olunmadan toz halına salınmış və rentgenoqrafik üsulla tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, həmin nümunənin toz difraktoqramında başqa fazalarla ( $Tl_2Te$ ,  $TbTe$ ,  $Tl_9TbTe_6$ ) yanaşı  $TlTbTe_2$  birləşməsinə aid difraksiya xətləri

də vardır. Bu, həmin tərkibli maye məhluldan ilkin olaraq məhz  $TlTbTe_2$  birləşməsinin kristallaşdığını sübut edir. Uzun müddətli termiki emaldan sonra bu faza tamamilə  $\delta$ -fazaya keçir.

Göstərilən sahələr  $L+TlTbTe_2 \leftrightarrow \delta$  və  $L+\delta \leftrightarrow \alpha$  peritektik reaksiyalarını əks etdirən  $p_1p_1'$  və  $p_2p_2'$  monovariant tarazlıq əyriləri ilə sərhədlənirlər. Sistemin solidus səthi isə (qırıq xətt) iki sahəsən ibarətdir, onlar  $\alpha$  - and  $\delta$ -fazaların əriməsinin tamamlanmasına uyğundur.

Göründüyü kimi,  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  sisteminin faza diaqramında  $Tl_5Te_3$  quruluşlu  $\delta$ - bərk məhlulların ilkin kristallaşması qatılıq üçbucağı üzərində ən böyük sahəni tutur. Bu, verilmiş tərkibli  $\delta$ -fazanın kristallarının yetişdirilməsi üçün maye məhlulun tərkibinin seçilməsini asanlaşdırır.

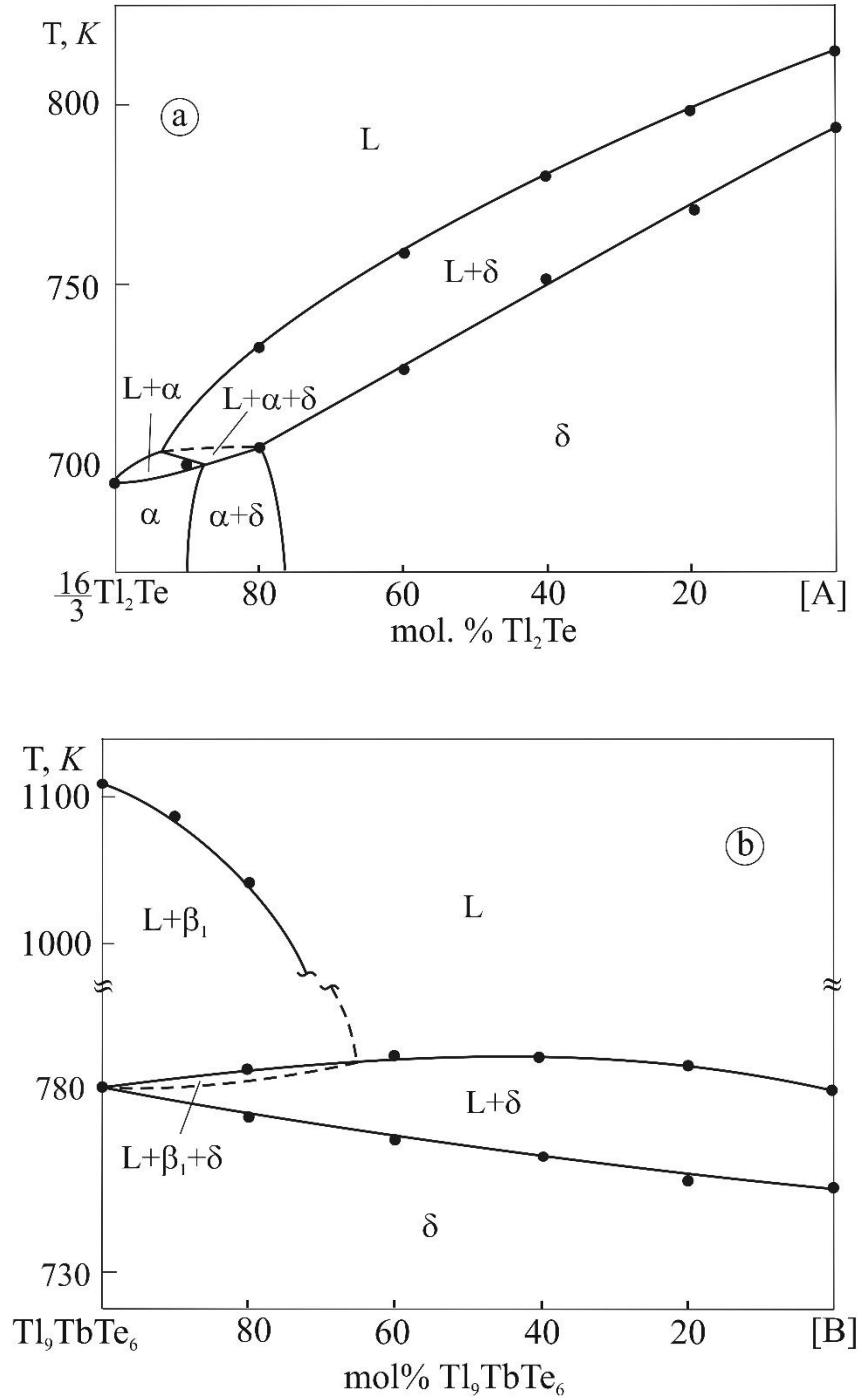


**Şəkil 3.2.1.4.  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$  sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası.**

**İlkin kristallaşma sahələri: 1- $\alpha$ ; 2- $\delta$ ; 3-  $TlTbTe_2$ . Bütöv xətlər likvidusun, punktirlər isə solidusun izoterməridir.**



**Sisteminin politermik kəsikləri** onun həcmi hal diaqramı üzərində ilkin kristallaşma sahələrinin sərhədlərinin, monovaiant tarazlıq ayrılmasının gedişinin dəqiqləşdirilməsi üçün vacibdir. Aşağıda  $Tl_2Te$ -[A] və  $Tl_9TbTe_6Te$ -[B] (A və B – müvafiq olaraq  $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9TbTe_6$  və  $Tl_2Te$ - $Tl_9BiTe_6$  kəsikləri üzrə ekvimolyar tərkibli xəlitələrdir) politermik kəsikləri göstərilmişdir (şəkil 3.2.1.5).



**Şəkil 3.2.1.5.  $Tl_2Te$  - $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sisteminin  $Tl_2Te$ -[A] və  $Tl_9TbTe_6$ -[B] politermik kəsikləri. Burada A və B – müvafiq sərhəd sistemlərində komponentlərin 1:1 nisbətində uyğun nümunələrdir.**

**Tl<sub>2</sub>Te-[A] kəsiyinin** likvidusu  $\alpha$ - və  $\delta$ -fazaların ilkin kristallaşmasına uyğun iki əyrindən ibarətdir. Bu əyrilərin kəsişmə nöqtəsi (təxminən 93 mol % Tl<sub>2</sub>Te, 702 K)  $L+\delta \leftrightarrow \alpha$  monovariant peritektik reaksiyasını əks etdirir. Həmin prosesin monovariant olması faza diaqramı üzərində  $L+\delta+\alpha$  üçfazlı sahəsinin yaranması ilə müşayiət olunmalıdır. Lakin bu sahənin mövcud olduğu temperatur intervalı çox kiçikdir və onu təcrübi olaraq təyin etmək mümkün olmamışdır. Ona görə də politermik kəsiklərin qurulması qaydalarının [9] təmin olunması üçün həmin sahə faza diaqramında punktirlə sərhədləndirilmişdir. Həmin reaksiya gedişində T-x diaqram üzərində  $L+\alpha+\delta$  üçfazlı sahəsi əmələ gəlir. Solidusdan aşağıda bu kəsik  $\alpha$ ,  $\alpha+\delta$  və  $\delta$ - faza sahələrindən keçir (şəkil 3.2.1.5,a). Bu, bərkfaza tarazlıqları diaqramına (şəkil 3.2.1.3) tam uyğun gəlir.

**Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub>-[B] kəsiyi.** Bu kəsiyi üzrə <65 mol% of Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> tərkib sahəsində mayedən ilkin olaraq  $\delta$ -faza, Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> –lə faza zəngin tərkib sahəsində isə ilkin olaraq TlTbTe<sub>2</sub> birləşməsi əsasında  $\beta_1$  –faza kristallaşır. Bu iki likvidus əyrisinin kəsişmə nöqtəsində və  $\beta_1$  –fazanın ilkin kristallaşmasından sonra sistemdə  $L+\beta_1 \leftrightarrow \delta$  monovariant peritektik reaksiyası baş verir. Bu reaksiya gedişində faza diaqramı üzərində  $L+\beta_1+\delta$  üçfazlı sahəsi əmələ gəlir, prosesdə TlTbTe<sub>2</sub>  $\beta_1$  –faza tam sərf olduğundan həmin sahə  $L+\delta$  ikifazlı sahəsinə keçir, daha sonra isə mayenin qalan hissəsi  $\delta$ - fazaya kristallaşır (şəkil 3.2.1.5,b).

Qeyd etmək lazımdır ki,  $L+\beta_1 \leftrightarrow \delta$  və  $L+\delta \leftrightarrow \alpha$  monovariant peritektik reaksiyalar (şəkil 3.2.1.5,  $p_2p_2'$  və  $p_2p_2$  əyriləri) gedişində baxılan politermik kəsiklərdə  $L+\alpha+\delta$  və  $L+TlTbTe_2+\delta$  üçfazlı sahələrinin əmələ gəlməsi təcrübi olaraq təyin edilməmişdir. Bu, həmin sahələrin mövcud olduğu temperatur intervalının çox kiçik olması ilə əlaqədardır. Belə kiçik temperaturlarında differensial termiki analiz əyriləri üzərindəki piklər bir birini örtür və bir pik kimi görünür. Bu səbəbdən şəkil 3.2.1.5-də həmin sahələr qırıq xətlə işarə edilmişdir.

Yekunda bir daha qeyd edək ki, yuxarıda baxılan hər iki politermik kəsiyin ilkin komponentlərindən biri Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> və Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> sərhəd sistemlərinin müəyyən tərkibli  $\delta$ -bərk məhlullarıdır. Həmin "komponentlərin"

ordinat oxlarında bu fazaların əriməsinə müəyyən temperatur intervalı uyğun gəlməsi həmin proseslərin monovariant olması ilə əlaqədardır. Həmin temperatur intervallarında L+ $\delta$  ikifazlı sahəsində tarazlıqda olan fazaların tərkibləri və uyğun konnod xətləri bu politermik kəsiklərin T-x müstəvilərindən kənardadır. Bu səbəbdən hər iki kəsik üzrə müvafiq faza sahələrində də konnodlar kəsik müstəviləri ilə üst-üstə düşmür. Bunu olunan tədqiq edilən sistemin faza diaqramının aşağıda təqdim izotermik kəsikləri əyani şəkildə əks etdirir.

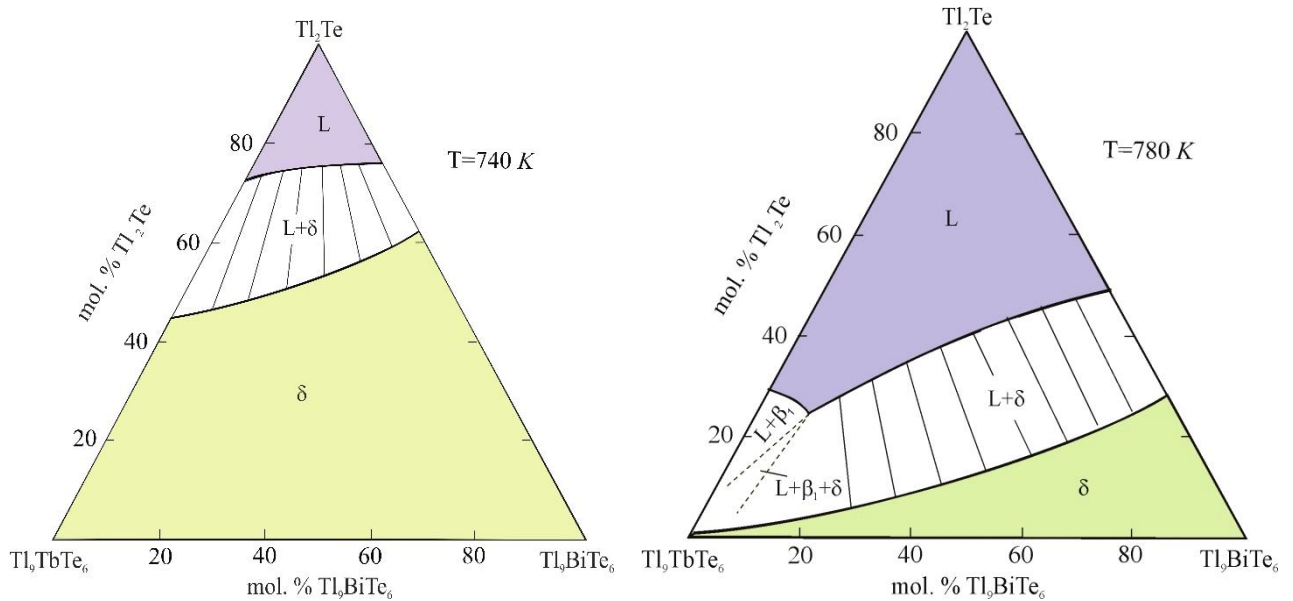
***Faza diaqramının 740 və 780- K temperaturda izotermik kəsikləri*** (şəkil 3.2.1.6). Faza diaqramlarının likvidus və solidus izotermlərini əks etdirən izotermik kəsikləri istiqamətli kristallaşdırma yolu ilə monokristallar yetişdirilməsi üçün elmi əsasdır. Aşağıda 2 belə izotermik kəsik verilir və şərh olunur.

Göründüyü kimi, Tl<sub>2</sub>Te -Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> sisteminin 740 K-də izotermik kəsiyi (şəkil 3.2.1.6) üç faza sahəsindən ibarətdir. Bunlar maye məhlul (L),  $\delta$ -faza sahələri və onları sərhədləndirən L +  $\delta$  ikifazlı sahəsidir. Bu ikifazlı sahədə konnod xətlərinin istiqamətlərini nəzərə almaqla müəyyən tərkibli  $\delta$ -faza ilə tarazlıqda olan mayenin tərkibini asanlıqla təyin etmək və onu istiqamətli kristallaşma üçün ilkin məhlul kimi istifadə etmək olar.

Sistemin 780 K-də izotermik kəsiyi nisbətən mürəkkəb faza tarazlıqları mənzərəsinə malikdir. Bu onunla əlaqədardır ki, likvidus səthinin 780 K-də izotermi şəkil 4.2.4-də p<sub>1</sub>'p<sub>1</sub> peritektika əyrisini kəsib keçir. Bu, izotermik kəsik üzərində L,  $\delta$ -və L+ $\delta$  faza sahəsindən əlavə L+ $\beta_1$  və L+ $\beta_1$ + $\delta$  heterogen sahələrinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu sahələrdə tarazlıqda olan  $\beta_1$  –faza tərkibcə baxılan qatılıq üçbucağından kənarında yerləşir. Ona görə də həmin faza sahələrinin dəqiq sərhədlərini müəyyən etmək qeyri-mümkündür. Şəkil 3.2.1.6-da bu sahələr şərti sərhədləndirilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, faza diaqramının politermik (şəkil 3.2.1.5) və izotermik kəsiklərinin (şəkil 3.2.1.6) müqayisəsi L+ $\delta$  ikifazlı sahəsində konnodların istiqamətlərinin həmin politermik kəsiklərin T-x müstəviləri üzərində yerləşmədiyini və onların istiqamətlərinin temperaturdan asılı olaraq

dəyişdiyini göstərir. Bu isə dəyişən tərkibli fazalar əmələ gətirən çoxkomponentli sistemlərin politermik kəsikləri üçün xarakterik haldır.

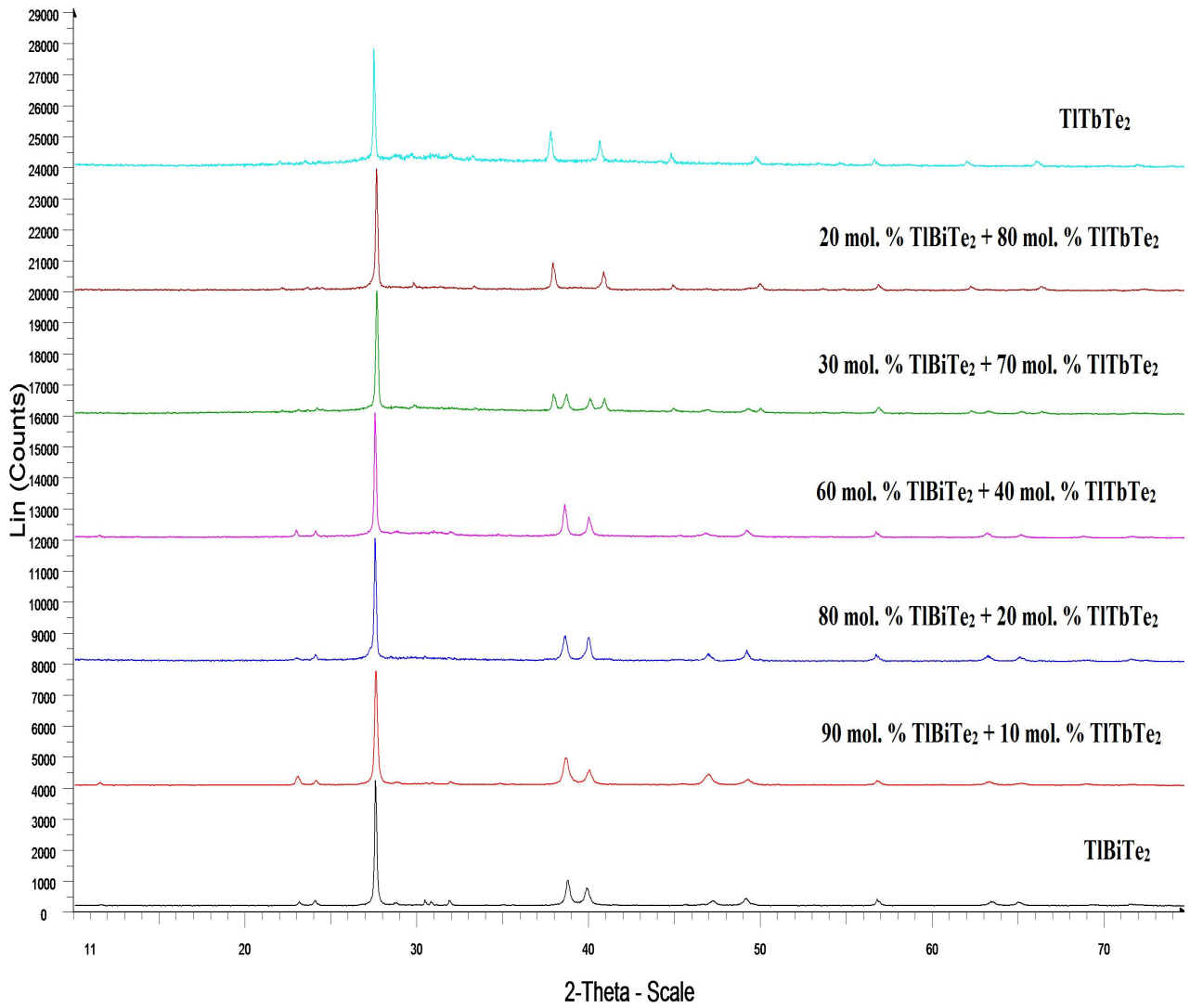


**Şəkil 3.2.1.6.  $Tl_2Te-Tl_9SbTe_6-Tl_9TbTe_6$  sisteminin 740 və 780 K temperaturlarda izotermik kəsikləri.**

### 3.2.2. $Tl_9TbTe_6-TlTbTe_2-TlBiTe_2-Tl_9BiTe_6$ alt sistemi

Bu sistem üzrə alınmış nəticələr ilkin birləşmələrin vakuum şəraitində birgə əridilməsilə sintez olunmuş və 700 K temperaturda 600-1000 saat termiki emaldan keçirilmiş nümunələrin fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə tədqiqi ilə alınmışdır.

Əvvəlcə sərhəd  $TlBiTe_2-TlTbTe_2$  sisteminə baxaq. Bu sistemin xəlitələrinin toz difraksiya mənzərələri şəkil 3.2.7-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, 60, 80 və 90 mol%  $TlBiTe_2$  tərkibli nümunələrinin difraksiya mənzərələri təmiz  $TlBiTe_2$  ilə, 20 mol%  $TlBiTe_2$  tərkibli nümunənin difraksiya mənzərəsi isə  $TlTbTe_2$  ilə keyfiyyətcə eynidir. 30 mol%  $TlBiTe_2$  tərkibli nümunənin toz difraktoqramı isə hər iki ilkin birləşmənin reflekslərindən ibarətdir. Bu nəticələr göstərir ki, baxılan kəsik üzrə  $TlBiTe_2$  birləşməsi əsasında 40 mol% artıq həllolma sahəsi mövcuddur.  $TlTbTe_2$  birləşməsinin homogenlik sahəsi isə 20 mol%-dən artıqdır.

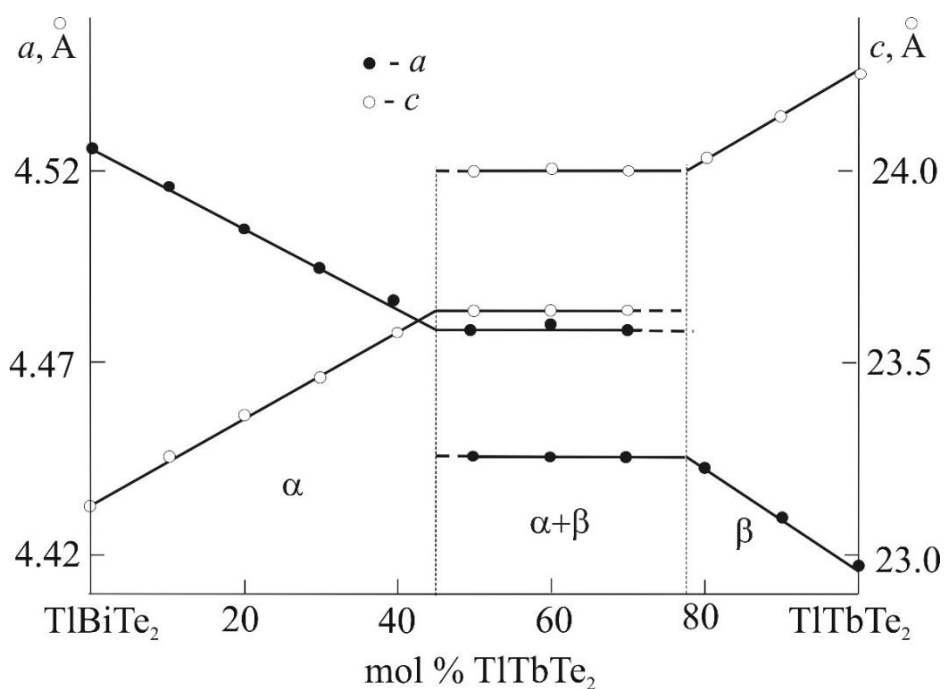


**Şəkil 3.2.2.7.  $TlBiTe_2$ - $TlTbTe_2$  sisteminin bəzi nümunələrinin otaq temperaturunda toz difraksiya mənzərələri.**

İlkin birləşmələr əsasında bərk məhlulların qarşılıqlı doymuş tərkiblərini dəqiqləşdirmək üçün qəfəs parametrlərinin qiymətləri toz difraktoqramlarından hesablanmış (cədvəl 3.2.2) və onların tərkibdən asılılıq qrafiki qurulmuşdur (şəkil 3.2.2.8). Qrafikdən görünür ki,  $TlTbTe_2$  və  $TlBiTe_2$  birləşmələri əsasında  $\beta_1$  - və  $\beta_2$ - bərk məhlulların əmələ gəlməsi qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılı olaraq fasiləsiz dəyişməsilə müşayiət olunur: bərk məhlullarda  $Tb \rightarrow Bi$  əvəzolunması zamanı  $a$  parametrlərinin qiyməti yüksəlir,  $c$  parametrlərinin qiyməti isə azalır. Hər iki parametrlərin tərkibdən asılılıq qrafikində 22 və 55 mol%  $TlBiTe_2$  tərkiblərində asılılıq ayrılığı sınıma məruz qalırlar. Sınma nöqtələri müvafiq olaraq  $TlTbTe_2$  və  $TlBiTe_2$  əsasında

**TiBiTe<sub>2</sub>-TiTbTe<sub>2</sub> sistemin üçün bəzi nümunələrinin faza tərkibi və qəfəs parametrləri**

Tərkib, % TiBiTe <sub>2</sub>	Faza tərkibi	Heksaqonal qəfəs parametrləri, Å
TiTbTe <sub>2</sub>	α	$a = 4.4155; c = 24.2682; z = 3$
10	α	$a = 4.431; c = 24.140$
20	α	$a = 4.443; c = 24.043$
30	α+β	α – faza: $a = 4.446; c = 24.001$ β – faza: $a = 4.478; c = 23.441$
40	α+β	α – faza: $a = 4.448; c = 23.999$ β – faza: $a = 4.483; c = 23.501$
50	α+β	α – faza: $a = 4.447; c = 24.025$ β – faza: $a = 4.479; c = 23.482$
60	β	$a = 4.488; c = 23.581$
70	β	$a = 4.495; c = 23.483$
80	β	$a = 4.506; c = 23.374$
90	β	$a = 4.518; c = 23.542$
100	β	$a = 4.526; c = 23.12 \text{ Å}; z = 3$



**Şəkil 3.2.2.8. TiBiTe<sub>2</sub>-TiTbTe<sub>2</sub> sistemdə xəlitələrin qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılığı.**

β<sub>1</sub>- və β<sub>2</sub>-bərk məhlulların qarşılıqlı doymuş tərkiblərinə uyğundur. Qeyd etmək lazımdır ki, β<sub>1</sub>+β<sub>2</sub> ikifazlı sahədə ərintilərin ümumi tərkibindən asılı olmayaraq hər iki fazanın qəfəs parametrlərinin sabit qiymətə malik olması dolayısı ilə xəlitələrin

tarazlıq halında olmasını əks etdirir. Hər iki fazanın homogenlik sahəsində qəfəs parametrlərinin qatılıqdan asılılığı xətti funksiyadır, yəni Vegard qaydasına tabe olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, [58, s.85-86] nəticələrinə görə,  $TlSbTe_2$ - $TlTbTe_2$  sistemində ilkin birləşmələrin qarşılıqlı həllolma müvafiq olaraq 30 və 10 mol% -dur.  $TlBiTe_2$ - $TlTbTe_2$  sistemində isə həllolma xeyli yüksəkdir (45 və 22 mol%). Bu faktı  $Tb$  (1.063Å) və  $Bi$  (1.17Å) atomlarının kristaloqrafik radiuslarının qiymətləri arasında fərqin  $Tb$  (1.063Å) və  $Sb$  (0.9Å) atomları arasındakı fərqdən daha az olması ilə izah etmək olar [214, s.753].

### ***$Tl_9TbTe_6$ - $TlTbTe_2$ - $TlBiTe_2$ - $Tl_9BiTe_6$ alt sistemində bərkfaza tarazlıqları***

Bu alt sistemdə bərkfaza tarazlıqlarının xarakterini müəyyən etmək üçün həmin qatılıq sahəsindən götürülmüş termiki emaldan keçirilmiş bir neçə xəlitə RFA üsulu ilə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki,  $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sistemində əmələ gələn fasiləsiz bərk məhlulların ( $\delta$ -faza) sistemin digər 2 birləşməsi əsasında bərk məhlullarla -  $TlTbTe_2$  ( $\beta_1$ ) və  $TlBiTe_2$  ( $\beta_2$ ) qarşılıqlı təsiri nəticəsində geniş  $\beta_1+\delta$  və  $\beta_2+\delta$  ikifazal sahələri və onları sərhədləndirən  $\beta_1+\beta_2+\delta$  üçfazal sahəsi əmələ gəlir. Şəkil 3.2.9-da  $\beta_1+\delta$  (# 1) ikifazal və  $\beta_1+\beta_2+\delta$  (# 2) üçfazal sahəsindən götürülmüş nümunələrinin toz difraktoqramları göstərilmişdir.

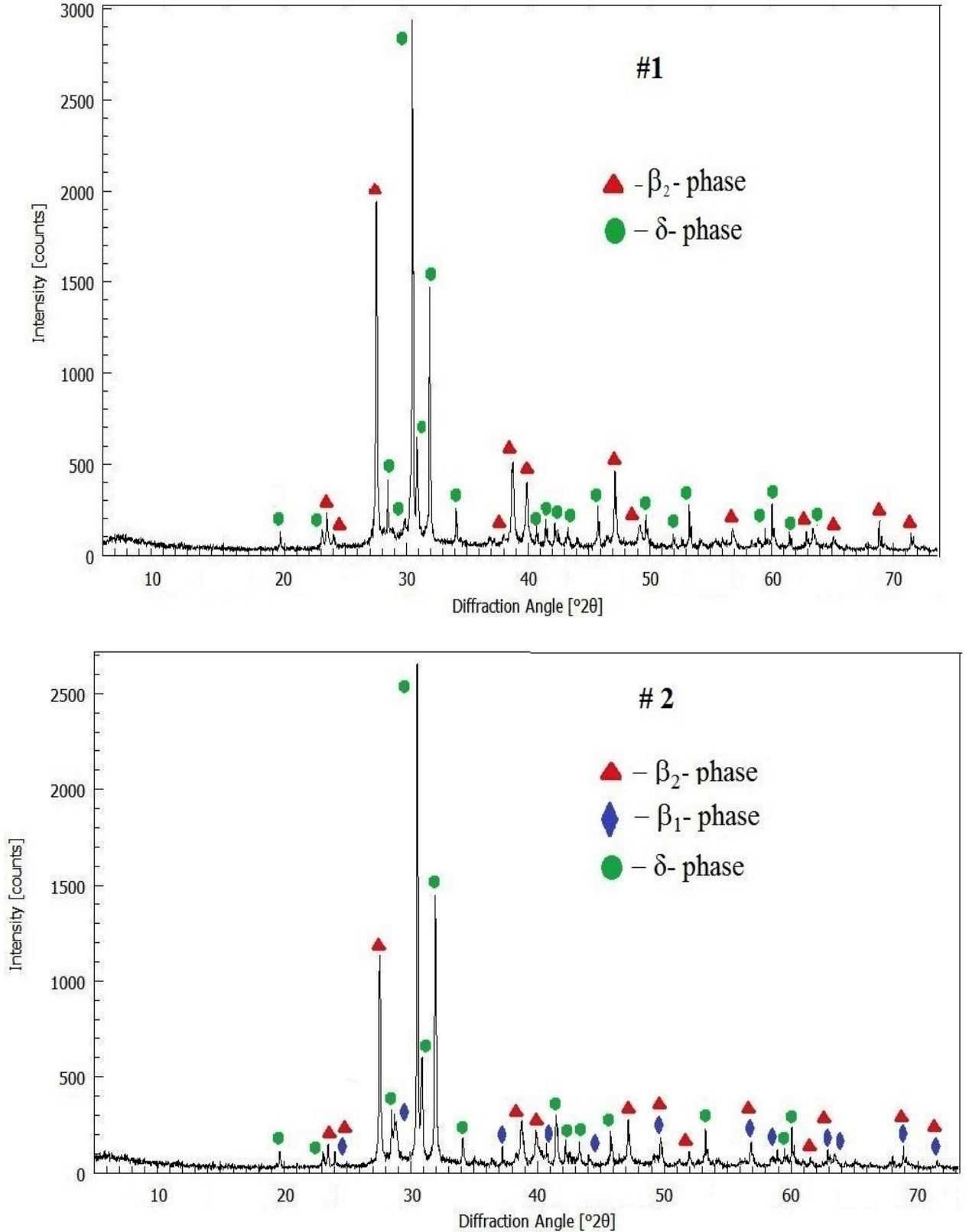
Toz difraksiya mənzərələrinin TOPAS 3.0 komputer proqramı vasitəsilə indekslənməsi nəticəsində qəfəs parametrləri üçün aşağıdakı qiymətlər alınmışdır:

Nümunə #1:  $a=4.4883$ ,  $c=23.580$  Å ( $\beta_1$ -faza);  $a=8.8626$ ,  $c=13.008$  Å ( $\delta$ -faza)

Nümunə #2:  $a=4.4793$ ,  $c=23.481$  Å ( $\beta_1$ -faza);  $a=4.4472$ ,  $c=24.007$  Å ( $\beta_2$ -faza);  $a=8.8630$ ,  $c=13.005$  Å ( $\delta$ -faza).

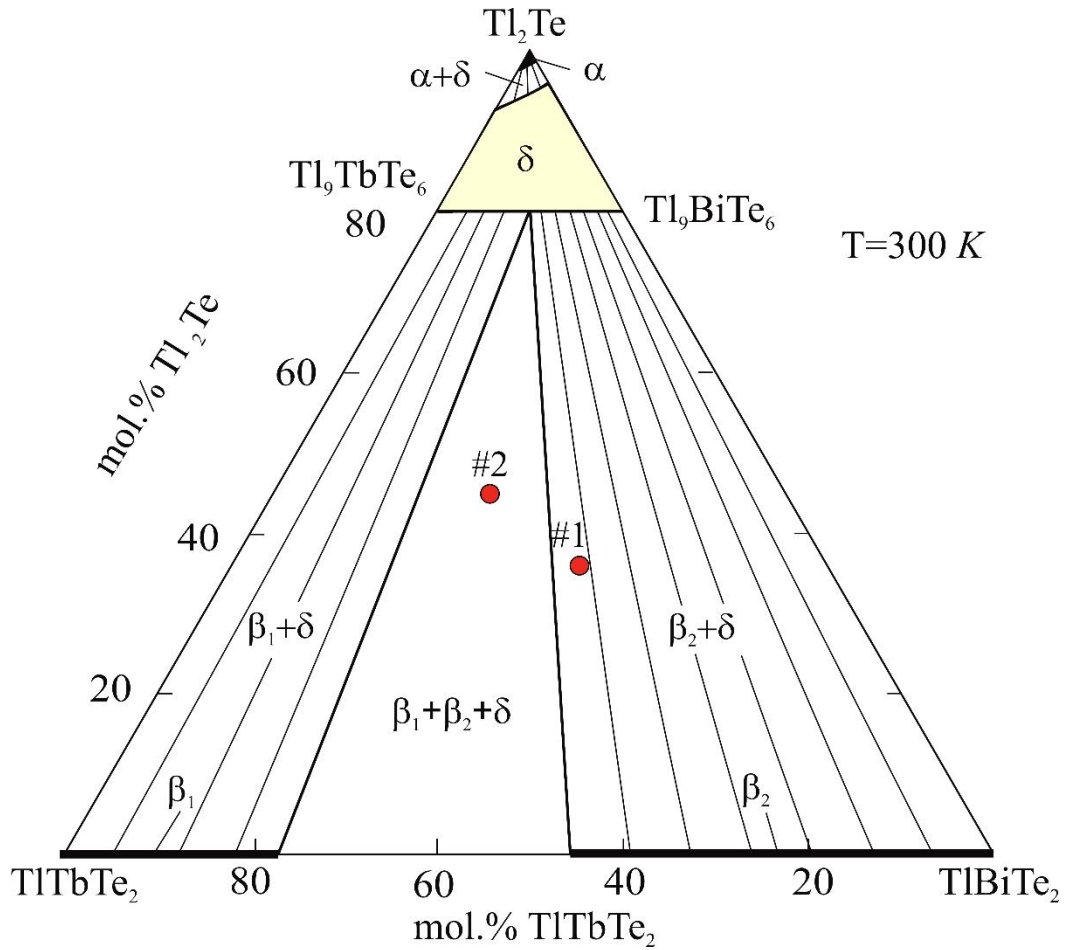
Hesablanmış parametrlərin  $TlTbTe_2$ - $TlBiTe_2$  sistemində əmələ gələn bərk məhlulların qəfəs parametrləri ilə müqayisəsi göstərir ki, #1 nümunəsi ikifazalıdır və  $TlTbTe_2$ - $TlBiTe_2$  sisteminin ~ 60 mol%  $TlBiTe_2$  tərkibli nümunəsinin ( $\beta_2$ -faza) və  $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sisteminin 50 mol%  $Tl_9BiTe_6$  tərkibli nümunəsinin ( $\delta$ -faza) qarışığından ibarətdir. Nümunə #2 isə üçfazalıdır:  $\beta_1+\beta_2+\delta$ . Bu sahədə tarazlıqda olan fazaların tərkibləri aşağıdakı kimidir:  $TlTbTe_2$ -  $TlBiTe_2$  kəsiyi boyunca  $\beta_1$  və  $\beta_2$  fazalar 22 və 55 mol%  $TlBiTe_2$  (cədvəl 3.2.2.1),  $\delta$ - 50 mol%  $Tl_9TbTe_6$ . Bu qiymətlər Şəkil 3.2.2.10

ilə uyğun gəlir.



**Şəkil 3.2.2.9.  $Tl_9TbTe_6$ - $TlTbTe_2$ - $TlBiTe_2$ - $Tl_9BiTe_6$  sisteminin ikifazlı (xəlitə #1) və üçfazlı (xəlitə #2) nümunələrinin otaq temperaturunda toz difraksiya mənzərələri.**





**Şəkil 3.2.2.10.  $Tl_2Te$ - $TlBiTe_2$ - $TlTbTe_2$  sisteminin 300 K temperaturunda bərkfaza tarazlıqları diaqramı.**

Yekun olaraq bu fəsildə təqdim olunan ən mühüm nəticələri ümumiləşdirək:

İlk növbədə qeyd edək ki, tədqiq olunan hər iki sistemdə fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri keyfiyyətə eynidir. Hər iki sistemin  $Tl_2Te$ - $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9Sb(Bi)Te_6$  qatılıq sahələrində  $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9Sb(Bi)Te_6$  kəsikləri boyunca  $Tl_5Te_3$ -tipli tetraqonal quruluşa malik fasiləsiz bərk məhlul sıraları ( $\delta$  -faza) əmələ gəlir və bu bərk məhlulların homogenlik sahələri  $Tl_2Te$ - $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9Sb(Bi)Te_6$  qatılıq üçbucaqlarının daxilinə kəskin şəkildə nüfuz edir. Nəticədə sistemdə çox geniş  $\delta$  - bərk məhlul sahəsi formalaşır. Bu, funksional xassələri məqsədyönlü dəyişmək üçün bərk məhlulların tərkibinin dəyişdirilməsinə geniş imkanlar açır.

İkincisi, hər iki sistemin faza diaqramının  $TlTbTe_2$ - $TlSb(Bi)Te_2$  yan tərəfləri boyunca ilkin birləşmələr əsasında geniş bərk məhlul sahələri əmələ gəlir və

TlSb(Bi)Te<sub>2</sub> birləşmələri əsasında bərk məhlulların homogenlik sahələri TlTbTe<sub>2</sub> əsasında bərk məhlulların homogenlik sahələrindən 2-3 dəfə genişdir.

Tədqiq olunan sistemlərdə aşkar edilmiş yeni dəyişən tərkibli fazalar potensial termoelektrik, maqnit və topoloji izolyator materialları kimi böyük praktiki maraq kəsb edir. TlTbTe<sub>2</sub>-TlSb(Bi)Te<sub>2</sub> sistemlərində əmələ gələn bərk məhlulların isə maqnetik topoloji izolyator xassələri nümayiş etdirməsi gözlənilir.

## IV FƏSİL

### **Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub> VƏ Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> SİSTEMLƏRİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI**

Dissertasiyanın birinci fəslində verilən ədəbiyyat icmalı əsasında müəyyən edilmişdir ki, Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> birləşməsi öz quruluş xüsusiyyətlərinə görə bir sıra üçlü analoqların alınması üçün yaxşı baza fazasıdır. Bu üçlü birləşmələr Tl<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Te<sub>3</sub> (A-Sn, Pb, Cu, Mo), Tl<sub>9</sub>B<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> (B-Sb, Bi, In, Au) və Tl<sub>9</sub>LnTe<sub>6</sub> (Ln-nadir torpaq elementi) ümumi tərkibləri ilə xarakterizə olunurlar [136, s.1704-1728], perspektivli termoelektrik, maqnit və optik materialları kimi intensiv tədqiq olunurlar [53, s. 7-9; 150, s.2-9; 160, s.15-16; 161, s.44-46; 170, s.2411-2312; 200, s.186-190; 207, s.102174-102179]. Həmin birləşmələrin termoelektrik göstəricilərin yaxşılaşdırılması yollarından biri onlar əsasında bərk məhlulların o cümlədən yüksək entropiyalı fazaların alınmasıdır [105, 436-440; 157, s.775-778; 158, s.6769-6770]

Qeyd edilənləri nəzərə alaraq dissertasiya işində müvafiq beş komponentli sistemlərin Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub> və Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> qatılıq müstəviləri üzrə faza tarazlıqları öyrənilmiş və Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>- tipli tetraqonal quruluşa malik yeni dəyişən tərkibli fazalar aşkar edilmişdir. Bu fəsildə həmin sistemlərdə faza tarazlıqlarının təcrübi tədqiqinin (4.1 və 4.2. paraqrafları), həmçinin termodinamik analizinin və modelləşdirilməsinin (4.3. paraqrafı) nəticələri verilir .

#### **4.1. Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub> -Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub> sistemi**

Bu sistemin fiziki-kimyəvi tədqiqinin nəticələri [4, s.155; 5, s.22; 6,s.158; 60, s.475-477; 62, s.259; 132, s.366-370] işlərində dərc olunmuşdur.

Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub> sisteminin nümunələri əvvəlcədən sintez və identifikasiya olunmuş ilkin üçlü birləşmələrin vakuumlaşdırılmış və daxili səthi qrafitləşdirilmiş kvarts ampulalarda birgə əridilməsi ilə hazırlanmışdır. Əridilmə nəticəsində alınmış xəlitələr 700 K-də 800 saat müddətində termiki emaldan keçirilmişdir. Tərkibində 60 mol%-dən artıq Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub> olan nümunələr əridilmədən

sonra toz halına salınaraq, yaxşı qarışdırılmış və həblər halında preslənərək yenidən vakuumlaşdırılmış kvarts ampulalarda yerləşdirilmiş həmin şəraitdə termiki emal edilmişlər.

$Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sisteminin  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$  sərhəd tərəfi [69, s.70-71] işində tədqiq edilmişdir.

Qatılıq üçbucağının digər iki yan tərəfi ( $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$  və  $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9SmTe_6$ ) və bəzi daxili kəsikləri üzrə nümunələr hazırlanmışdır. Təcrübi nəticələrin birgə işlənməsi  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sistemində faza tarazlıqlarının qarşılıqlı təsir xarakterini müəyyən etməyə imkan vermişdir.

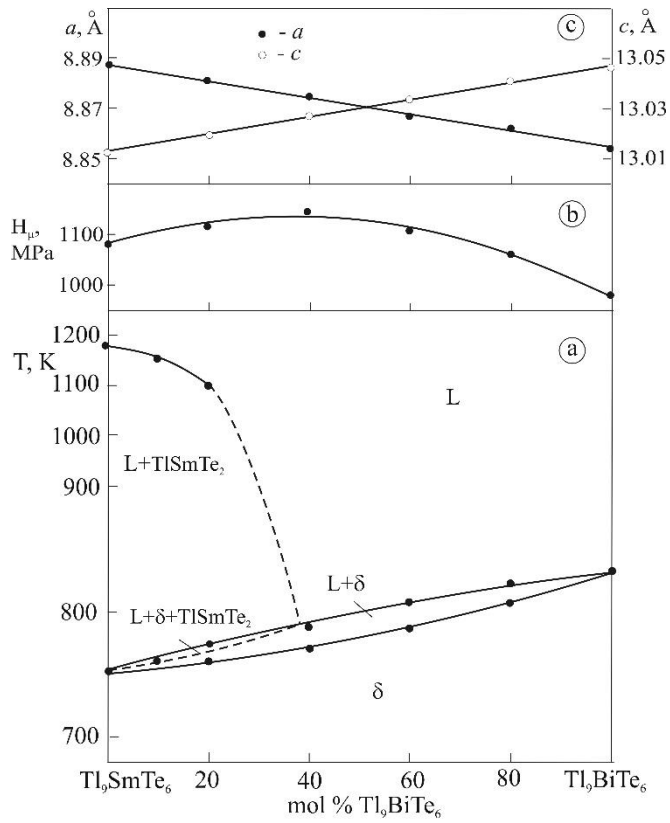
#### 4.1.1. $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ və $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9SmTe_6$ kəsikləri.

Bu kəsiklər üzrə sintez olunmuş və termiki emaldan keçirilmiş nümunələrin DTA nəticələri, mikrobərklikləri və kristal qəfəs parametrləri cədvəl 4.1.1.1-də, onlar əsasında qurulmuş faza diaqramları və müvafiq "tərkib-xassə" diaqramları isə şəkillər 4.1.1 və 4.1.2 verilmişdir.

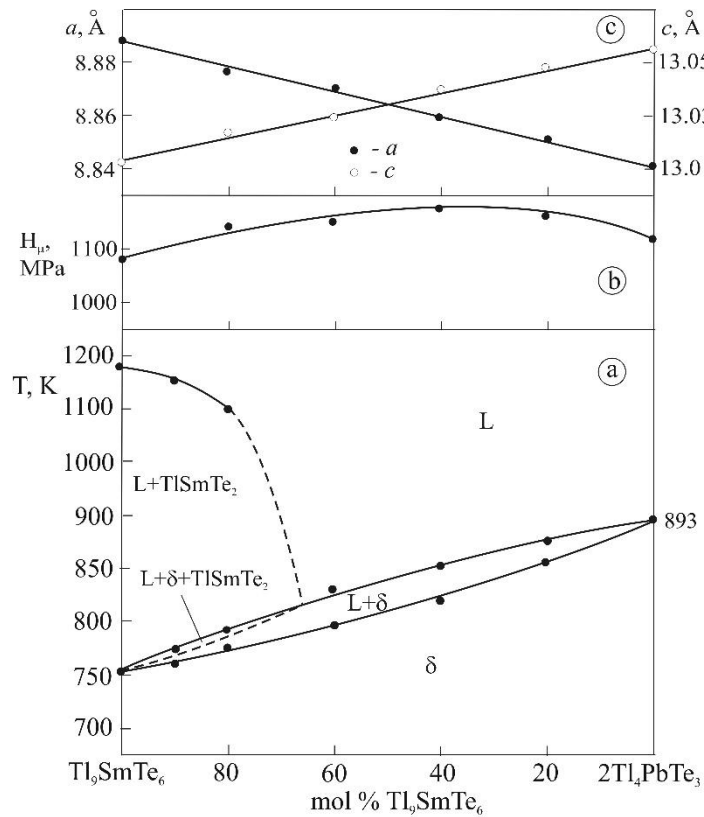
**Cədvəl 4.1.1.1**

**$Tl_4PbTe_3$  - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9SmTe_6$  sistemi üçün DTA nəticələri, mikrobərkliyin və qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılıqları**

Tərkib	Termiki effekt, K	Mikrobərklik, MPa	Tetraqonal qəfəs parametrləri, Å	
			<i>a</i>	<i>c</i>
$Tl_4PbTe_3$	893	1120	8.8409(5)	13.0556(6)
$Tl_{8,2}Pb_{1,6}Sm_{0,2}Te_6$	845-875	1160	8.8504(4)	13.0482(9)
$Tl_{8,4}Pb_{1,2}Sm_{0,4}Te_6$	820-850	1180	8.8602(5)	13.0387(8)
$Tl_{8,5}Pb_{1,0}Sm_{0,5}Te_6$	817-845	-	8.8645(6)	13.0343(9)
$Tl_{8,6}Pb_{0,8}Sm_{0,6}Te_6$	790-830	1150	8.8702(6)	13.0298(9)
$Tl_{8,8}Pb_{0,4}Sm_{0,8}Te_6$	775-800; 1190	1140	8.8788(5)	13.0280(9)
$Tl_{8,9}Pb_{0,2}Sm_{0,9}Te_6$	760-775; 1155	-	-	-
$Tl_9SmTe_6$	755; 1180	1080	8.8882(5)	13.0132(7)
$Tl_9Bi_{0,1}Sm_{0,9}Te_6$	760; 1150	-	-	-
$Tl_9Bi_{0,2}Sm_{0,8}Te_6$	765-775; 1095	1120	8.8810(4)	13.0201(7)
$Tl_9Bi_{0,4}Sm_{0,6}Te_6$	770-790	1140	8.8741(5)	13.0279(8)
$Tl_9Bi_{0,5}Sm_{0,5}Te_6$	780-800	-	8.8710(5)	13.0301(8)
$Tl_9Bi_{0,6}Sm_{0,4}Te_6$	785-810	1110	8.8673(5)	13.0340(9)
$Tl_9Bi_{0,8}Sm_{0,2}Te_6$	810-820	1070	8.8614(5)	13.0410(8)
$Tl_9BiTe_6$	830	980	8.8545(4)	13.0476(7)



**Şəkil 4.1.1.1.  $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sisteminin faza diaqramı (a), mikrobərəkliyin (b) və tetraqonal qəfəs parametrlərinin (c) tərkibdən asılılıqları.**



**Şəkil 4.1.1.2.  $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9PbTe_6$  sisteminin faza diaqramı (a), mikrobərəkliyin (b) və tetraqonal qəfəs parametrlərinin (c) tərkibdən asılılıqları.**

$Tl_4PbTe_3-Tl_9SmTe_6$  və  $Tl_9BiTe_6-Tl_9SmTe_6$  kəsikləri (şəkillər 4.1.1 və 4.1.2)  $Tl_5Te_3$ -tipli tetraqonal fasiləsiz bərk məhlulların ( $\delta$ -faza) əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunurlar. Lakin onlar  $Tl_9SmTe_6$ -in inkonqruent əriməsi səbəbindən Tl-Pb-Sm-Te və Tl-Bi-Sm-Te dördlü sistemlərinin qeyri-kvazibinar kəsikləri olub yalnız solidusdan aşağıda stabildirlər. 0-60 mol%  $Tl_9SmTe_6$  qatılıq sahəsində ərintidən ilkin olaraq  $\delta$ -bərk məhlullar,  $Tl_9SmTe_6$  fazası ilə daha zəngin olan qatılıq sahələrində isə  $TlSmTe_2$  kristallaşır. Bu, geniş tərkib sahəsində (60-100 mol %  $Tl_9SmTe_6$ )  $L+TlSmTe_2$  ikifazlı və  $L+TlSmTe_2+\delta$  üçfazlı sahələrinin əmələ gəlməsinə gətirib çıxarmalıdır. Lakin temperatur intervalının olduqca kiçik olması səbəbindən üçfazlı  $L+TlSmTe_2+\delta$  sahəsi təcrübi olaraq aşkar olunmamışdır və qırıq xətlərlə göstərilmişdir (şəkillər 4.1.1.1 və 4.1.1.2).

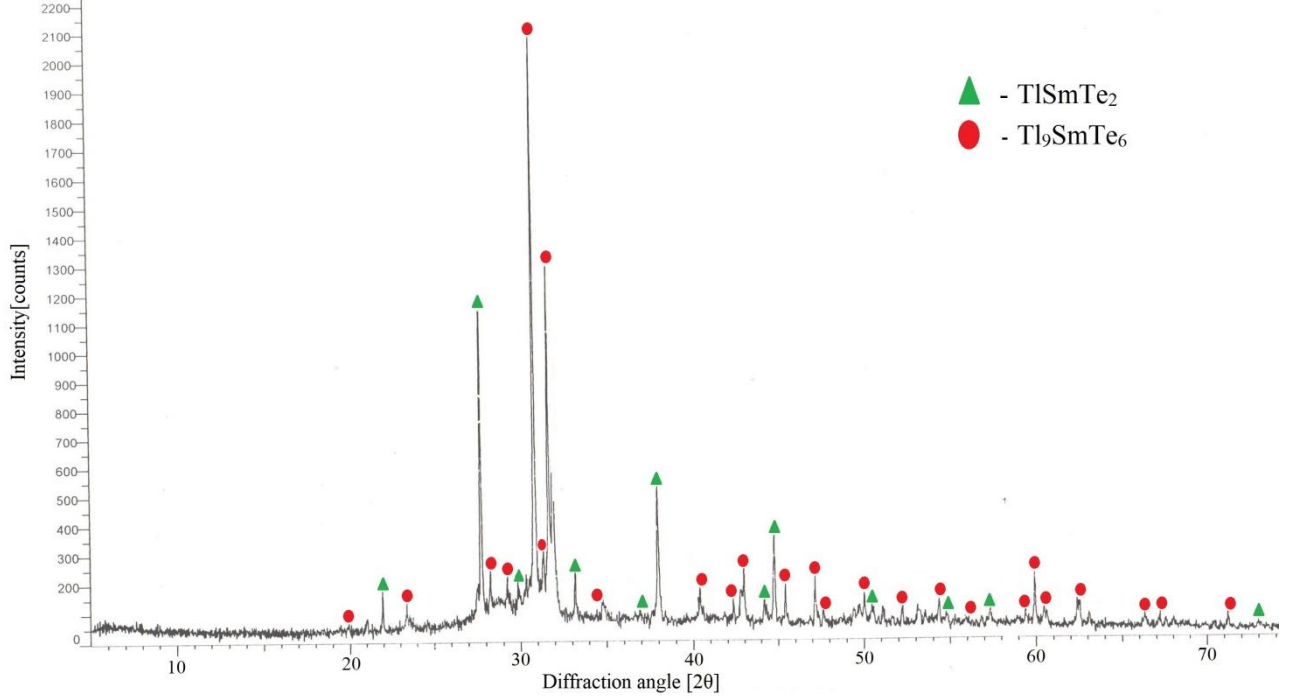
$Tl_9SmTe_6$  birləşməsilə zəngin tərkib sahəsində mayedən ilkin kristallaşan fazanın məhz  $TlSmTe_2$  olması rentgenoqrafiya və SEM üsulları ilə təsdiq olunmuşdur. Bunun üçün həmin sahədən olan nümunə DTA üsulu ilə tədqiq edildikdən sonra termiki emal olunmadan onun toz difraktoqramı çəkilmiş və SEM mənzərəsi alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, difraktoqramda başqa fazalarla yanaşı  $TlSmTe_2$  birləşməsinə aid əksölünmə refleksləri vardır. Bu, həmin tərkibli maye məhlullardan ilkin olaraq məhz  $TlSmTe_2$  birləşməsinin kristallaşdığını sübut edir (şəkil 4.1.1.3).

Həmin nümunənin SEM mənzərəsi şəkil 4.1.1.4, a-də göstərilmişdir. Göründüyü kimi, bu nümunədə iki faza mövcuddur. Açıq rəngli faza  $TlSmTe_2$ , tünd rəngli faza isə  $Tl_9SmTe_6$  əsasında bərk məhluldur. Həmin nümunənin termiki emaldan sonrakı SEM mənzərəsində (şəkil 4.1.1.4,b)  $TlSmTe_2$  fazası yodur, çünki o, tamamilə  $\delta$ -fazaya keçmişdir.

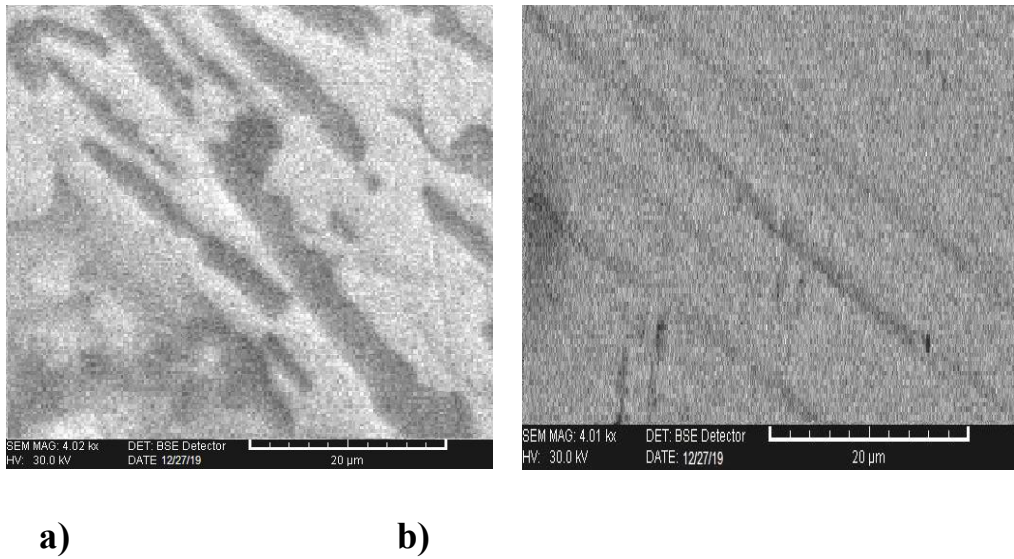
$Tl_4PbTe_3-Tl_9SmTe_6$  və  $Tl_9BiTe_6-Tl_9SmTe_6$  sistemlərinin hər ikisi üçün mikrobərkliyin tərkibdən asılılıq diaqramları fasiləsiz bərk məhlullar üçün xarakterik olan yaygın maksimumlu əyrilər şəklindədir (şəkillər 4.1.1.1 və 4.1.1.2).

$Tl_4PbTe_3-Tl_9SmTe_6$  və  $Tl_9BiTe_6-Tl_9SmTe_6$  sistemlərinin termiki emaldan keçirilmiş nümunələrinin rentgen analizinin nəticələri bütün aralıq tərkibli xəlitələrin bircinsli olmasını təsdiq etmişdir. Şəkil 4.1.1.5-də ilkin birləşmələrlə keyfiyyətcə eyni difraksiya mənzərələrinə malikdirlər. Onlar  $Tl_5Te_3$ -tipli tetraqonal quruluşda

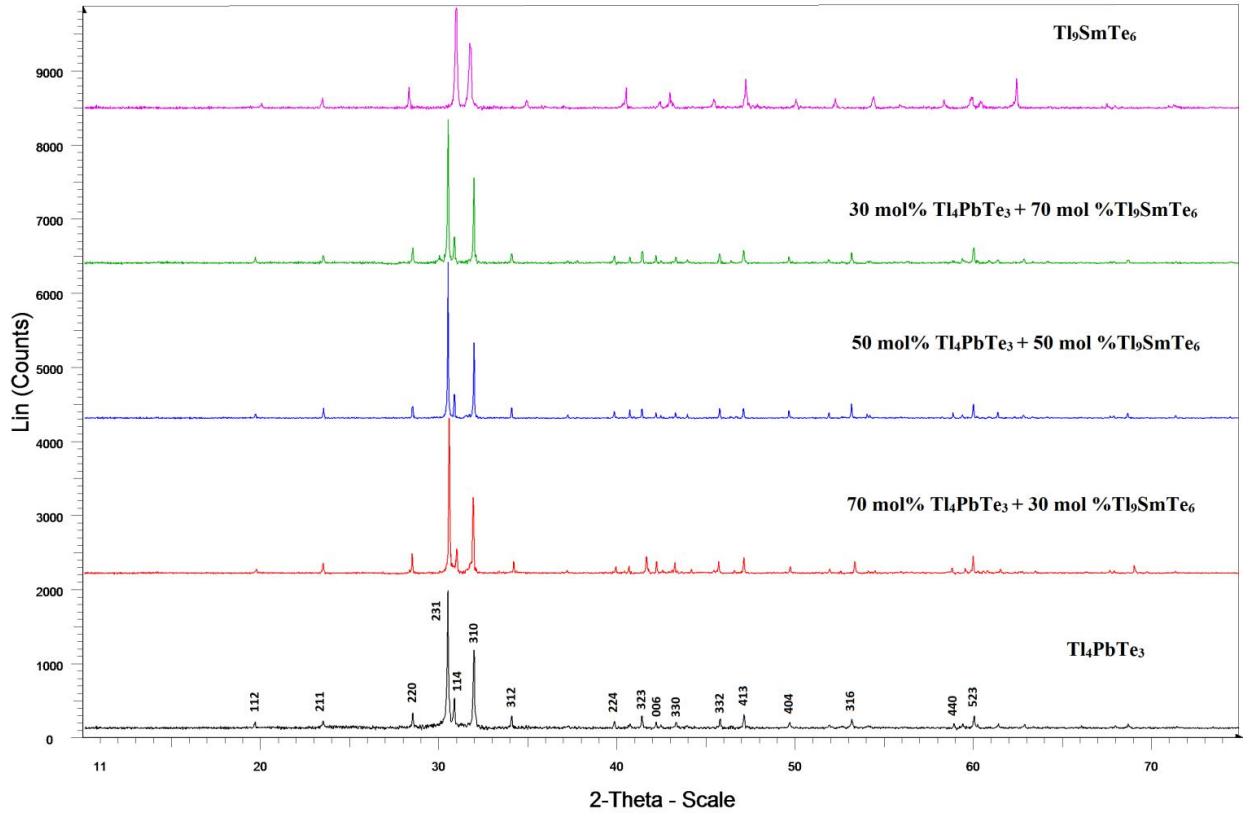
kristallaşmalar və reflekslərin təmiz birləşmələrə nəzərən cüzi sürüşməsi ilə xarakterizə olunurlar (şəkil 4.1.1.4). Toz rentgenoqramları  $Tl_5Te_3$ -tipli tetraqonal quruluşda tam indekslanır, hesablanmış kristal qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılıqları Vegard qaydasına tabedir (şəkillər 4.1.1.1 və 4.1.1.2).



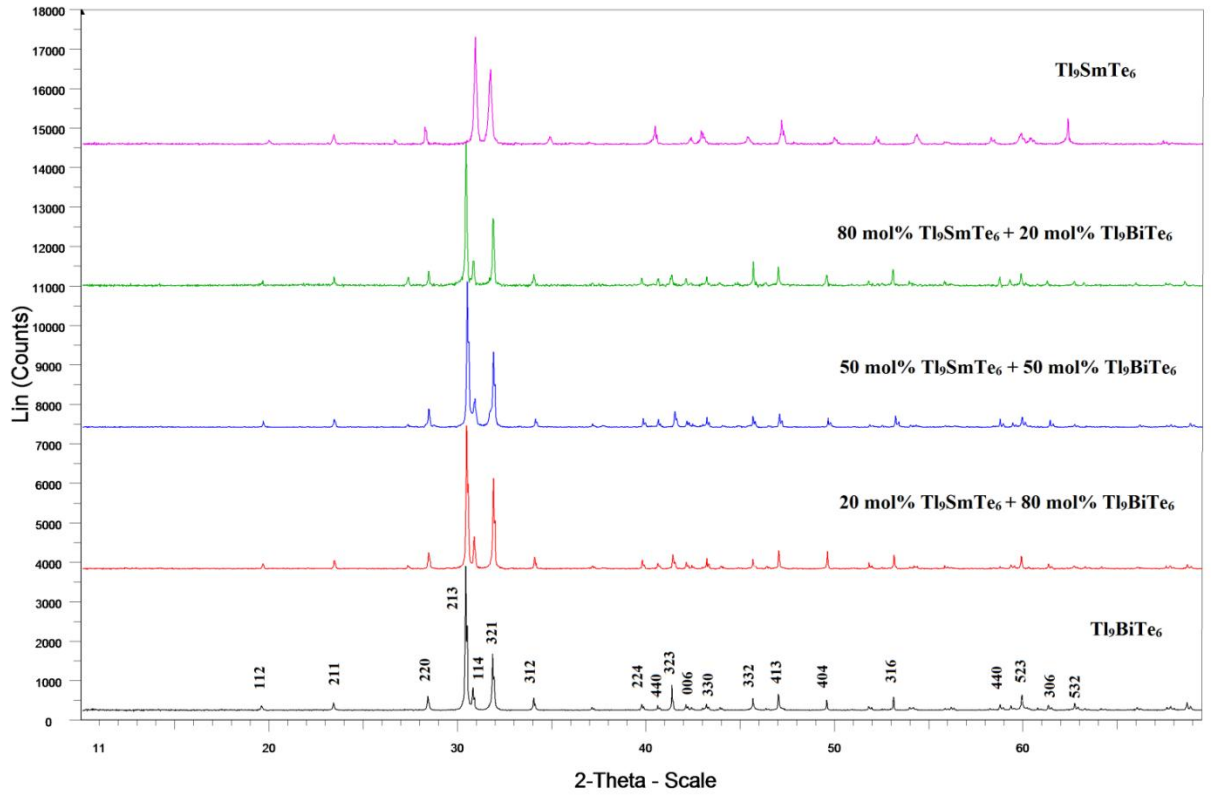
**Şəkil 4.1.1.3.  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$  sisteminin termiki emal olunmamış 80 mol%  $Tl_9SmTe_6$  tərkibli nümunəsinin toz difraktoqramı.**



**Şəkil 4.1.1.4.  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$  sisteminin 80 mol%  $Tl_9SmTe_6$  tərkibli nümunəsinin SEM mənzərələri: a- termiki emaldan əvvəl, b- termiki emaldan sonra.**



a)



b)

**Şəkil 4.1.1.5.  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$  və  $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9SmTe_6$  sistemlərinin bəzi nümunələrinin otaq temperaturunda toz difraktoqramları.**



#### 4.1.2. $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9SmTe_6$ sisteminin faza diaqramının bəzi politermik kəsikləri

Sistemin tam T-x-y diaqramını qurmaq, həmçinin  $\delta$  - fazanın və  $TlSmTe_2$  birləşməsinin ilkin kristallaşma sahələrinin sərhədlərini dəqiqləşdirmək məqsədilə faza diaqramının bir neçə politermik kəsiyi qurulmuşdur. Şəkil 4.1.2.6-da  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sisteminin  $Tl_9SmTe_6$ -[A],  $Tl_9BiTe_6$ -[B] və  $Tl_4PbTe_3$ -[C] politermik kəsikləri göstərilmişdir. Burada A, B və C – müvafiq sərhəd sistemlərinin ekvimolyar tərkibli xəlitələridir (Şəkil 4.1.2.6).

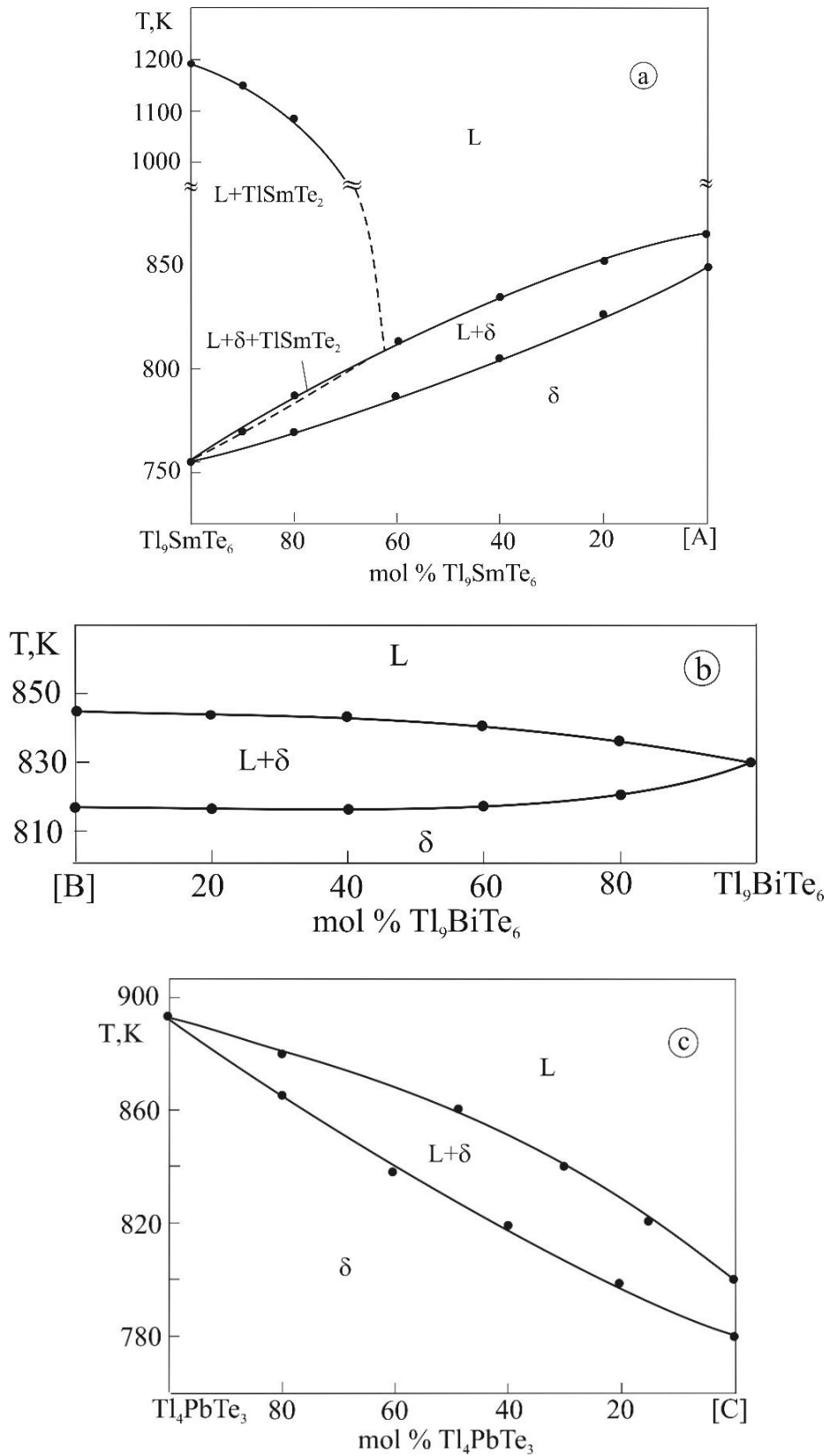
$Tl_9SmTe_6$ -[A] kəsiyi üzrə  $<60$  mol%  $Tl_9SmTe_6$  tərkib sahəsində də maye fazadan ilkin olaraq  $\delta$  -faza kristallaşır.  $Tl_9SmTe_6$  ilə daha zəngin tərkib sahəsində isə mayedən ilkin olaraq  $TlSmTe_2$  kristallaşır, sonra  $L+TlSmTe_2 \leftrightarrow \delta$  monovariant peritektik reaksiyası baş verir və subsolidusda sistem bircinsli  $\delta$  -faza halına keçir (şəkil 4.1.2.6,a).

$Tl_4PbTe_3$ -[C] və  $Tl_9BiTe_6$ -[B] kəsiklərinin faza diaqramlarına görə (şəkil 4.1.2.6, b, c), bütün tərkib intervalında  $\delta$ -faza mayedən birbaşa kristallaşır.

Hər üç politermik kəsikdə aralıq tərkiblərlə yanaşı A, B və C tərkibli başlanğıc xəlitələr də temperatur intervalında kristallaşırlar. Bu, onların fərdi kimyəvi birləşmə deyil, müəyyən tərkibli bərk məhlul olmaları ilə əlaqədardır.

Qeyd etmək lazımdır ki, hər üç baxılan politermik kəsikdə  $L+\delta$  ikifazlı sahələrində konnod xətlərinin istiqaməti həmin kəsiklərin T-x müstəvilərindən kənara çıxır. Ona görə də bu kəsiklərin faza diaqramları müxtəlif tərkibli  $\delta$  - fazanın kristallaşmağa başladığı maye məhlulun tərkibini əks etdirmir və kristal yetişdirmə üçün istifadə edilə bilməz. Bu məqsədlə likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyalarından və ya müxtəlif temperaturlarda izotermik kəsiklərindən istifadə edilə bilər (bax, növbəti bölmələr).

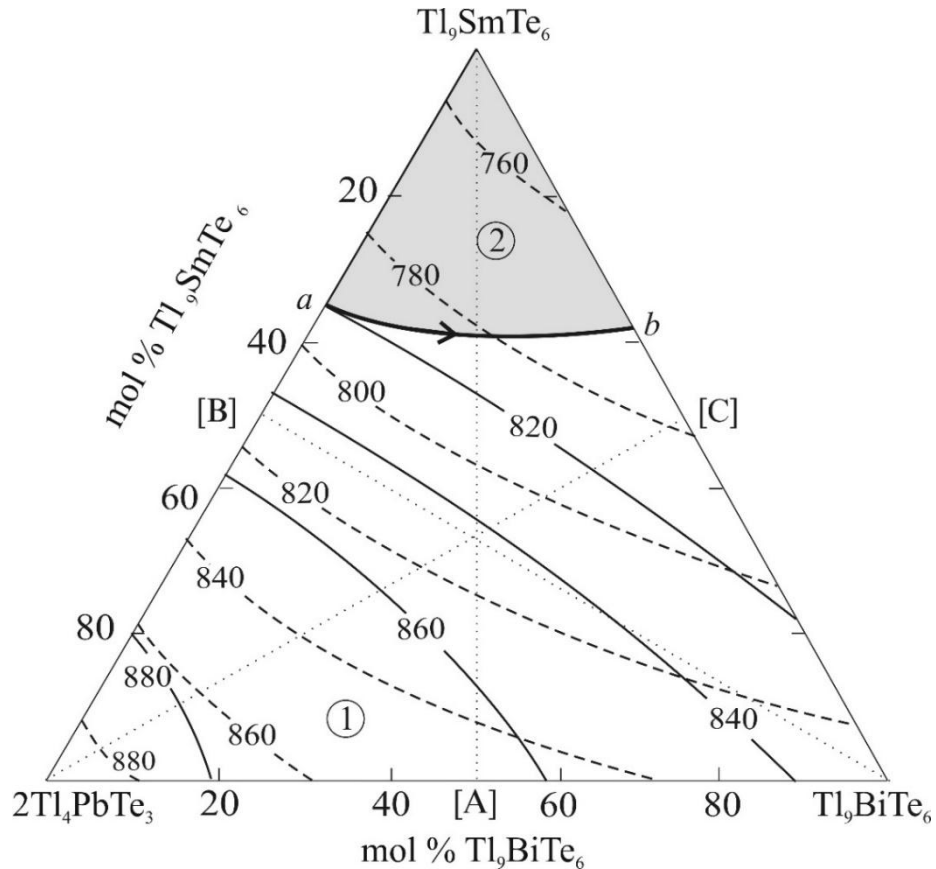
Hər üç kəsik üzrə  $Tl_5Te_3$ -tipli fasiləsiz bərk məhlul sıralarının mövcudluğu RFA üsulu ilə təsdiq edilmişdir.



**Şəkil 4.1.2.6.  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sisteminin faza diaqramının  $Tl_9SmTe_6$ -[A],  $Tl_9BiTe_6$ -[B] və  $Tl_4PbTe_3$ -[C] politermik kəsikləri. A, B və C – müvafiq sərhəd sistemlərinin ekvimolyar tərkibli xəlitələridir.**

### 4.1.3. $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9SmTe_6$ sisteminin likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyası

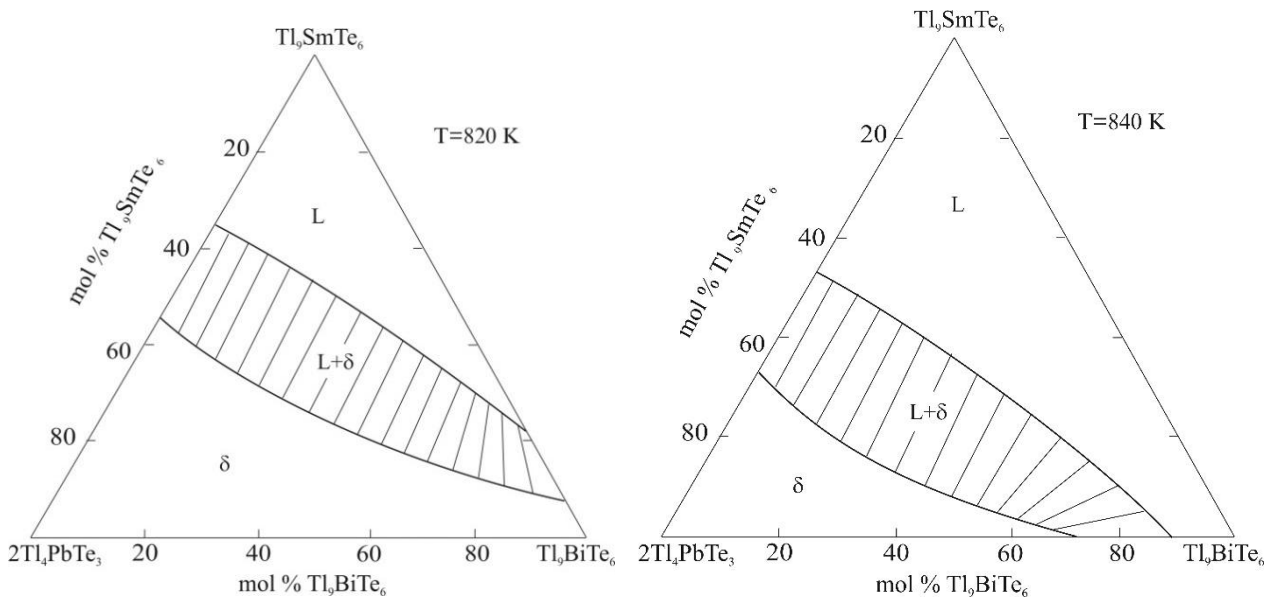
Sistemin  $T$ - $x$ - $y$  diaqramında likvidus səthinin proyeksiyası iki sahədən ibarətdir. Onlar  $TlSmTe_2$  birləşməsinin və onunla  $L+TlSmTe_2 \leftrightarrow \delta$  peritektik tarazlığına uyğun  $ab$  əyrisi ilə sərhədlənən  $\delta$ - bərk məhlulların ilkin kristallaşmasını əks etdirilər. Sistemin solidus səthinin proyeksiyası bir səthdən ibarətdir. O,  $\delta$ - fazasının kristallaşmasının tamamlanmasına uyğundur (şəkil 4.1.3.1). Solidusun bir səthdən ibarət olması onunla əlaqədardır ki, sistemdə  $L+TlSmTe_2 \leftrightarrow \delta$  peritektik reaksiyası kristallaşmanın aralıq mərhələsidir. Bu reaksiya  $TlSmTe_2$  tam sərf olunması ilə başa çatır və bütün sistemdə kristallaşma  $L \leftrightarrow \delta$  sxemi üzrə davam edir.



Şəkil 4.1.3.1.  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sisteminin likvidus səthinin qatılıq üçbucağı üzərinə proyeksiyası. İlkin kristallaşma sahələri 1-  $\delta$  ; 2- $TlSmTe_2$ . Burada A, B və C – müvafiq sərhəd sistemlərinin ekvimolyar tərkibli xəlitələri. Qırıq xətlər – solidus ayrılırları, nöqtəli düz xətlər - tədqiq olunmuş politermik kəsikləri.

Likvidus və solidus səthləri proyeksiyanın qurulması zamanı biz iki sərhəd sistemi üçün yuxarıda təqdim olunan öz nəticələrimizdən,  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$  sərhəd sistemi üçün isə [69, s.70-71] işində verilən faza diaqramından istifadə etmişik.

$Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sisteminin faza diaqramının **820 və 840 K-də izotermik kəsikləri** (şəkil 4.1.3.2) L-,  $TlSmTe_2$  və  $\delta$ - fazalardan ibarətdir. Xəlitələrdə  $<60$  mol%  $Tl_9SmTe_6$  tərkibində ikifazlı sahədə (L+ $\delta$ ), konnodların istiqamətləri tədqiq olunan tərkiblərin müstəvisində yerləşir. Qeyd etmək lazımdır ki, politermik (şəkil 4.1.2.6) və izotermik kəsiklərin (şəkil 4.1.3.2) müqayisəsi göstərir ki, L+ $\delta$  iki fazlı sahədə konnodların istiqamətləri T - x müstəvisindən kənara çıxır və temperaturdan asılı olaraq daim dəyişirlər. 820 və 840 K temperaturunda izotermik kəsikləri bunu əyani şəkildə təsdiqləyir.



**Şəkil 4.1.3.2.  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sisteminin 820 və 840 K temperaturunda izotermik kəsikləri**

#### 4.2. $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9TbTe_6$ sistemi

Bu sistemin fiziki-kimyəvi tədqiqinin nəticələri [4, s.155; 5, s.22; 118, s.e20180190] işlərində dərc olunmuşdur.

$Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$  [69, s.70-7] və  $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  [133, s.1058-1060] sərhəd sistemləri haqqında mövcud ədəbiyyat məlumatlarının və  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9TbTe_6$

sisteminə aid əldə edilmiş eksperimental nəticələrin birgə işlənməsi  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sistemində faza tarazlıqlarının qarşılıqlı təsirini xarakteri müəyyən etməyə imkan vermişdi (cədvəl 4.2.1, şəkillər 4.2.1-4.2.5).

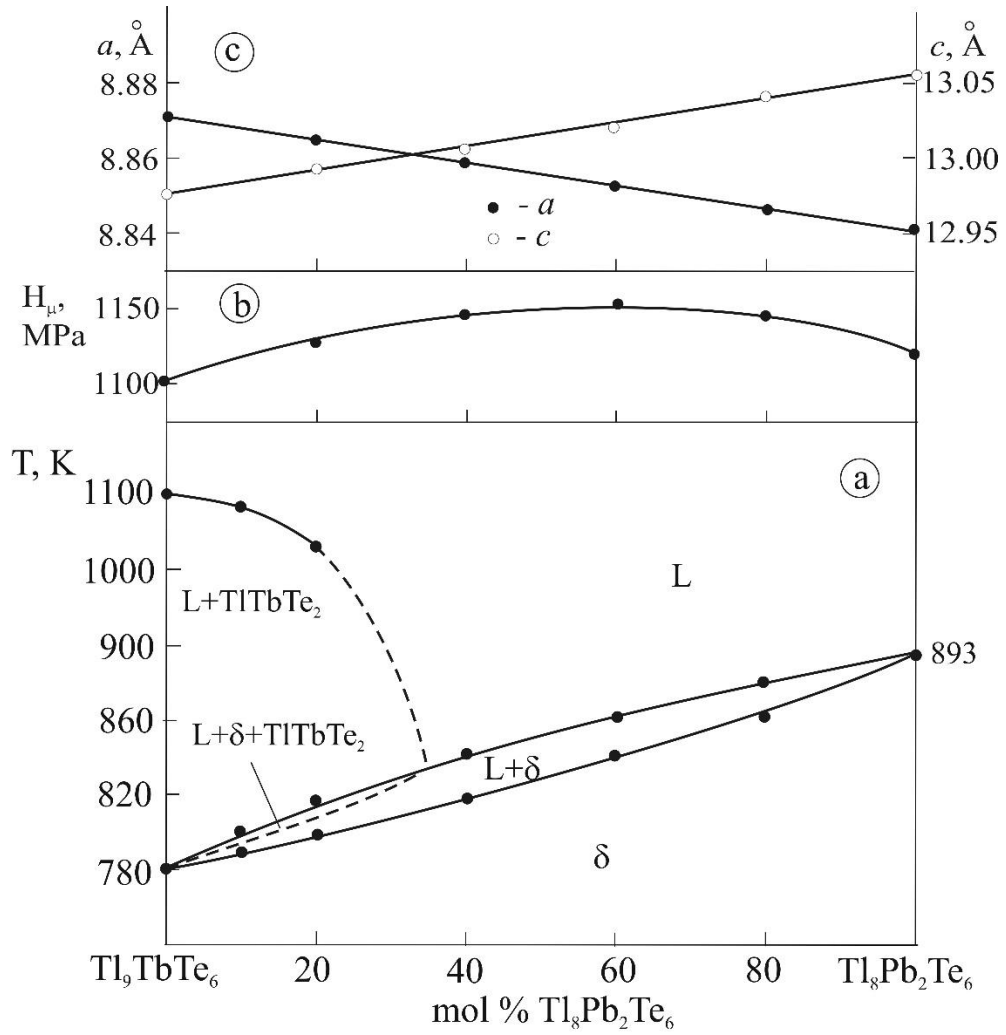
Uzunmüddətli (1000 saat) termiki emaldan keçirilmiş nümunələrin DTA nəticələri, mikrobərkliyin və qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılıqları Cədvəl 4.2.1-də, onlar əsasında qurulmuş faza diaqramı isə şəkil 4.2.1-də verilmişdir.

**Cədvəl 4.2.1**  
 **$Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9TbTe_6$  sistemində fazaların bəzi xassələri**

Bərk fazanın tərkibi	Termiki qızma effektləri, K	Mikrobərklik, MPa	Tetraqonal qəfəs parametrləri, Å	
			<i>a</i>	<i>c</i>
$Tl_4PbTe_3$	893	1120	8.8409(9)	13.0556(12)
$Tl_{8.2}Pb_{1.6}Tb_{0.2}Te_6$	860-885	1145	8.8470(8)	13.0390(11)
$Tl_{8.4}Pb_{1.2}Tb_{0.4}Te_6$	835-865	1155	8.8530(7)	13.0226(10)
$Tl_{8.5}Pb_{1.0}Tb_{0.5}Te_6$	825-853	-	-	-
$Tl_{8.6}Pb_{0.8}Tb_{0.6}Te_6$	815-845	1145	8.8590(8)	13.0060(10)
$Tl_{8.8}Pb_{0.4}Tb_{0.8}Te_6$	800-815; 1030	1125	8.8650(9)	12.9895(12)
$Tl_{8.9}Pb_{0.2}Tb_{0.9}Te_6$	790-800; 1080	-	-	-
$Tl_9TbTe_6$	780; 1110	1100	8.871(10)	12.9730(14)

**$Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9TbTe_6$  sistemi** (şəkil 4.2.1)  $Tl_9TbTe_6$  birləşməsinin peritektik reaksiya üzrə inkonqruent parçalanmasına görə qeyri-kvazibinardır, lakin solidusdan aşağıda stabildir. 0-60 mol%  $Tl_9TbTe_6$  qatılıq intervalında mayedən ilkin olaraq  $Tl_5Te_3$ -tipli tetraqonal qeyri-məhdud bərk məhlullar ( $\delta$ -faza) əmələ gəlir.  $Tl_9TbTe_6$  fazası ilə daha zəngin tərkib sahəsində isə  $TlTbTe_2$  ilkin kristallaşır. Gibbsin fazalar qaydasına görə, sistemdə 60-100 mol %  $Tl_9TbTe_6$  qatılıq intervalında iki- ( $L+TlTbTe_2$ ) və üçfazlı ( $L+TlTbTe_2+\delta$ ) sahələr formalaşmalıdır. Lakin  $L+TlTbTe_2+\delta$  sahəsinin temperatur intervalının olduqca kiçik olması ilə bağlı biz bu üçfazlı sahəni təcrübi olaraq qeyd edilməmişdir və qırıq xətlərlə göstərilmişdir.

$Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9TbTe_6$  kəsiyi üçün mikrobərkliyin tərkibdən asılılıq qrafiki yaygın əyri şəklindədir. Bu isə fasiləsiz bərk məhlullar üçün xarakterik olan (şəkil 4.1.2).



**Şəkil 4.2.1.  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9TbTe_6$  sisteminin faza diaqramı (a), mikrobərəkliyin (b) və tetraqonal qəfəs parametrlərinin (c) tərkibdən asılılıqları.**

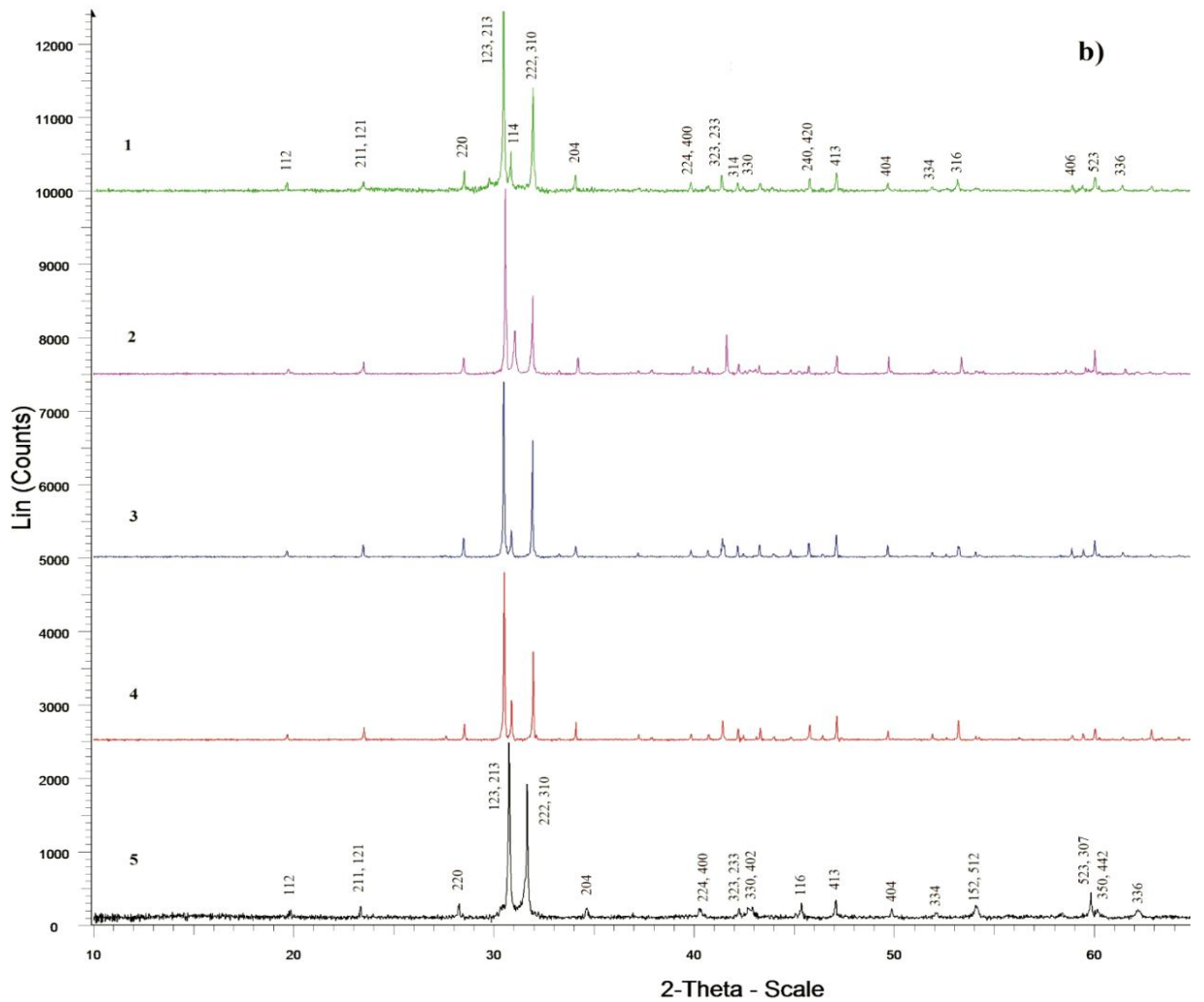
RFA nəticələrinə görə  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9TbTe_6$  sistemində ilkin birləşmələr və aralıq fazalar  $Tl_5Te_3$ -tipli tetraqonal quruluşda kristallaşırlar və ovuntu xəlitələrin əks olunma reflekslərin cüzi sürüşməsi ilə xarakterizə olunurlar. Nümunə kimi, Şəkil 4.2.2-də tərkibində 20, 50 və 80 mol%  $Tl_9TbTe_6$  tərkibli ərintilərin toz difraktoqramları təqdim edilmişdir. Bərk məhlulların kristal qəfəs parametrləri Veqard qaydasına tabedir (şəkil 4.2.1). TOPAS 4.0 kompüter proqramı ilə hesablanmış kristal qəfəs parametrləri cədvəl 4.2.1-də verilmişdir.

**$Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$ -  $Tl_9TbTe_6$  sisteminin bəzi politermik kəsikləri (şəkil 4.2.3).**

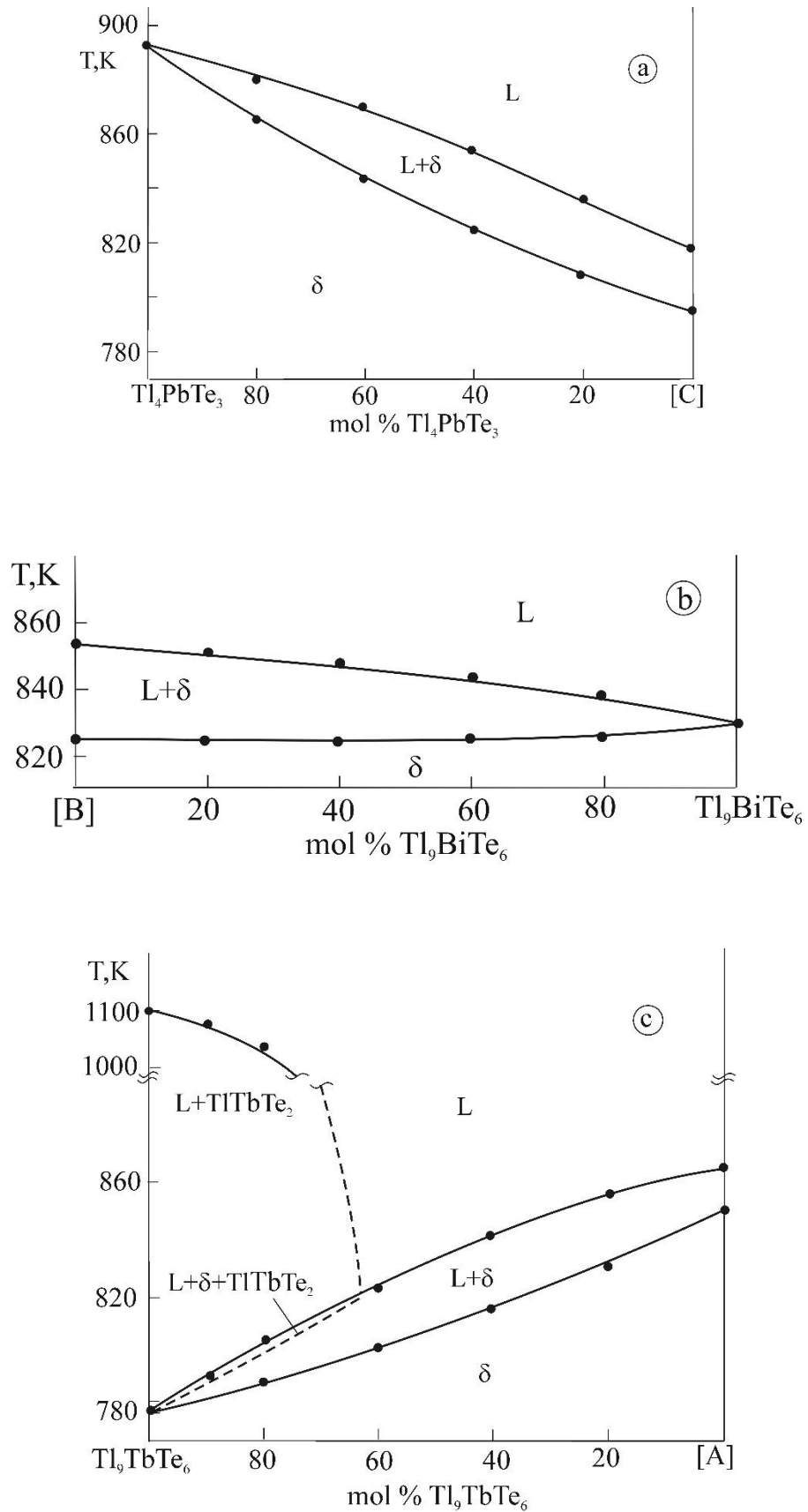
$Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sisteminin tam həcmi diaqramı qurmaq və

həmçinin  $\delta$  - faza və  $\text{TlTbTe}_2$  ilkin kristallaşma sahələrinin sərhədlərini dəqiqləşdirməq məqsədilə  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$ - $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ - $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$  sisteminin bir neçə politermik kəsikləri qurulmuşdur.

Şəkil 4.2.3.-də sistemin  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ -[A],  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ -[B] və  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$ -[C] politermik kəsikləri göstərilmişdir. Burada A, B və C – müvafiq sərhəd sistemlərinin 1:1 tərkibli nümunələr.



**Şəkil 4.2.2.  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$ - $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  sisteminin bəzi nümunələrinin otaq temperaturunda toz difraktoqramları. 1-  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$ ; 2-20 mol%  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ ; 3-50 mol%  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ ; 4-80 mol%  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ ; 5-  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ .**



**Şəkil 4.2.3.  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  sisteminin  $Tl_9TbTe_6$ -[A],  $Tl_9BiTe_6$ -[B] və  $Tl_4PbTe_3$ -[C] politermik kəsikləri. Burada A, B və C – müvafiq sərhəd sistemlərinin 1:1 tərkibli nümunələri.**



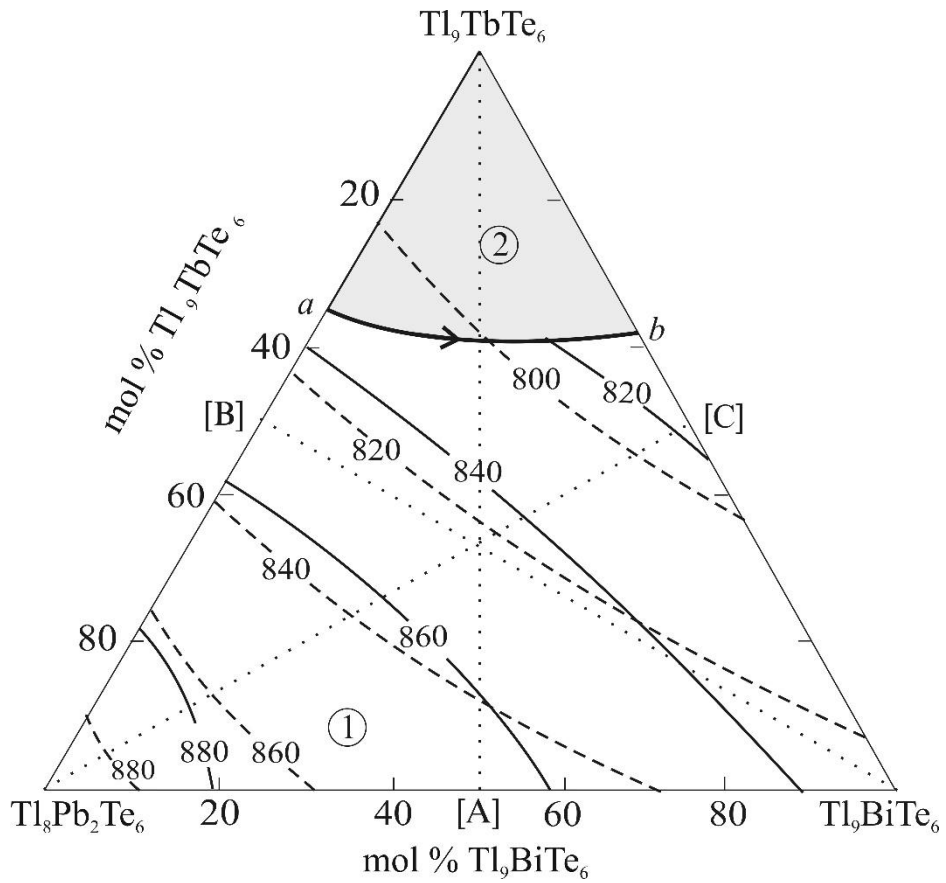
$Tl_9TbTe_6$ -[A] kəsikdə 0-60 mol%  $Tl_9TbTe_6$  tərkib intervalında yalnız  $\delta$ -faza kristallaşır (şəkil 4.2.3).  $Tl_9TbTe_6$  ilə daha zəng tərkib intervalında mayedən ilkin  $TlTbTe_2$  kristallaşır, sonra monovariant peritektik reaksiya  $L+TlTbTe_2 \leftrightarrow \delta$  baş verir (şəkil 4.2.1) və  $L+TlTbTe_2+\delta$  üçfazlı sahə formallaşmalıdır. Lakin DTA nəticələrinə görə bu sahəni biz fiksə edə bilmədiyimizdən bu sahəni qırıq xətlə qeyd etdik. Bütün ərintilərin kristallaşması  $\delta$ - fazasının əmələ gəlməsi ilə başa çatır.  $TlTbTe_2$  birləşməsi  $L+TlTbTe_2 \leftrightarrow \delta$ , peritektik reaksiyasında tam sərf olunur və mayenin qalan hissəsi  $\delta$ - kristallaşır.

$Tl_4PbTe_3$ -[C] və  $Tl_9BiTe_6$ -[B] kəsiklərinin faza diaqramlarına görə (şəkil 4.2.3), bütün tərkiblər intervalında mayedən yalnız  $\delta$ -faza kristallaşır.

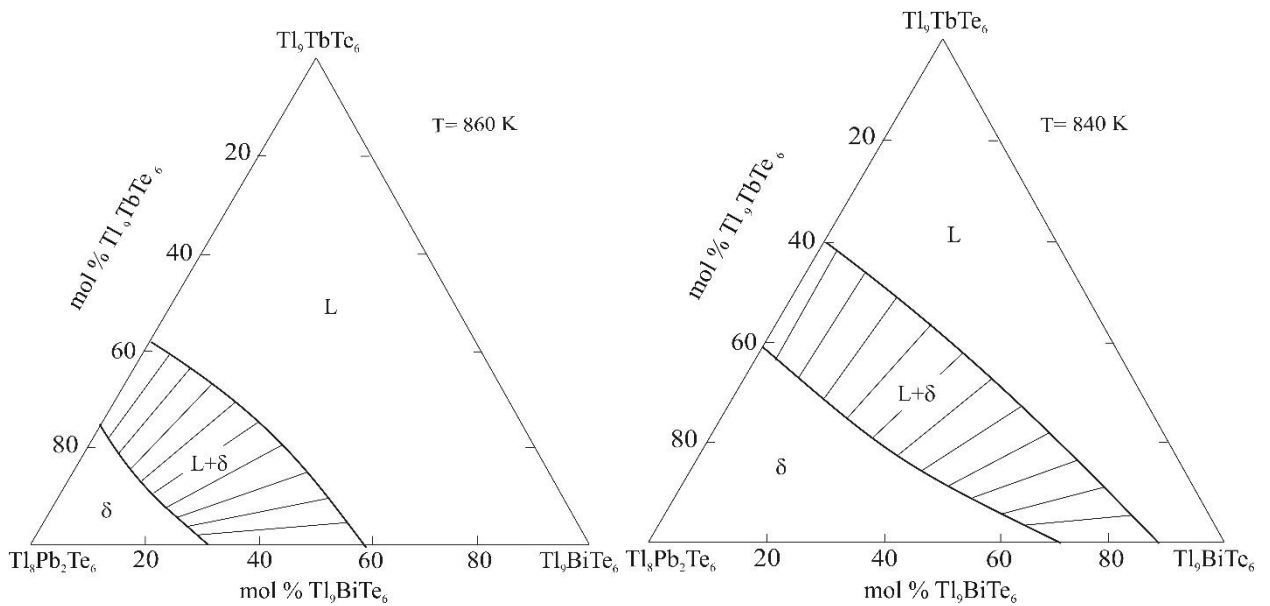
Qurulmuş politermik kəsiklərinin bəzi xəlitələrinin toz rentgen difraksiya mənzərələri  $Tl_5Te_3$ -tipli qeyri-məhdud bərk məhlulların mövcudluğunu təsdiqləmişdir.

**$Tl_4PbTe_3$  - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9TbTe_6$  sisteminin likvidus və solidus səthlərin proyeksiyası** (şəkil 4.2.4) 2 ilkin kristallaşma sahədən ibarətdir:  $\delta$ -bərk məhlullar (sahə 1) və  $TlTbTe_2$  (sahə 2). Bu sahələr  $L+TlTbTe_2 \leftrightarrow \delta$  peritektik tarazlığı əks etdirən *ab* əyri ilə ayrılır. Solidus proyeksiyası (qırıq xətt)  $\delta$ -fazasının əriməsinin tamamlanmasına uyğundur.

$Tl_4PbTe_3$  - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9TbTe_6$  sisteminin **860 və 840 K-də izotermik kəsikləri** (şəkil 4.2.5) L-,  $TlTbTe_2$  və  $\delta$ - fazalardan ibarətdir. Xəlitələrdə <60 mol%  $Tl_9TbTe_6$  tərkibində ikifazlı sahədə ( $L+\delta$ ), konnodların istiqamətləri tədqiq olunan tərkiblərin müstəvisində yerləşir. Qeyd etmək lazımdır ki, politermik (şəkil 4.2.3) və izotermik kəsiklərin (şəkil 4.2.5) müqayisəsi göstərir ki,  $L+\delta$  ikifazlı sahədə konnodların istiqamətləri T-x müstəvisindən kənara çıxır və temperaturdan asılı olaraq daim dəyişirlər. 860 və 840 K temperaturunda izotermik kəsikləri bunu əyani şəkildə təsdiqləyir.



**Şəkil 4.2.4.  $Tl_4PbTe_3 - Tl_9BiTe_6 - Tl_9TbTe_6$  sisteminin likvidus səthinin qatılıq üçbucağı üzərinə proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1- $\delta$ ; 2- $TlTbTe_2$ . Burada A, B və C – müvafiq sərhəd sistemlərinin 1:1 tərkibli nümunələr. Qırıq düz xətlər - tədqiq olunmuş kəsiklər.**



**Şəkil 4.2.5.  $Tl_4PbTe_3 - Tl_9BiTe_6 - Tl_9TbTe_6$  sisteminin 860 və 840 K temperaturunda izotermik kəsikləri.**

### 4.3. Termodinamik analiz və faza diaqramlarının modelləşdirilməsi

Binar və çoxkomponentli sistemlərdə qarşılıqlı təsir xarakterinin sistemli öyrənilməsi fiziki-kimyəvi analiz metodundan istifadə edilməsilə bağlıdır. Real sistemlərdə bu və ya digər birləşmənin mövcudluğunun proqnozlaşdırılması olduqca mürəkkəb problemdir. Xüsusən də, üç və ya daha çoxkomponentə malik sistemlərdə belə bir proqnozlaşdırma indiyədək təcrübi tədqiqatları əvəz etmək iqtidarında deyil. Ona görə də belə sistemlərin xassələrinin geniş tərkib intervalında öyrənilməsi və müvafiq "tərkib-xassə" diaqramlarının qurulması yanaşmasından geniş istifadə olunur. Fiziki-kimyəvi analiz metodunun mahiyyəti məhz belə asılılıqların qrafik təsvirlərin alınması və təhlilindən ibarətdir. Məlumdur ki, yeni fazaların axtarışı baxımından ən mühüm "tərkib-xassə" diaqramları T-x, T-x-y və s. diaqramlardır. Belə diaqramlar faza diaqramları adlanır.

Dissertasiya işində məhz belə yanaşmadan istifadə olunmuşdur. Qurulmuş faza diaqramları tədqiq edilmiş sistemlərdə yeni aralıq fazaların mövcudluğunu göstərməklə yanaşı, onların termiki davamlılığı, ilkin kristallaşma və homogenlik sahələri və s. kimi qiymətli informasiyaları almağa imkan verir. Bununla yanaşı faza diaqramları sistemdə fazaların termodinamik funksiyaları ilə birbaşa bağlıdır. Ona görə də faza diaqramlarının təcrübi tədqiqində əlavə onların modelləşdirilməsi və termodinamik analizi mühüm elmi əhəmiyyət kəsb edir.

Məlumdur ki, faza diaqramı hal parametrləri arasındakı əlaqənin qrafik təsviridir. O cümlədən, T-x diaqramı fəzada müxtəlif fazaların sərbəst enerji səthlərinin kəsişmə əyrilərinin (T, x) müstəvisinə proyeksiyasıdır, yəni faza diaqramı sistemin termodinamik tarazlığının qrafik təsviridir [26, s.128-129]. Bu əlaqə Gibbsin və van der Vaalsın klassik əsərlərində öz əksini tapmışdır, onlar faza tarazlıqlarının termodinamikasının prinsiplərini tam şəkildə təqdim etmişlər. Faza tarazlıqlarının termodinamikasının sonrakı inkişafı mahiyyətcə bu prinsiplərin həm hesablanması, həm də faza diaqramlarının termodinamik analizi üçün konkretləşdirilməsi və tətbiqi ilə məhdudlaşır.

Real yarımkəçirici sistemlərə tətbiq baxımından, faza tarazlıqları nəzəriyyəsinin

əks məsələsinin (hal diaqramlarından termodinamik funksiyaların hesablanması) həlli daha böyük praktiki maraq kəsb edir, çünki termodinamik xassələrin eksperimental tədqiqi templəri faza tarazlıqlarının tədqiqindən xeyli aşağıdır.

Bu məsələnin termodinamik cəhətdən korrekt həlli üçün faza diaqramlarından əlavə, fazaların xassələri haqqında bu və ya digər məlumat tələb olunur. Tələb olunan minimal ilkin məlumat toplularına uyğun düzgün həllərin mümkün variantları G.F.Voronin tərəfindən [24, s.42-46; 25, s.608-610] araşdırılmışdır.

Əksər real sistemlər üçün, termodinamik cəhətdən korrekt həll üsullarının həyata keçirilməsi üçün lazımi minimum məlumatlar mövcud olmur. Buna görə də faza diaqramlarında toplanmış termodinamik məlumatı əldə etmək üçün daha çox təqribi üsullardan istifadə olunur. Ən çox istifadə edilən üsullar müxtəlif model təsəvvürlərinə əsaslanır ki, bu da çox məhdud ilkin məlumatlarla hesablamalar aparmağa imkan verir. Bu yanaşmanın əsas çatışmazlığı ondan ibarətdir ki, termodinamika çərçivəsində qəbul edilmiş modelin reallığa uyğunluq dərəcəsini aprior müəyyən etmək mümkün deyil. Buna görə də, bu cür qiymətləndirmələrdə həmişə faza modelinin qeyri-adekvatlığı ilə bağlı naməlum xəta olur, yəni onlar termodinamik cəhətdən qeyri-korrektirlər. Bununla belə, [172, s.1456]-də qeyd edildiyi kimi, seçilmiş modelin reallığa yaxın olmasını təmin etdikdə belə yanaşmadan istifadə etmək mümkündür.

[26, s.166-187] monoqrafiyasında V.M.Qlazov və L.M.Pavlova faza diaqramlarının termodinamik analizinin ümumi mənzərəsini təqdim etməyə ilk cəhd etmişlər. Əsas diqqət termodinamik funksiyaların ifadə formalarının konkretləşdirilməsinə və requlyar məhlul modelindən və onun modifikasiyalarından istifadə etməklə hal parametrləri arasında əlaqələrin müəyyən edilməsinə yönəlmişdir [26, s.224-233].

Bu problemin həllində ikikomponentli sistemdə ikifazlı tarazlıqları təsvir edən van der Vaalsın differensial tənliyi çox səmərəli olmuşdur [26, s.166-187]. Müxtəlif növ faza diaqramları üçün onun əsasında alınan inteqral tənliklər likvidus ayrılmasının tənliklərinin model formalarının alınması üçün əsas olmuşdur. Requlyar məhlullar yaxınlaşması və onun modifikasiyaları əsasında əldə edilmiş konkret hesablama

tənlikləri D.S.Kamenetskaya, Vaqner və Viland tənlikləri ilə üst-üstə düşür və [26, s.224-233]-də təklif olunan yanaşmanın düzgünlüyünü təsdiq edir.

### ***Requlyar məhlul konsepsiyası***

Hildebrandın [26, s.225-226] tərifinə görə, izafi həcmə və izafi qarışma entropiyasının sıfıra bərabər olduğu məhlul “requlyar” məhlul adlanır. Requlyar məhlulun izafi sərbəst enerjisi və entalpiyası

$$\Delta G^E = \Delta H^E = \omega x_1 x_2 \quad (4.3.1)$$

ifadəsilə müəyyən edilir (ikikomponentli məhlulda). Burada  $\omega$  - qarşılıqlı təsir parametri və ya qarışma enerjisi,  $x_1$  və  $x_2$  komponentlərin mol hissələridir.  $\omega$  parametrin fiziki mənasını kvazkimyəvi nəzəriyyə [26, s.228] əsasında aydınlaşdırmaq olar. Bu nəzəriyyəyə əsasən kondensə olunmuş fazada atomlar yalnız ən yaxın qonşuları ilə kimyəvi əlaqə hesabına qarşılıqlı əlaqədədir. Onda qarışma enerjisi

$$U = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \quad (4.3.2)$$

tənliyi ilə müəyyən edilir. Burada  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$ ,  $E_{AB}$  eyni və müxtəlif növ atom cütlərinin qarşılıqlı təsir enerjiləridir,  $U$  mikroskopik xarakteristikasıdır. Onu 1 mola gətirsək

$$\omega = zNU \quad (4.3.3)$$

alırıq,  $z$  - koordinasiya ədədi,  $N$  - 1 mol məhluldakı atomların sayıdır, yəni Avoqadro ədədidir.

Requlyar məhlullar nəzəriyyəsinin daxili ziddiyətini görmək çətin deyil. Əslində,  $\Delta H_{qar} \neq 0$  şərti daxilində, izafi qarışma entropiyasının sıfıra bərabər olması ( $S_{qar}^E = 0$ ) mümkün deyil, çünki qarışma entalpiyasının sıfırdan fərqli qiymətləri hissəciklərin paylanmasına təsir edir və xaotiklikdən kənaraçıxmaya səbəb olur. Buna görə də,  $S_{qar}^E \approx 0$  şərtini yerinə yetirmək üçün  $\omega$  molekulların istilik hərəkətinin enerjisi  $/2RT/$  ilə eyni tərtib qiymətlərə malik olmalıdır.

Faza tarazlıqlarının təhlili üçün requlyar məhlullar nəzəriyyəsi əsasında likvidus

və solidus ayrılərindən  $\omega$  parametrini hesablaməğa imkan verən tənliklər Pines və Kamenetskaya tərəfindən alınmışdır. Bu həndəsi metoddan istifadə edərək qarışma enerjisinin ( $\omega$ ) qiymətindən və işarəsindən asılı olaraq faza diaqramlarının növlərinin təkamülü ardıcıl olaraq nəzərdən keçirilmişdir.

Sadə evtektik tipli binar sistemlər üçün requlyar məhlul yaxınlaşmasında likvidus əyrisi

$$\ln x = -\frac{\Delta H_{\text{яp}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{яp}}} \right) - \frac{\omega(1-x)^2}{RT} \quad (4.3.4)$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Burada  $x$ ,  $T_{\text{эр}}$  və  $\Delta H_{\text{эр}}$  – likvidusu nəzərdən keçirilən komponentin mol hissəsi, ərimə temperaturu (K) və ərimə istiliyidir (C/mol),  $T$  – likvidus temperaturu,  $\omega$  - qarşılıqlı təsir parametri,  $R$  – universal qaz sabitidir.

Kəskin dissosiasiya etməklə konqruent əriyən  $A_mB_n$  birləşməsinin likvidus əyrisi requlyar məhlul yaxınlaşmasında

$$T = \frac{\Delta H_{\text{яp}} + \omega(m+n)[x - n/(m+n)]^2}{\Delta S_{\text{яp}} - R \ln \left[ (m+n)^{m+n} (1-x)^m x^n / m^m n^n \right]} \quad (4.3.5)$$

tənliyi ilə hesablanabilir. Burada  $x$  - B komponentinin mol hissəsi;  $\Delta H_{\text{эр}}$ ,  $\Delta S_{\text{эр}}$  -  $A_mB_n$  birləşməsinin ərimə istiliyi və entropiyasıdır.  $m=n=1$  olduqda (4.3.5), tənliyi əvvəllər Vaqner tərəfindən alınmış və Viland tərəfindən modifikasiya edilmiş aşağıdakı tənliyə çevrilir:

$$T = \frac{\Delta H_{\text{яp}} + \omega(2x-1)^2 / 2}{\Delta S_{\text{яp}} - R \ln 4x(1-x)} \quad (4.3.6)$$

(4.3.4) və (4.3.6) tənliklərində maye məhlulun requlyar olması fərziyyəindən əlavə, bərk halda həllolmanın praktiki olaraq olmadığı, eləcə də  $\Delta H_{\text{эр}}$ -in temperaturdan asılı olmaması nəzərdə tutulur.

Qarşılıqlı təsir parametri əsasında  $A_mB_n$  birləşməsinin maye halda dissosiasiya dərəcəsini hesablamaq mümkündür:

$$\alpha = \frac{RT}{RT - 2mn\omega/(m+n)^2} \quad (4.3.7)$$

Bu ifadədən görünür ki,  $\omega < 0$  olduqda  $\alpha < 1$  olur. Bu ifadə əsasında ərimə zamanı güclü dissosiasiya edən birləşmələrin dissosiasiya dərəcəsinin qiymətləndirilməsi eksperimental nəticələrlə yaxşı uyğun gəlir.

$\omega = 0$  olduqda, (4.3.4) tənliyi ideal həllər üçün Şreder tənliyinə, (4.3.5) tənliyi isə

$$T = \Delta H_{\text{rp}} \left\{ \Delta S_{\text{rp}} - R \left[ \frac{\ln(m+n)^{m+n} (1-X)^m X^n}{m^m n^n} \right] \right\} \quad (4.3.8)$$

tənliyinə keçir. Bu tənlik  $A_m B_n$  birləşməsinin əridikdə tam dissosiasiya etməsi və dissosiasiya məhsullarının ideal məhlul əmələ gətirməsi halını əks etdirir.

(4.3.4)-(4.3.6) tənliklərində  $\omega$  - tərkibindən və temperaturdan asılı olmamalıdır. Bu,  $S_{\text{qar}}^E = 0$  şərti ilə (4.3.3)-dən irəli gəlir. Bununla belə, bir çox əsərlərdə göstərildiyi kimi,  $\omega$  çox vaxt temperatur və tərkib funksiyası olur [26]. Məsələn, subreqlar məhlul modelində  $\omega$ -nin tərkibdən xətti asılı olması və qarışma entropiyasının ideal məhlulun qarışma entropiyası ilə üst-üstə düşdüyü qəbul edilir.  $\omega$  parametrinin temperaturdan və tərkibdən asılılığını qəbul etdikdə, requlyar məhlul nəzəriyyəsinin tətbiqi imkanları xeyli genişlənir. Bununla belə, statistik termodinamika çərçivəsində əsaslandırılmış ciddi requlyar məhlul modelindən fərqli olaraq, onun modifikasiyaları empirikdir, çünki müxtəlif korrektələrin tətbiqinin ciddi fiziki əsası yoxdur [26].

Əksər real məhlullarda müxtəlif növ nisbətən stabil molekulyar konfigurasiyalar mövcud olur. Belə məhlullarda mövcud struktur vahidləri (assosiatlar, monomerlər) arasında van der Waals əlaqəsi olur. Buna görə də, belə məhlulların ideallıqdan kənar çıxması əsasən assosiatların formalaşmasına səbəb olan qarşılıqlı təsirlərlə izah olunur [26]. Belə məhlullar requlyar assosiasiya olunmuş məhlul hesab edilir. Bu yanaşma çoxkomponentli sistemlərin kvazibinar kəsiklər üzrə faza diaqramlarının modelləşdirilməsi və termodinamik analizi üçün daha geniş istifadə edilir [172, s.1456; 173, s. 816-820; 174, s.2-6; 204, s.26-27].

Üçlü və ya kvaziüçlü sistemin həcmi T-x-y diaqramının modelləşdirilməsi üçün onların 3D görüntülərinin alınması vacibdir. Faza diaqramının üçölçülü (3D)

kompiuter modelinin qurulmasının əsas prinsipi onun faza tarazlıqları səthlərinin və faza sahələrinin üçölçülü mənzərələrinin qurulmasıdır. T-x-y diaqramlarının 3D kompiuter modellərindən istifadə tədqiq olunan sistemlərin həndəsi strukturunun müxtəlif variantlarını nəzərə almağa imkan verir. T-x-y diaqramlardan 3D kompiuter modelinin qurulması bir neçə mərhələdə həyata keçirilir: 1) mono- və nonvariant tarazlıqlarının sxemləri; 2) T-x-y diaqramının prototipinin 3D kompiuter modeli; 3) real sistem üçün T-x-y diaqramının 3D modeli [168, s.216-217; 169, s.859-860].

3D modelləşdirmə səthlərin sayını və növünü (xətti və ya qeyri-xətti səthlər, müstəvi, künbəz və s.), faza sahələrinin sayını, üçfazlı sahələrdə hansı bərk fazaların sabit və ya dəyişən tərkibli olmasını müəyyən etməyə, cədvəl məlumatlarını üç ölçülü mənzərələrə çevirməyə və yekun olaraq T-x-y diaqramın həndəsi modelinin qurmağa imkan verir

Mükəmməl modelin əldə edilməsi prosesi adətən uzun olur, əlavə dəqiqləşdirmə və təcrübələr tələb olunur. Bununla belə, kompiuter modelində eksperimentin düzgün şərh edilməməsi nəticəsində yaranan və əhəmiyyətli üsullarla faza diaqramlarının qurulması zamanı aşkar edilən metodoloji xətlər də aşkar edilir və aradan qaldırılır.

$2\text{Tl}_4\text{PbTe}_3\text{-Tl}_9\text{BiTe}_6\text{-Tl}_9\text{SmTe}_6$  və  $2\text{Tl}_4\text{PbTe}_3\text{-Tl}_9\text{BiTe}_6\text{-Tl}_9\text{TbTe}_6$  sistemlərinin üçölçülü likvidus səthlərini vizuallaşdırmaq üçün işdə OriginLab proqramından, daha dəqiq desək, bu proqramın bir sıra işlərdə [172, s.1456; 173, s. 816-820; 174, s.2-6; 243, s.1226-1230; 244, s.1625-1631]-də uğurla sınaqdan keçirilmiş faza diaqramının 3D modelləşdirilməsinin analitik variantından istifadə edilmişdir.

Origin kompiuter proqramı nəticələrin qrafik təqdimatı üçün güclü vasitədir. Bu proqram nəinki qrafiklər qurmağa imkan verir, həm də əldə edilən ədədi nəticələrin riyazi emalına kömək edir, məsələn, ədədi verilənlərdə asılılıqların axtarışı, differensiallaşdırma və inteqrasiyanın aparılması, inter- və ekstrapolyasiyanın aparılması, birbaşa olaraq müxtəlif transformasiyaların həyata keçirilməsinə imkan verir. Qrafika baxımından bu proqram, məsələn, Corel Draw kimi qrafik proqramdan, riyazi emal baxımından Matematika, Calphad, MathCAD, Maple kimi geniş istifadə olunan proqramlardan geridə qalır. Lakin Origin proqramının əsas məqsədi verilənlərin qrafik təsviri olduğundan, məhz bu kontekstdə Origin proqramı



sadalanan bütün proqramları nəzərəcarpacaq dərəcədə üstələyir və faza diaqramlarının daha mükəmməl 3D mənzərələrini almağa imkan verir.

#### 4.4. $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$ sisteminin faza diaqramının 3D-modelləşdirilməsi

Bu sistemin fiziki-kimyəvi tədqiqinin nəticələri [117, s.482-488; 120, s.14-15] işlərində öz əksini tapmışlar.

$Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9SmTe_6$  sisteminin faza diaqramının 3 D modelləşdirilməsi üçün əvvəlcə onun  $Tl_9SmTe_6(1)$ - $2Tl_4PbTe_3(2)$ ,  $Tl_9SmTe_6(1)$ - $Tl_9BiTe_6(3)$  və  $2Tl_4PbTe_3(2)$ - $Tl_9BiTe_6(3)$  sərhəd sistemlərinin likvidus və solidus əyrilərinin analitik ifadələri alınmışdır. Bunun üçün heterogen sahələrdə tarazlıqda olan fazaların tərkibləri üçün qeyri-səlis mövqelər istifadə edilmişdir [173, 174]. Bu sistemlərin likvidus və solidus temperaturlarının tərkibdən monoton asılılığı səbəbindən aşağıdakı tənliklərdən istifadə olunmuşdur:

$$T(\text{liquidus})= a+bx+(c\pm\Delta)x(1-x) ; \quad (4.4.1)$$

$$T(\text{solidus})=a+bx+(d\pm\Delta)x(1-x). \quad (4.4.2)$$

$2Tl_4PbTe_3$  (2) - $Tl_9BiTe_6$  (3) sistemi üçün likvidus və solidus temperaturunun tərkibdən daha mürəkkəb asılılığını nəzərə alaraq həmin sistem üçün

$$T(\text{liquidus})= a+bx+(c_0+c_1x+c_2x^2)x(1-x) ; \quad (4.4.3)$$

$$T(\text{solidus})=a+bx+(d_0+d_1x+d_2x^2+d_3x^3)x(1-x) . \quad (4.3.4)$$

tənliklərindən istifadə edilmişdir. Burada  $a$  və  $b$  əmsalları  $Tl_9SmTe_6$ ,  $Tl_4PbTe_3$  və  $Tl_9BiTe_6$  birləşmələrinin ərimə temperaturlarına əsasən müəyyən edilir.  $c$  və  $d$  əmsalları təcrübi xətalara əlaqədardır.  $Tl_9SmTe_6(1)$ - $2Tl_4PbTe_3(2)$ - $Tl_9BiTe_6(3)$  üçlü sistemin likvidus və solidus səthləri üçün isə aşağıdakı tənliklərdən istifadə olunmuşdur:

$$T(\text{liquidus})=yT_{liq}(1-2)+(1-y)T_{liq}(1-3)+T_{liq}(2-3)y(1-y)(1-x) ; \quad (4.4.5)$$

$$T(\text{solidus})=yT_{sol}(1-2)+(1-y)T_{sol}(1-3)+T_{sol}(2-3)+by(1-y)(1-x)^2 .$$

(4.4.6)

Burada: 1-Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub>; 2- (2Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>); 3-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>.  $x$  – Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub> birləşməsinin mol hisəsi;  $y = x_2 / (1-x)$ ;  $(1-y) = x_3 / (1-x)$ ;  $x_2, x_3$ - müvafiq olaraq Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub> və Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> birləşmələrinin mol hissələridir.

Sərhəd sistemlərində əmələ gələn bərk məhlulların əmələgəlmə sərbəst enerjisini hesablamaq üçün assosiasiya olunmuş requlyar məhlul modelinin asimmetrik versiyasından istifadə edilmişdir:

$$\Delta G_T^0 = (a+bT)X^n (1-x)^n + RT[pX \ln x + q(1-x) \ln(1-x)] \quad (4.4.7)$$

(4.4.7) -də birinci hədd requlyar məhlullar modelinin asimmetrik versiyasında bərk məhlulların qarışma entalpiyasını göstərir. Qeyri-məhdud bərk məhlullar üçün qarışma parametri  $a < 0, b > 0$ ; ikinci hədd qeyri-molekulyar birləşmələr modelinə görə bərk məhlulların qarışma konfigurasiya entropiyasıdır;  $p$  və  $q$  birləşmələrdəki müxtəlif atomların sayını göstərir;  $R = 8.314 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Likvidus və solidus əyrilərinin optimallaşdırılması çoxməqsədli genetik alqoritmdən (ÇGA) [171, s.79-80] istifadə etməklə aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır: əvvəlcə ÇGA üçün DTA nəticələri əsasında hər bir parametr üçün axtarış diapazonu müəyyən edilmişdir. Sonra dəyişənlərin qiymətlərini variasiya etməklə onların formallaşdırdığı likvidus və solidusun təcrübəyə ən yaxşı uyğunluğu təmin edilmişdir. Qeyri-səlis məntiq qiymətləndirilməsi sxemi müəyyən üzvün bütün mümkün qiymətlərinə baxır və onları 0 ilə 1 arasındakı qiymətə dəyişilir. Ən pis yanaşmada qiymət sıfır, ən yaxşıda birə bərabər olur. Qeyri-səlis məntiq sxemindən istifadə edərək, bütün üzvlər üçün 1-ə uyğunluq səviyyəsinə çatana və ya heç daha yaxın mövqeyə çatana qədər optimallaşdırma aparılır. Bu vəziyyətə çatdıqda, model parametrləri üzrə qeyri-müəyyənlik sərhədlərini müəyyən etmək üçün alınmış son toplunun üzvləri istifadə olunur.

Kvazibinar sistemin likvidus və solidus əyriləri üçün alınan analitik asılılıqlar (4.4.1-4.4.4 tənlikləri) qrafik olaraq şəkillər 4.4.1-4.4.3-də göstərilmişdir. Qeyri-müəyyənlik prinsipinə əsasən Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub>-2Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub> (şəkil 4.4.1), Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>

(şəkil 4.4.2) və  $Tl_8Pb_2Te_6 - Tl_9BiTe_6$  (şəkil 4.4.3) sistemlərinin likvidus və solidus tənliklərinin əmsalları aşağıdakı qiymətləri alır:

$$c = 44 \div 70 \text{ və } d = -52 \div -70; \quad c = 39 \div 52 \text{ və } d = -43 \div -57;$$

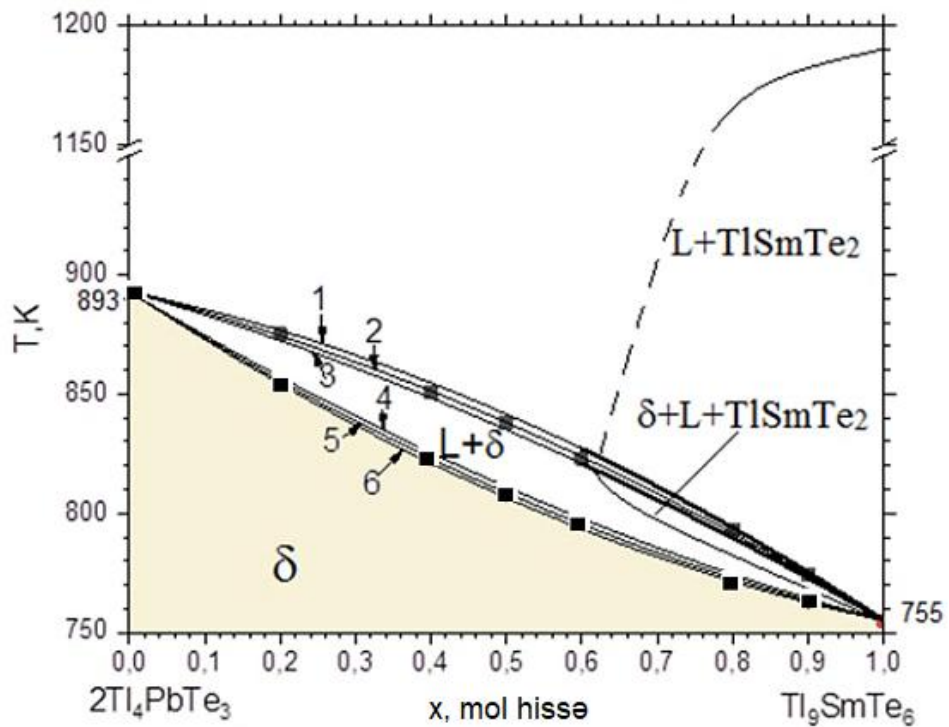
$$c = 39 \div 52 \text{ və } d = -43 \div -57.$$

Şəkil 4.4.1-də likvidus və solidus əyriləri (1-6) aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunmuşdur:

$$1) T(\text{liq}) = 893 - 138 \cdot x + 70 \cdot x \cdot (1-x); \quad 2) T(\text{liq}) = 893 - 138 \cdot x + 56 \cdot x \cdot (1-x);$$

$$3) T(\text{liq}) = 893 - 138 \cdot x + 44 \cdot x \cdot (1-x); \quad 4) T(\text{sol}) = 893 - 138 \cdot x - 52 \cdot x \cdot (1-x);$$

$$5) T(\text{sol}) = 893 - 138 \cdot x - 62 \cdot x \cdot (1-x); \quad 6) T(\text{sol}) = 893 - 138 \cdot x - 70 \cdot x \cdot (1-x).$$

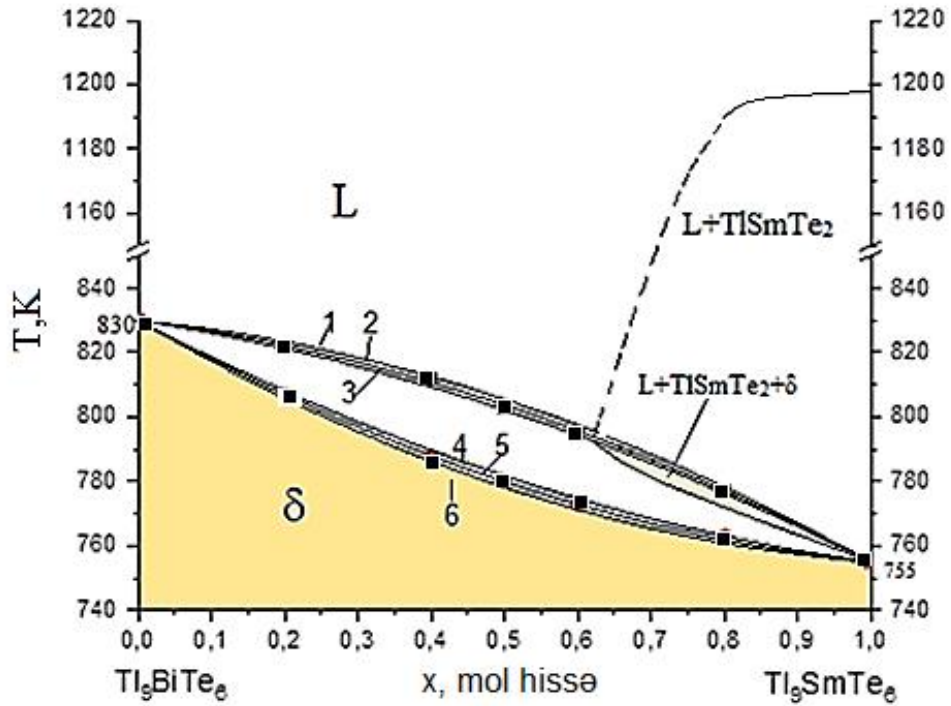


Şəkil 4.4.1.  $Tl_9SmTe_6 - 2Tl_4PbTe_3$  sisteminin faza diaqramı.  $\delta$ -bərk məhlullar.

Kvadratlar – təcrübi nöqtələr.

Şəkil 4.4.2-də likvidus və solidus əyriləri (1-6) aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunmuşdur:

- 1)  $T(\text{liq})=830-75*x+52*x*(1-x)$ ; 2)  $T(\text{liq})=830-75*x+45*x*(1-x)$ ;  
 3)  $T(\text{liq})=830-75*x+39*x*(1-x)$ ; 4)  $T(\text{sol})=830-75*x-43*x*(1-x)$ ;  
 5)  $T(\text{sol})=830-75*x-50*x*(1-x)$ ; 6)  $T(\text{sol})=830-75*x-57*x*(1-x)$ .



**Şəkil 4.4.2.  $Tl_9SmTe_6 - Tl_9BiTe_6$  sisteminin faza diaqramı.  $\delta$ -bərk məhlullar.**

**Kvadratlar – təcrübi nöqtələr.**

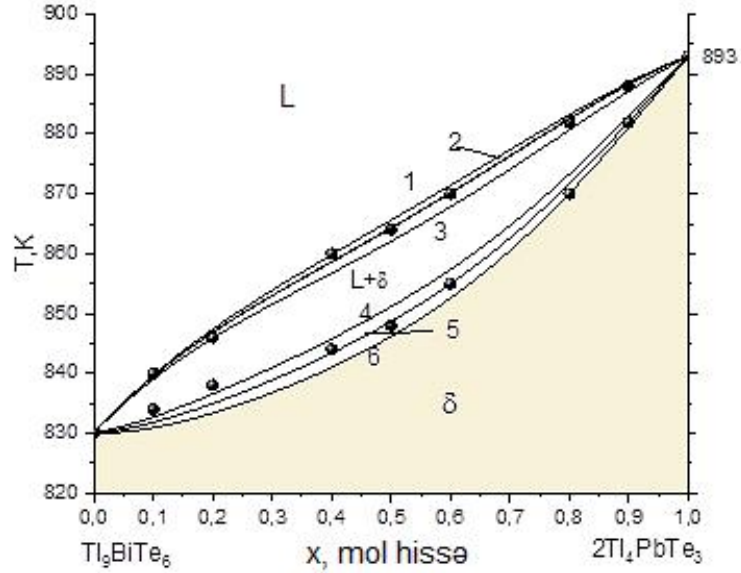
(4.4.7) tənliyində, molekulyar qarşılıqlı təsir parametrlərini ( $a$ ) və qatılıqların üstlərini ( $m, n$ ) təyin etmək lazımdır. Ciddi requlyar məhlullar üçün  $m = n = 1$ . Əmələgəlmə termodinamik funksiyasını təxmini tapmaq üçün requlyar məhlullar modelinin asimmetrik versiyasından istifadə edildikdə  $m \neq n \neq 1$ . İki funksional parametri (temperatur, tərkib) və Gibbs sərbəst enerjisini saxlayan tənliyi həll etmək üçün genetik alqoritmdən istifadə edilmişdir [171, s.79-80]. Konkret hesablamalar üçün aşağıdakı şərtləri götürülmüşdür:

$$x=0\div 1; a<0; b>0; m> n>1; 750K<T<900.$$

Hesablamalar nəticəsində (3.4.7) tənliyi üçün

$$\Delta G(\text{kC/mol}) = (-1640 + 2.48 * T) * x^{1.3} * (1-x)^{1.1} + 8.314 * T * (2 * x * \ln(x) + (1-x) * \ln(1-x)) \quad (4.4.8)$$

analitik ifadəsi alınmışdır. Burada  $x$  -  $(\text{Tl}_9\text{SmTe}_6)_x(\text{2Tl}_4\text{PbTe}_3)_{1-x}$  bərk məhlullarında  $\text{Tl}_9\text{SmTe}_6$  -in mol hissəsidir



**Şəkil 4.4.3.  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$  -  $2\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$  sisteminin faza diaqramı.  $\delta$ -bərk məhlullar. Kvadratlar – təcrübi nöqtələr.**

Şəkil 4.4.3-də likvidus əyriləri (1-3)

$$1) T(\text{liq}) = 830 + 63 * x + x * (1-x) * (46.7 - 100.7 * x + 80.4 * x^2);$$

$$2) T(\text{liq}) = 830 + 63 * x + x * (1-x) * (46.7120.7 * x + 98.4 * x^2);$$

$$3) T(\text{liq}) = 830 + 63 * x + x * (1-x) * (42.7 - 130 * x + 98.4 * x^2),$$

solidus əyriləri isə (4-6)

$$4) T(\text{sol}) = 830 + 63 * x + x * (1-x) * (-45 + 68 * x - 184 * x^2 + 125 * x^3);$$

$$5) T(\text{sol}) = 830 + 63 * x + x * (1-x) * (-55 + 68 * x - 184 * x^2 + 125 * x^3);$$

$$6) T(\text{sol}) = 830 + 63 * x + x * (1-x) * (-65 + 68 * x - 184 * x^2 + 125 * x^3)$$

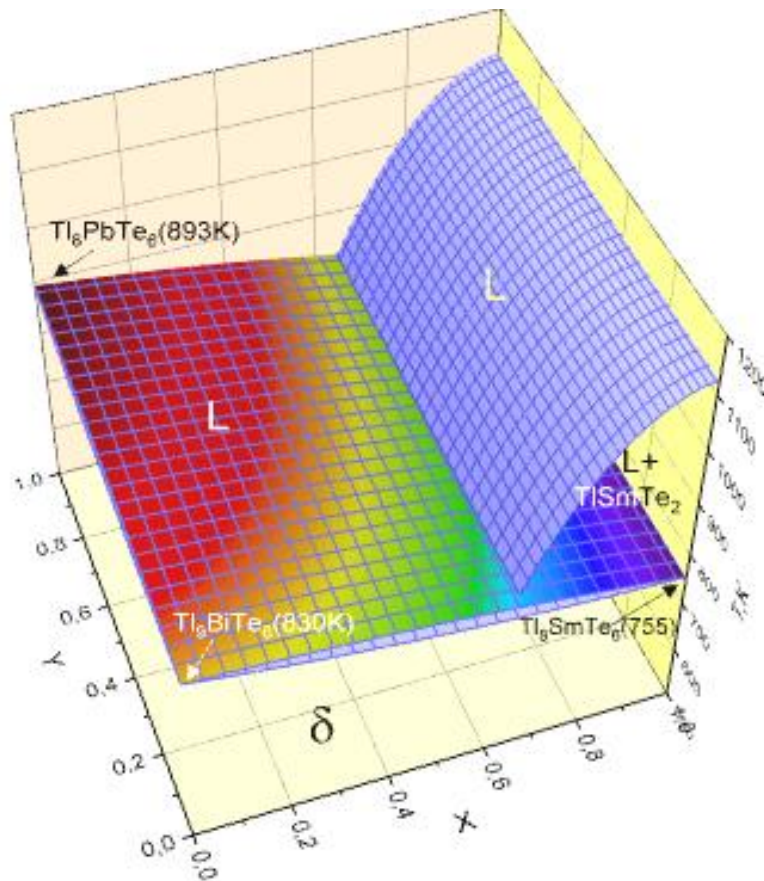
tənliklərilə ifadə olunmuşdur.

Bərk məhlulların termodinamik stabilliyini qiymətləndirmək üçün (şəkillər 4.4.1-4.4.3), işdə Lupisun daxili stabillik funksiyasından istifadə edilmişdir [171, s.79-80; 172, s.1456]:

$$\psi = x(1 - x) \frac{d^2(\Delta G / RT)}{dx^2} \quad (4.4.9)$$

(4.4.8) asılılığını (4.4.9)-da nəzərdə aldıqda, bütün qatılıq intervalında  $\Psi > 0$  olduğu görünür.

$Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9SmTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$ , sisteminin likvidus və solidus səthlərinin 3D modelləşdirmə üçün [243, s.1226-1230; 244, s.1625-1630]-də istifadə olunmuş metod tətbiq edilmişdir (şəkil 4.4.4).



**Şəkil 4.4.4.  $Tl_4PbTe_3$  -  $Tl_9BiTe_6$  -  $Tl_9SmTe_6$  sisteminin (4.4.10)-(4.4.12) ifadələri əsasında 3D vizuallaşdırılmış modeli.**

Onda (4.4.5) və (4.4.6) ifadələrini aşağıdakı şəkildə yazmaq olar

$$T (\text{TlSmTe}_2 \text{ in likvidusu üçün}) = (-1248 + 4673 \cdot x - 2300 \cdot x^2) \cdot y + (-1248 + 4673 \cdot x - 2300 \cdot x^2) \cdot (1-y), \quad (4.4.10)$$

$$T (\text{bərk məhlulların likvidusu}) = y \cdot T_{\text{liq}}(1-2) + (1-y) \cdot T_{\text{liq}}(1-3) + ay \cdot (1-y) \cdot (1-x_1) = (893 - 138 \cdot x + 56 \cdot x \cdot (1-x)) \cdot y + (830 - 75 \cdot x + 45 \cdot x \cdot (1-x)) \cdot (1-y) + 40 \cdot y \cdot (1-y) \cdot (1-x), \quad (4.4.11)$$

$$T (\text{solidus}) = y \cdot T_{\text{con}}(1-2) + (1-y) \cdot T_{\text{con}}(1-3) + by \cdot (1-y) \cdot (1-x)^2 = (893 - 138 \cdot x - 62 \cdot x \cdot (1-x)) \cdot y + (830 - 75 \cdot x - 50 \cdot x \cdot (1-x)) \cdot (1-y) + 44 \cdot y \cdot (1-y) \cdot (1-x)^2. \quad (4.4.12)$$

(4.4.10)-(4.4.12) düsturlarında və şəkl.4.4.4-də  $x$  -  $\text{Tl}_9\text{SmTe}_6$  birləşməsinin mol hissəsidir;  $x_2$  və  $x_3$  -  $\text{Tl}_8\text{PbTe}_3$  və  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ -in mol hissələridir;  $y = x_2 / (1-x)$ . (4.4.10)-da  $x = 0.65 \div 1$ ;  $y = 0 \div 1$ . (4.4.11)-(4.4.12) ifadələrində  $x = 0 \div 1$ ;  $y = 0 \div 1$ .

(4.4.8) ifadəsi əsasında hesablamalar göstərir ki,  $T = 300-900$  K temperatur intervalında qarışma Gibbs sərbəst enerjisinin ikinci tərtib törəməsi sıfırdan böyükdür. Ona görə də, bütün tərkib intervalında funksiyanın dayanıqlıq dərəcəsi ( $\Psi > 0$ ) də sıfırdan böyükdür. Bu isə bərk məhlulların termodinamik stabilliyini göstərir.

#### 4.5. $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$ - $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ - $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ sisteminin faza diaqramının 3D-modelləşdirilməsi

Bu sistemin fiziki-kimyəvi tədqiqinin nəticələri [119, s.8-11] işində öz əksini tapmışlar.

$\text{Tl}_9\text{TbTe}_6(1)$ - $2\text{Tl}_4\text{PbTe}_3(2)$ - $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6(3)$  kvaziüçlü sistemini modelləşdirmək üçün  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6(1)$ - $2\text{Tl}_4\text{PbTe}_3(2)$  və  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6(1)$ - $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6(3)$  sərhəd sistemlərinin likvidus və solidus əyrilərinin analitik aproksimasiyası tələb olunur. Üçüncü sərhəd sistemi  $2\text{Tl}_4\text{PbTe}_3(2)$ - $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6(3)$  üçün aproksimasiya əvvəlki paragrafda aparılmışdır. Formullarda atomların sayını bərabərləşdirmək üçün tallium-qurğuşun-tellur birləşməsi dimer  $2\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$  kimi götürülmüşdür. Bu sistemləri

modelləşdirmək üçün biz təcrübi məlumatlardan istifadə etmişik. Bu tədqiqatların nəticələrinə əsasən, həmin kəşiklər  $Tl_5Te_3$  quruluşlu davamlı bərk məhlulların ( $\delta$ - faza) əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur.  $Tl_9TbTe_6(1)$ - $2Tl_4PbTe_3(2)$ ,  $Tl_9TbTe_6(1)$  - $Tl_9BiTe_6(3)$  sistemləri  $Tl_9TbTe_6$  birləşməsinin inkonqruent ərimə xarakteri səbəbindən müəyyən hissədə qeyri-kvazibinardır. Nəticədə, geniş tərkib intervalında (60 mol%-ə qədər  $Tl_9TbTe_6$ ) mayedən əvvəlcə  $TlTbTe_2$  birləşməsi kristallaşır. Bu, sistemdə  $L+TlTbTe_2$  iki- və  $L + TlTbTe_2 + \delta$  üçfazlı sahələrinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Solidusdan aşağıda bütün sərhəd sistemləri kvazibinardır və fasiləsiz bərk məhlul əmələ gətirir.

$Tl_9TbTe_6(1)$  - $2Tl_4PbTe_3(2)$  və  $Tl_9TbTe_6(1)$  - $Tl_9BiTe_6(3)$  sistemlərinin likvidus və solidusunun analitik təsviri üçün heterogen tarazlıqlar üçün qeyri-səlis məntiq yanaşmasından istifadə edilmişdir [173, 174].  $Tl_9TbTe_6(1)$ - $2Tl_4PbTe_3(2)$  və  $Tl_9TbTe_6(1)$ - $Tl_9BiTe_6(3)$  sistemləri üçün likvidus və solidusun əyriləri üzrə fazaların tərkibləri temperaturdan monoton asılılı olduğundan (3.4.1) və (3.4.2) tənliklərindən istifadə edilmişdir.

$Tl_9TbTe_6(1)$ - $2Tl_4PbTe_3(2)$ - $Tl_9BiTe_6(3)$  kvaziüçlü sisteminin likvidus və solidus səthləri üçün isə (4.4.5) və (4.4.6) tənliklərindən istifadə olunmuşdur.

Sərhəd sistemlərində əmələ gələn bərk məhlulların əmələgəlmə sərbəst enerjisini hesablamaq üçün assosiasiya olunmuş requlyar məhlul modelinin asimmetrik versiyasından- (4.4.7) tənliyindən istifadə edilmişdir:

$Tl_9TbTe_6(1)$ - $2Tl_4PbTe_3(2)$ - $Tl_9BiTe_6(3)$  kvaziüçlü sisteminin sərhəd sistemlərinin likvidus və solidus əyriləri üçün alınan analitik asılılıqlar (4.4.1-4.4.4 tənlikləri) qrafik olaraq şəkillər 4.5.1 və 4.5.2-də göstərilmişdir. Qeyri səlis yanaşmada  $Tl_9TbTe_6$ - $2Tl_4PbTe_3$  (Şəkil 4.5.1) və  $Tl_9TbTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  (şəkil 4.5.2) sistemlərinin likvidus və solidus əyrilərinin analitik ifadələrində əmsallar aşağıdakı qiymətləri alır:

$$c = 44 \div 70 \text{ və } d = -32 \div -56; c = 49 \div 62 \text{ və } d = -34 \div -46.$$

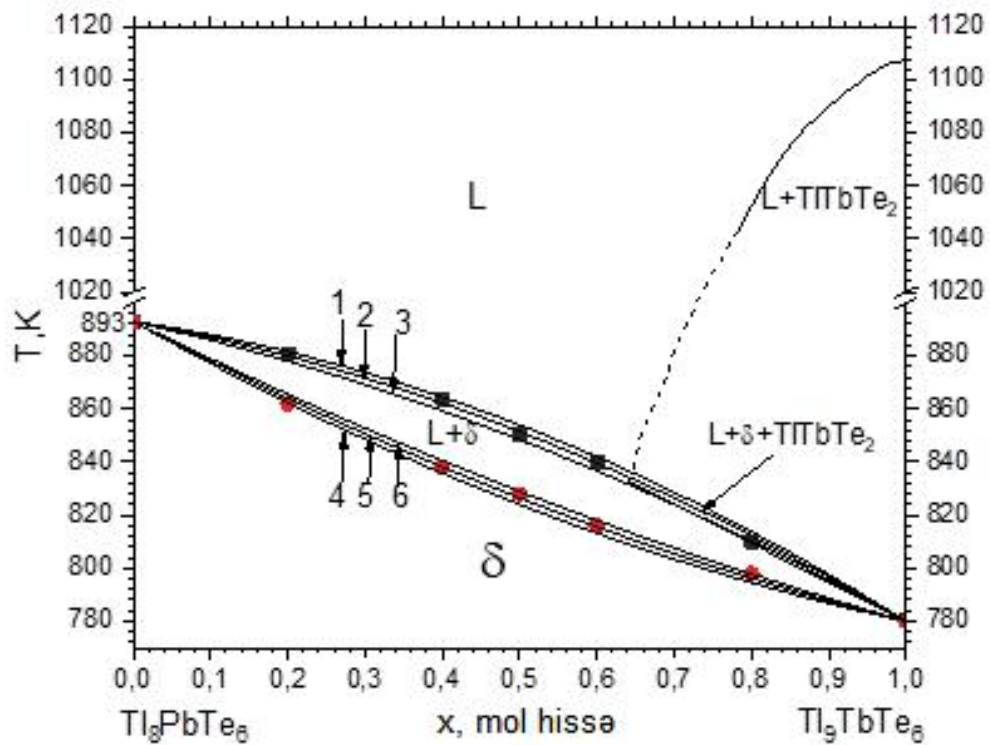


Şəkil 4.5.1-də likvidus və solidus əyriləri (1-6) aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunmuşdur:

- 1)  $T(\text{liq})=893-113*x+70*x*(1-x)$ ; 2)  $T(\text{liq})=893-113*x+60*x*(1-x)$ ;
- 3)  $T(\text{liq})=893-113*x+48*x*(1-x)$ ; 4)  $T(\text{sol})=893-113*x-30*x*(1-x)$ ;
- 5)  $T(\text{sol})=893-113*x-40*x*(1-x)$ ; 6)  $T(\text{sol})=893-113*x-50*x*(1-x)$ .

Şəkil 4.5.2-də likvidus və solidus əyriləri (1-6) aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunmuşdur:

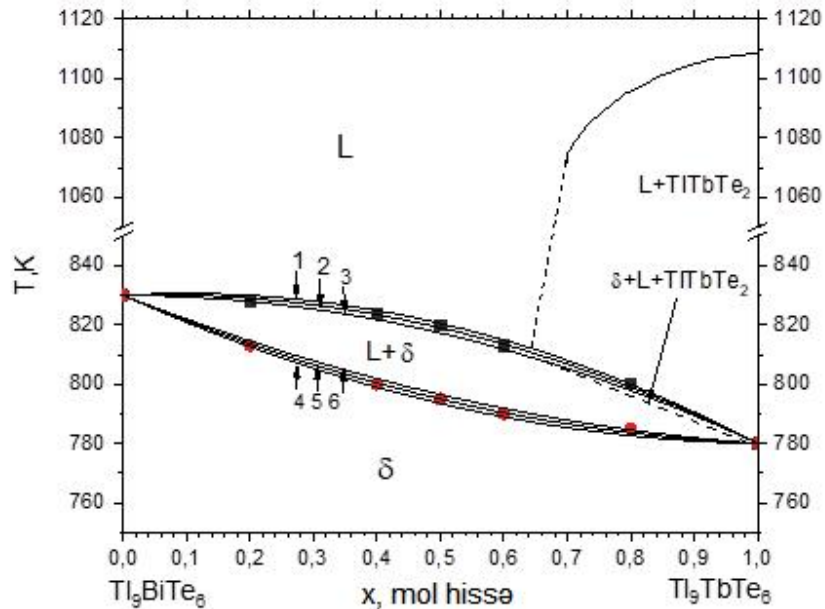
- 1)  $T(\text{liq})=830-75*x+62*x*(1-x)$ ; 2)  $T(\text{liq})=830-75*x+56*x*(1-x)$ ;
- 3)  $T(\text{liq})=830-75*x+49*x*(1-x)$ ; 4)  $T(\text{sol})=830-75*x-43*x*(1-x)$ ;
- 5)  $T(\text{sol})=830-75*x-50*x*(1-x)$ ; 6)  $T(\text{sol})=830-75*x-57*x*(1-x)$ .



Şəkil 4.5.1.  $Tl_9TbTe_6 - 2Tl_4PbTe_3$  sisteminin faza diaqramı.  $\delta$ -börk məhlullar. Kvadratlar – təcrübi nöqtələr.

(4.4.7) tənliyində, molekulyar qarşılıqlı təsir parametrlərini ( $a$ ) və qatılıqların üstləri ( $m$ ,  $n$ ) məlum olmalıdır. Ciddi requlyar məhlullar üçün  $m = n = 1$ .

Əmələgəlmə termodinamik funksiyasını təxmini tapmaq üçün requlyar məhlullar modelinin asimmetrik versiyasından istifadə edildikdə isə  $m \neq n \neq 1$ . İki funksional parametri (temperatur, tərkib) və Gibbs sərbəst enerjisini saxlayan tənliyi həll etmək üçün genetik alqoritmdən istifadə edilmişdir [171, s.79-80]. Konkret hesablamalar üçün aşağıdakı şərtlərdən istifadə edilmişdir:



**Şəkil 4.5.2.  $Tl_9TbTe_6 - Tl_9BiTe_6$  sisteminin faza diaqramı.  $\delta$ -bərk məhlullar. Kvadratlar – təcrübi nöqtələr.**

$$x=0\div 1; a<0; b>0; m> n>1; 750K<T<900.$$

Hesablamalar nəticəsində (3.4.7) tənliyi üçün

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{kC/mol}) = & (-1640 + 2.48 * T) * x^{1.3} * (1-x)^{1.1} + \\ & + 8.314 * T * (2 * x * \ln(x) + (1-x) * \ln(1-x)) \end{aligned} \quad (4.5.1)$$

analitik ifadəsi alınmışdır. Burada  $x$ -  $(Tl_9TbTe_6)_x(2Tl_4PbTe_3)_{1-x}$  bərk məhlullarında  $Tl_9TbTe_6$ -in mol hissəsidir

Bərk məhlulların termodinamik stabilliyi (şəkillər 4.5.1 və 4.5.2) Lupusun daxili stabillik funksiyasından (4.4.9) istifadə etməklə qiymətləndirilmişdir. Hesablamalar göstərmişdir ki, bütün qatılıq intervalında  $\Psi > 0$  -dir. Bu, bərk məhlulların termodinamik davamlı olmasının göstəricisidir.

$Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9TbTe_6$  sisteminin likvidus və solidus səthlərinin 3D modelləşdirilməsi üçün [243, s.1226-1230; 244, s.1625-1630]-də istifadə olunmuş metod tətbiq edilmişdir. Onda (4.4.5) və (4.4.6) ifadələrini aşağıdakı şəkildə yazmaq olar

$T(TlTbTe_2 \text{ likvidusu})=$

$$(-1248+4673*x-2300*x^2)*y+(-1248+4673*x-2300*x^2)*(1-y), \quad (4.5.2)$$

$T(\delta\text{-fazanın likvidusu})= y*T_{liq}(1-2)+(1-y)*T_{liq}(1-3)+ay*(1-y)*(1-x_1)=$

$$=(893-113*x+60*x*(1-x))*y+$$

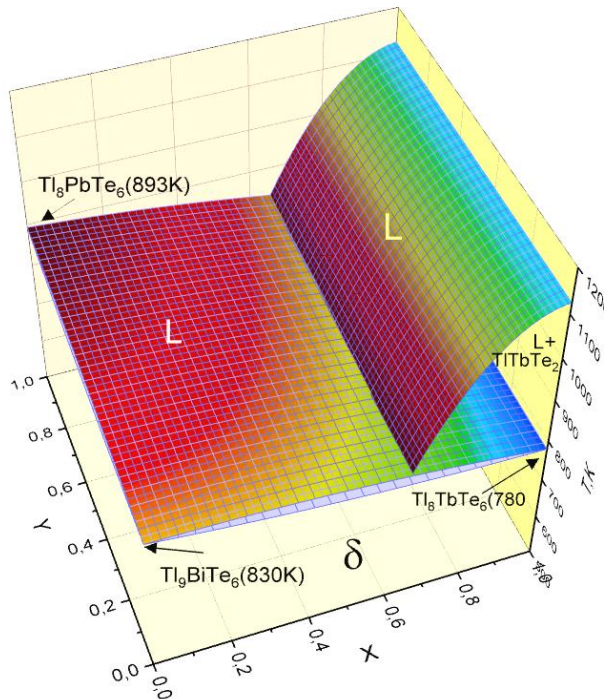
$$+(830-50*x+56*x*(1-x))*(1-y)+40*y*(1-y)*(1-x), \quad (4.5.3)$$

$T(\delta\text{-fazanın solidusu})= y*T_{sol}(1-2)+(1-y)*T_{sol}(1-3)+by*(1-y)*(1-x)^2 =$

$$= (893-113*x-40*x*(1-x))*y+$$

$$+(830-50*x-40*x*(1-x))*(1-y)+44*y*(1-y)*(1-x)^2. \quad (4.5.4)$$

(4.5.2)-(4.5.4) ifadələrində və şəkil 4.5.3-də  $x$  -  $Tl_9TbTe_6$  birləşməsinin mol hissəsidir;  $x_2$  və  $x_3$  -  $Tl_8PbTe_3$  və  $Tl_9BiTe_6$ -in mol hissələridir;  $y = x_2 / (1-x)$ . (4.4.10)-da  $x = 0.65 \div 1$ ;  $y = 0 \div 1$ . (4.4.11)-(4.4.12) ifadələrində  $x = 0 \div 1$ ;  $y = 0 \div 1$



**Şəkil 4.5.3.  $Tl_8PbTe_3$  -  $Tl_9BiTe_6$ -  $Tl_9TbTe_6$  sisteminin (4.5.2)-(4.5.4) ifadələri əsasında 3D vizuallaşdırılmış modeli.**

(4.5.1) ifadəsi əsasında hesablamalar göstərdi ki,  $T = 300\text{--}900$  K temperatur intervalında qarışma Gibbs sərbəst enerjisinin ikinci tərtib törəməsi sıfırdan böyükdür. Ona görə də, bütün tərkib intervalında funksiyanın dayanıqlıq dərəcəsi ( $\Psi > 0$ ) də sıfırdan böyükdür. Bu isə bərk məhlulların termodinamik stabilliyini təsdiq edir.

Beləliklə, baxılan hər iki kvaziüçlü sistemin faza diaqramının 3 D modelləşdirilməsi və termodinamik analizi təcrübi nəticələrlə yaxşı uyğun gəlir və göstərir ki,  $Tl_5Te_3$  birləşməsinin quruluş analoqları olan üçlü birləşmələrdən təşkil olunmuş mürəkkəb sistemlər termodinamik cəhətdən stabil olan fasiləsiz bərk məhlul sahəsinin əmələ gəlməsi ilə səciyyələnir. Aparılmış termodinamik analiz həmçinin göstərir ki, bu sistemlərdə əmələ gələn maye və bərk məhlullar assosiasiya olunmuş requlyar məhlul hesab edilə bilər.

## NƏTİCƏLƏR

1. DTA, RFA, SEM və mikrobərkiliyin ölçülməsi üsulları ilə Tl-B<sup>V</sup>-Tb-Te (B<sup>V</sup>-Sb, Bi) sistemlərinin Tl<sub>2</sub>Te-TlB<sup>V</sup>Te<sub>2</sub>-TlTbTe<sub>2</sub> qatılıq sahələrində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmiş, hər iki tərkib müstəvisi üzrə bərkfaza tarazlıqları diaqramları və bir sıra "tərkib-xassə" diaqramları qurulmuşdur. Göstərilmişdir ki, hər iki sistem bütövlükdə qeyri-kvaziüçlü olsa da subsolidusda stabildir. Fasiləsiz bərk məhlullar gətirən Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>B<sup>V</sup>Te<sub>6</sub> daxili kəsikləri bu sistemləri iki müstəqil alt sistemə bölür: Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>9</sub>B<sup>V</sup>Te<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> və TlB<sup>V</sup>Te<sub>2</sub>-Tl<sub>9</sub>B<sup>V</sup>Te<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub>-TlTbTe<sub>2</sub>.
2. Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>9</sub>B<sup>V</sup>Te<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> alt sistemləri üzrə faza tarazlıqlarının T-x-y-koordinatlarında tam mənzərələri alınmışdır. Hər iki sistemin likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyaları, faza diaqramlarının bir sıra politermik və izotermik kəsikləri qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, likvidus səthləri Tl<sub>9</sub>B<sup>V</sup>Te<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> kəsikləri üzrə fasiləsiz bərk məhlulların ( $\delta$ -faza), həmçinin Tl<sub>2</sub>Te və TlTbTe<sub>2</sub> birləşmələri əsasında fazaların ilkin kristallaşmasını əks etdirən 3 sahədən ibarətdir, solidus səthləri isə ilk iki fazaya aid 2 səthdən ibarətdir.  $\delta$ -fazanın homogenlik sahəsi qatılıq üçbucağı daxilinə kəskin nüfuz edərək onun sahəsinin 90%-ə qədər hissəsini əhatə edir.
3. TlB<sup>V</sup>Te<sub>2</sub>-Tl<sub>9</sub>B<sup>V</sup>Te<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub>-TlTbTe<sub>2</sub> alt sistemlərində Tl<sub>9</sub>B<sup>V</sup>Te<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> yan tərəfləri üzrəmələ gələn fasiləsiz bərk məhlullar ( $\delta$ -faza) TlTbTe<sub>2</sub> və TlB<sup>V</sup>Te<sub>2</sub> birləşmələri əsasında geniş bərk məhlul sahələri ilə ( $\beta_1$  və  $\beta_2$ ) qarşılıqlı təsirdə olub,  $\beta_1+\delta$  və  $\beta_2+\delta$  və  $\beta_1+\beta_2+\delta$  heterogen sahələri əmələ gətirir. Müxtəlif fiziki-kimyəvi metodlarla  $\beta_1$ - və  $\beta_2$ -fazaların homogenlik sahələri, həmçinin göstərilən heterogen sahələrin sərhədləri təyin edilmişdir.
4. Müvafiq beşkomponentli sistemlərin Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub> və Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> qatılıq müstəviləri üzrə faza tarazlıqlarına aid yeni qarşılıqlı tənzimlənmiş nəticələr kompleksləri alınmışdır. Hər iki alt sistemin T-x-y diaqramının bir sıra şaquli və üfüqi kəsikləri, həmçinin likvidus və solidus

səthlərinin qatılıq müstəviləri üzərinə proyeksiyaları qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, likvidus səthi  $\delta$ -fazanın və  $TlLnTe_2$  (Ln-Sm, Tb) əsasında fazanın ilkin kristallaşma sahələrindən, solidus isə  $\delta$ -fazaya aid bir səthdən ibarətdir. Hər iki alt sistem  $Tl_9SmTe_6$  və  $Tl_9TbTe_6$  birləşmələrinin inkonqruent əriməsi səbəbindən qeyri-kvaziüçlü olsa da, subsolidusda stabildir və  $Tl_5Te_3$  tipli tetraqonal qəfəsdə kristallaşan fasiləsiz bərk məhlul seriyaları əmələ gətirir.

5. Assosiasiya olunmuş requlyar məhlul yanaşmasına əsaslanmaqla  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9SmTe_6$  və  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9TbTe_6$  sistemlərində fazaların likvidus və solidus səthlərinin analitik tənlikləri alınmış, onların 3D modelləri yaradılmış və vizuallaşdırılmışdır. Bu modellər əsasında faza diaqramlarının termodinamik analizi həyata keçirilmiş, həm maye, həm də bərk məhlulların assosiasiya olunmuş requlyar məhlul modelinə uyğunluğu göstərilmişdir.
6. Tədqiq edilən dörd- və beşkomponentli sistemlərdə faza tarazlıqlarına aid alınmış nəticələr əsasında, onlarda aşkar edilmiş yeni dəyişən tərkibli fazaların verilmiş tərkibli seçmə nümunələri fərdi şəkildə sintez olunmuş və xarakterizə edilmişlər. Həmin nümunələrin ərintidən kristallaşma xarakteri və temperatur intervalları, həmçinin kristalloqrafik parametrləri təyin edilmişdir. Aşkar edilmiş yeni bərk məhlullar tənzimləmə bilən tərkibə və funksional xassələrə malik potensial maqnetik topoloji izolyatorlar və termoelektrik materialları kimi maraqlı kəsb edir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Ələkbərzadə, Q.İ., Şükürova, Q.M., Mirzəyeva, R.C., İmaməliyeva, S.Z.  $TlSbTe_2$ - $TlTbTe_2$  sistemində bərk faza tarazlıqları // Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri, - Gəncə, - 2019. - s. 31-33.
2. Fiziki-kimyəvi analizin əsasları / M.V.Babanlı, T.M.İlyaslı, F.M.Sadıqov [və b.], - Bakı: Bakı Dövlət Universiteti, - 2015. - 248 s.
3. Абрикосов, Н.Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н.Х.Абрикосов, В.Ф.Банкина, Л.В.Порецкая [и др.] - Москва: Наука, - 1975. – 220 с.
4. Алекберзаде, Г.И., Имамалиева, С.З., Бабанлы, М.Б. Новые фазы переменного состава – потенциальные термоэлектрические материалы в системах  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9Sm(Tb)Te_6$  // Всероссийская конференция с международным участием "Химия твердого тела и функциональные материалы" и XII всероссийский симпозиум с межд. участием "Термодинамика и материаловедение", - Санкт-Петербург, - 2018, - с. 155.
5. Алекберзаде, Г.И., Имамалиева, С.З., Салимов, З.Э., Бабанлы, М.Б. Физико-химическое исследование систем  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9LnTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  (Ln-Sm, Gd, Tb) // "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение" XVI всероссийская конф. и IX школа молодых ученых, посв. 100-летию Г.Г.Девярых, - Новгород, - 2018, - с. 22.
6. Алекберзаде, Г.И., Исмаилова, К.Г, Салимов, З.Э., Имамалиева, С.З. Получение и физико-химическое исследование новых теллуридных фаз в системе  $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9LnTe_6$ - $Tl_9BiTe_6$  // II international scientific conference of young researchers dedicated to the 95<sup>th</sup> Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev, - Baku, - 2018, - p.158-159.
7. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я.Аносов, М.И.Озерова, Ю.Я.Фиалков, - Москва: Наука, - 1976. - 504 с.
8. Асадов, М.М. Фазовые равновесия в системе Tl-Te / М.М.Асадов, М.Б.Бабанлы, А.А.Кулиев // Изв. АН СССР Неорганические Материалы, -

- 1977, -т.13, №8, - с.1407-1410.
9. Афиногенов, Ю.П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем / Ю.П. Афиногенов, Е.Г.Гончаров, Г.В.Семенова [и др.] - Москва: МФТИ, - 2006. - 332 с.
  10. Ахмедова, Дж. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2Te-Pr_2Te_3$  / Сб. статей VIII Республиканской Научной конференции "Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение", - Баку, - 2002. - с. 88-94.
  11. Бабанлы М.Б. Метод ЭДС в термодинамике сложных полупроводников веществ / М.Б.Бабанлы, Ю.А.Юсибов, В.Т.Абишов - Баку: БГУ, - 1992. - 317 с.
  12. Бабанлы, М.Б. Система  $Tl_2Te-Bi_2Te_3-Te$  / М.Б.Бабанлы, А.Ахмаджяр, А.А.Кулиев // Журнал Неорганической Химии, - 1985. т.30, №9, - с. 2356-2361.
  13. Бабанлы, М.Б. Система  $Tl-Sb-Te$  / М.Б.Бабанлы, А.Ахмаджяр, А.А.Кулиев // Журнал Неорганической Химии, - 1985. т.30, №4, - с. 1051-1059.
  14. Бабанлы, М.Б. Соединения  $Tl_9LnTe_6$  ( $Ln-Ce, Sm, Gd$ ) – новые структурные аналоги  $Tl_5Te_3$  / М.Б.Бабанлы, С.З.Имамалиева, Д.М.Бабанлы [и др.] // Азербайджанский Химический Журнал, - 2009. №2, - с.122-125.
  15. Бабанлы, М.Б. Термодинамические свойства промежуточных фаз в системах  $Tl-Sb(Bi)-Te$  / М.Б.Бабанлы, А.Азизулла, А.А.Кулиев // Журнал физической химии, - 1985. т.59, №3, - с. 676-678.
  16. Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование системы  $Nd-Te$  методом электродвижущих сил / М.Б.Бабанлы, С.З.Имамалиева, Г.И.Ибадова. // Вестник БГУ. Серия физико-математических наук, - 2009. №4, - с. 159-164.
  17. Бабанлы, М.Б. Физико-химическое взаимодействие теллуридов  $Tl$  и  $Tm(Yb)$  / М.Б.Бабанлы, С.З.Имамалиева, Ф.М.Садыгов // Вестник БГУ. Серия естественных наук, - 2009. №4, - с. 5-10.
  18. Бабанлы, М.Б. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем / М.Б.Бабанлы, Ю.А.Юсибов - Баку: ЭЛМ, - 2011. - 306 с.



19. Баранчиков, А.Е. Сонохимический синтез неорганических материалов / А.Е. Баранчиков, В.К.Иванов, Ю.Д.Третьяков // Успехи химии, - 2007. т.76, №2, - с.147-168.
20. Берг, Л.Г. Ликвидус тройной системы Tl-Pb-Te / Л.Г.Берг, З.М.Латыпов // Изв.АН СССР. Неорганические Материалы, - 1977. т.13, №9, - с.1596-1600.
21. Брауэр, Г.М. Руководство по неорганическому синтезу в 6-ти томах / Г.М.Брауэр. - Москва: Мир, - 1985. - 320с. (т.1), - 338с. (т.2), - 392с. (т.3), - 442с (т.4), - 362с (т.5), - 358с. (т.6).
22. Васильев, В.П. Исследование фазовых равновесных и термодинамических свойств твердых сплавов эрбия с теллуридом / В.П.Васильев, В.И.Горячева, Я.И.Герасимов [и др.] // Вестник Московского Университета. Серия 2-Химия, - 1980. т.21, №4, - с. 339-345.
23. Васильев, В.П. Термодинамические исследования теллуридов таллия методом э.д.с. / В.П.Васильев, А.В.Никольская, Я.И.Герасимов [и др.] // Неорганические Материалы, - 1968. 4 (7), - с. 1040-1046.
24. Воронин, Г.Ф. Использование данных о термодинамических свойствах металлов и сплавов для расчета диаграмм состояния, Диаграммы состояния металлических систем / Г.Ф.Воронин, Я.И. Герасимов, Москва: Наука. - 1981. - с. 41-48.
25. Воронин, Г.Ф. Расчет термодинамических свойств сплавов по калориметрическим данным и диаграммам фазовых состояний. I. Аналитическое решение / Г.Ф.Воронин, С.А.Дегтярев // Журнал физической химии, - 1981. 55 (3), - с. 607-611.
26. Глазов, В.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В.М.Глазов, Л.М.Павлова, - Москва: Металлургия, - 1988. - 560 с.
27. Глазов, В.М. Микротвердость металлов и полупроводников / В.М.Глазов, В.Н.Вигдорович, - Москва: Металлургия, - 1969. - 248 с.
28. Годжаев, Э.М. Синтез, выращивание монокристаллов и исследование акустовольтаического эффекта в  $TlIn_{1-x}PrSe_2$  и  $TlIn_{1-x}PrTe_2$  / Э.М.Годжаев, Э.А.Аллахьяров, В.Д.Рустамов [и др.] // Неорганические Материалы, - 2004.

40(9), - с. 1054-1059.

29. Годжаев, Э.М. Термоэлектрические свойства кристаллов  $TlIn_{1-x}EuTe_2$  / Э.М.Годжаев, А.М.Назаров, Х.С.Халилова [и др.] // Неорганические Материалы, - 2007. 43(12), - с. 1429-1431.
30. Годжаев, Э.М. Электрофизические свойства твердых растворов  $TlIn_{1-x}GdSe_2$  ( $0,01 < x < 0,09$ ) / Э.М.Годжаев, Э.А.Аллахьяров, С.С.Османова [и др.] // Неорганические Материалы, - 2009. 45 (6), - с. 668-672.
31. Готук, А.А. Фазовые равновесия в системах  $Tl_2Te-SnTe$  и  $Tl_2Te-PbTe$  / А.А.Готук, М.Б.Бабанлы, А.А.Кулиев // Уч. зап. МВ и ССО Азерб. ССР, сер.химия, - 1978. №3, - с. 50.
32. Готук, А.А. Система  $Tl_5Te_3-Tl_4SnTe_3-Tl_4PbTe_3$  / А.А.Готук, М.Б.Бабанлы, А.А. Кулиев // Изв.АН СССР. Неорганические Материалы, - 1979. 15 (8), - с. 1292-1293.
33. Лякишева, Р.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Р.П. Лякишева. - Москва: Машиностроение. - т.1, - 1996. - 992 с; - т.2, - 1997. - 1024 с.
34. Зарбалиев, М.М. Теплопроводность твердых растворов  $TlIn_{1-x}Dy_xTe_2$  / М.М. Зарбалиев, Э.Г.Мамедов, А.М.Ахмедова [и др.] // Неорганические Материалы, - 2007. 43(12), - с. 1432-1435.
35. Земсков, В.С. Термоэлектрические материалы на основе слоистых соединений в халькогенидных системах с гомологическими рядами / В.С.Земсков, Л.Е. Шелимова, О.Г.Карпинский [и др.] // Термоэлектричество, - 2010. №1, - с. 18-33.
36. Имамалиева, С.З. Термодинамические свойства теллурида иттербия / С.З. Имамалиева, З.С.Алиев, М.А.Махмудова [и др.] // Химические Проблемы, - 2010. №3, - с. 453.
37. Имамалиева, С.З. Фазовая диаграмма системы  $Tl_5Te_3-Tl_4PbTe_3-Tl_9NdTe_6$  и некоторые свойства твердых растворов / С.З.Имамалиева, Ф.Н.Гусейнов, М.Б.Бабанлы // Химические проблемы, - 2008. №4, - с. 640-645.
38. Имамалиева, С.З. Фазовые равновесия в системе  $Tl_5Te_3-Tl_9NdTe_6-Tl_9SbTe_6$  и

- некоторые свойства твердых растворов / С.З.Имамалиева, Ф.Н.Гусейнов, М.Б.Бабанлы // Вестник БГУ.серия естественных наук, - 2009. №2, - с. 5-11.
39. Кост, М.Е. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды / М.Е.Кост, А.Л.Шилов, В.И.Михеева, - Москва: Наука, - 1983. - 272 с.
40. Кузьмичева, Г.М. Кристаллохимия халькогенидов редкоземельных элементов / Г.М. Кузьмичева, - Москва: МИХТ, - 2003. - 48 с.
41. Лазарев, В.Б. Тройные полупроводниковые соединения в системах  $A^I-B^V-C^{VI}$  / В.Б.Лазарев, С.И.Беруль, А.В.Салов, - Москва: Наука, - 1982. - 148 с.
42. Медведева, С.А. Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$  / С.А.Медведева. - Москва: Мир, - 1970. - 624 с.
43. Медведева, З.С. Халькогениды элементов ШБ группы периодической системы / З.С.Медведева. - Москва: Наука, - 1968. - 216 с.
44. Мустафаев, Ф.М., Азизов, Т.Х., Аббасов, А.С., Алиев, И.Я. Термодинамические свойства халькогенидов редкоземельных элементов // Ин-т Физики АН Аз.ССР. Препринт, Баку: - 1977. №50, - с. 10.
45. Новоселова, А.В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования / А.В Новоселова. - Москва. Изд-во Московского Университета, - 1978. - 152 с.
46. Рустамов, П.Г. Тройные халькогениды редкоземельных элементов / П.Г.Рустамов, О.М.Алиев, Т.Х. Курбанов, - Баку: Элм, - 1981. - 227 с.
47. Рустамов, П.Г. Хальколантанаты редких элементов / П.Г.Рустамов, О.М.Алиев, И.П.Алиев [и др.] - Москва: Наука, - 1989. - 284 с.
48. Склярчук, В.М. Электронные свойства жидких материалов  $Tl_2Te$ ,  $Tl_2Se$ ,  $Ag_2Te$ ,  $Cu_2Te$  и  $Cu_2Se$  / В.М. Склярчук, В.А.Плевачук // Физика и техника полупроводников, - 2002, 36 (10), - с. 1202-1206.
49. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю.Д.Третьяков, В.И.Путляев, - Москва. Изд-во Московского Университета: Наука, - 2006. - 400 с.
50. Никольского А.Б. Физические методы исследования неорганических

- веществ / А.Б.Никольского. - Москва: Академия, - 2006. - 444 с.
51. Хагенмюллер, П. Препаративные методы в химии твёрдого тела / П.Хагенмюллер, - Москва: Мир, - 1976. - 616 с.
  52. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М.Хансен, К.Андерко. - М: Металлургиздат, - 1962. т.1, т.2. - 1488 с.
  53. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, - 2008, 77 (1), - с. 3-21.
  54. Шелимова, Л.Е. Структура и термоэлектрические свойства слоистых соединений в системе  $\text{Ge}(\text{Sn,Pb})\text{Te} - \text{Bi}_2\text{Te}_3$  / Л.Е.Шелимова, О.Г.Карпинский, П.П.Константинов [и др.] // Неорганические Материалы, - 2004. 40 (5), - с. 530–540.
  55. Эмсли, Дж. Элементы. Перевод с английского / Дж.Эмсли, Е.А.Краснушкиной, - Москва: Изд-во "Мир", -1993. -256 с.
  56. База данных термические константы веществ: [Электронная версия] / под ред. В.С. Юнгман. - 2006. г. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>.
  57. Ярембаш, Е.И. Халькогениды редкоземельных элементов / Е.И.Ярембаш, А.А.Елисеев, - Москва: Наука, - 1975. - 260 с.
  58. Alakbarzade, G.I. Roentgenographic investigation of solid-phase equilibria in the  $\text{TlSbTe}_2\text{-TlTbTe}_2$  system // Azerbaijan Chemical Journal., - 2019. №3, - p. 84-87.
  59. Alakbarzade, G.I. Solid-phase equilibria in the  $\text{TlBiTe}_2\text{-TlTbTe}_2$  system // Chemical Problems, - 2019, 4 (17), - p. 565-571.
  60. Alakbarzade, G.I.  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3\text{-Tl}_9\text{SmTe}_6$  system / G.I.Alakbarzade, D.M.Babanly, S.Z.Imamaliyeva // Condensed Matter and Interphases, - 2017. 19 (4), - с. 474-478.
  61. Alakbarzade, G.I., Imamaliyeva, S.Z., Shukurova, G.M., Babanly, M.B. Solid-phase equilibria in the  $\text{TlBi(Sb)Te}_2\text{-TlTbTe}_2$  systems // 5<sup>th</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2019), - Sakarya, - 2019, - p. 136.
  62. Alakbarzade, G.I., Mehdiyeva, I.F., Mirzoyeva, R.J., Imamaliyeva, S.Z. Phase formation in  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3\text{-Tl}_9\text{BiTe}_6\text{-Tl}_9\text{LnTe}_6$  (Ln-Sm, Tm) systems and some properties of solid solutions // 3<sup>rd</sup> International Turkic World Conference on

- Chemical Sciences and Technologies, - Baku, - 2017, - p. 259.
63. Arpino, K.E. Superconducting dome and crossover to an insulating state in  $[\text{Tl}_4]\text{Tl}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  / K.E.Arpino, D.C.Wallace, Y.F.Nie [et al.] // Physical review letters, - 2015. 3 (4), - p. 041507
  64. Ashraf, I.M. Structure and transport properties of  $\text{Tl}_2\text{Te}_3$  single crystals / I.M.Ashraf, A.Salem, M.S.Awad Al-Juman // Results in Physics, - 2018. vol.10, - p. 281-286.
  65. Assoud, A. Crystal and electronic structure of the new quaternary sulfides  $\text{TlLnAg}_2\text{S}_3$  (Ln= Nd, Sm and Gd) /A. Assoud, Y. Shi, Q. Guo [et al.] // Journal of Solid State Chemistry, - 2017. vol.256, - p. 6-9.
  66. Assoud, A. Crystal structure, electronic structure and physical properties of the new quaternary chalcogenides  $\text{Tl}_2\text{NdAg}_3\text{Se}_4$  and  $\text{Tl}_2\text{NdAg}_3\text{Te}_4$  / A.Assoud, Q.Guo, C.R.Sankar [et al.] // Inorganic Chemistry Frontiers, - 2017. vol.4, - p. 315-323.
  67. Aswathy, V.S. Thermoelectric properties and thermal stability of layered chalcogenides,  $\text{TlScQ}_2$ , Q= Se, Te / V.S.Aswathy, C.R.Sankar, M.R.Varma [et al.] // Dalton Transactions, - 2017. vol.46, - p. 17053-17060.
  68. Babanly, M.B. Some issues of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenide systems by the EMF method / M.B.Babanly, L.F.Mashadiyeva, D.M.Babanly, [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry, - 2019. 64(13), - p. 1649-1671.
  69. Babanly, M.B. Phase equilibriums in the  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3\text{-Tl}_9\text{BiTe}_6$  system / M.B.Babanly, G.B.Dashdiyeva, F.N.Huseynov // Chemical Problems, - 2008. vol.1, - p. 69-72.
  70. Babanly, M.B. Physicochemical interaction of Tl and Tm (Yb) tellurides / M.B.Babanly, S.Z.Imamalieva, F.M.Sadygov // Baku University News. Seria of nature sciences, - 2009. №4, - p. 5-10.
  71. Babanly, M.B.  $\text{Tl}_9\text{LnTe}_6$  (Ln = Ce, Sm, Gd) compounds-new structural analogs of  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ , / M.B.Babanly, S.Z.Imamalieva, D.M.Babanly [ et al.] // Azerbaijan Chemical Journal, - 2009. №2, - p. 122-125.

72. Babanly, M.B. New thallium tellurides with indium and aurum / M.B.Babanly, S.Z.Imamalieva, F.M.Sadygov // *Chemical Problems*, - 2009. №1, - p. 171-174.
73. Bangarigadu-Sanasy, S. Crystal Structures and Thermoelectric Properties of the series  $Tl_{10-x}La_xTe_6$  with  $0.2 \leq x \leq 1.15$  / S.Bangarigadu-Sanasy, C.R.Sankar, A.Assoud [et al.] // *Dalton Transactions*, - 2011. vol.40, - p. 862-867.
74. Bangarigadu-Sanasy, S. Magnetic properties of  $Tl_9LnTe_6$ ,  $Ln = Ce, Pr, Tb$  and  $Sm$  // S.Bangarigadu-Sanasy, C.R.Sankar, P.A.Dube [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*, - 2014. vol.589, - p. 389-392.
75. Bangarigadu-Sanasy, S. Thermoelectric properties of  $Tl_{10-x}Ln_xTe_6$ , with  $Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$  and  $Er$ , and  $0.25 < x < 1.32$  / S.Bangarigadu-Sanasy, C.R.Sankar, P.Schlender [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*, - 2013. vol.549, - p. 126-134.
76. Barchij, I.E.  $Tl_4SnS_3$ ,  $Tl_4SnSe_3$  and  $Tl_4SnTe_3$  crystals as novel IR induced optoelectronic materials / I.E.Barchij, M.Sabov, A.M.El-Naggar [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, - 2015. 27 (4), - p. 3901-3905.
77. Barin, I. *Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition* / I.Barin-Willey, - 2008. - 1936 p.
78. *Binary alloy phase diagrams* / Ed. T.B. Massalski, second edition, ASM International, Materials Park, - Ohio, - 1990. vol.3, - 3589 p.
79. Botgros, I.V. Section  $Tl_2Te-Sb_2Te_3$  of the system  $Tl-Sb-Te$  / I.V.Botgros, K.R.Zbigli, A.V.Stanchu [et al.] // *Inorganic Materials*, - 1977. 13(7), - p. 1202-1210.
80. Böttcher, P. Investigation on compounds with  $Cr_5B_3$  and  $In_5Bi_3$  structure types / P.Böttcher, Th.Doert, Ch.Druska [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*, - 1997. vol.246, - p. 209-215.
81. Bradtmöller, S. Crystal structure of copper tetra thallium tritelluride,  $CuTl_4Te_3$  / S.Bradtmöller, P.Böttcher // *Zeitschrift für Kristallographie*, - 1994. 209 (1), - p. 97.
82. Bradtmöller, S. Crystal structure of molybdenum tetra thallium tritelluride,  $MoTl_4Te_3$  / S.Bradtmöller, P.Böttcher // *Zeitschrift für Kristallographie*, - 1994. 209(1), - p.75.

83. Bradtmöller, S. Darstellung und kristallostruktur von  $\text{SnTl}_4\text{Te}_3$  und  $\text{PbTl}_4\text{Te}_3$  / S.Bradtmöller, P.Böttcher // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, - 1993. vol.619, - p. 1155-1160.
84. Bunaciu, A.A., X - Ray diffraction: Instrumentation and Applications / A.A.Bunaciu, E.G. Udristoiu, H.Y.Aboul-Enein // Critical Reviews in Analytical Chemistry, - 2015. 45(4), - p. 289-299.
85. Cankurtaran, M. Comment on: transport properties of  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  single crystals // M.Cankurtaran, H.Celik // Physical Status Solidi (A), - 2007. 204 (3), - p. 814-815.
86. Chen, Y.L. Single Dirac Cone Topological Surface State and Unusual Thermoelectric Property of Compounds from a New Topological Insulator Family / Y.L.Chen, Z.K.Liu, J.G.Analytis [et al.] // Physical Review Letters, - 2010. vol.105, - p. 266401.
87. Cerny R.  $\text{Tl}_2\text{Te}$  and its relationship with  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  / R.Cerny, J.Joubert, Y.Filinchuk [et. al] // Acta Crystallografica C, - 2002. 58 (5), - p.163-165.
88. Cheikh, D. Praseodymium Telluride: A High Temperature, High ZT Thermoelectric Material / D.Cheikh, B.E.Hogan, T.Vo [et al.] // Joule, - 2018. №2, - p. 698-709.
89. Das, S. Charge Transport and Observation of Persistent Photoconductivity in  $\text{Tl}_6\text{Se}_4$  Single Crystals / S.Das, J.A.Peters, W.W.Lin [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters, - 2017. 8(7), - p. 1538-1544.
90. Doert, T. Crystal structure of antimony nonathallium hexatelluride,  $\text{SbTl}_9\text{Te}_6$  / T.Doert, P.Böttcher // Zeitschrift für Kristallographie, - 1994. vol.209, - p. 96.
91. Doert, T. Crystal structure of bismuth nona thallium hexa telluride  $\text{BiTl}_9\text{Te}_6$  / T.Doert, P.Böttcher // Zeitschrift für Kristallographie, - 1994. vol.209, - p. 95.
92. Doert, T. The crystal structure of  $\text{Tl}_2\text{Te}_3$  - a reinvestigation / T.Doert, P.Böttcher, R.Cardoso-Gil // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, - 1999. 625(12), - p. 2160-2163.
93. Duczmal, M. Structure, właściwości magnetyczne i pole krystaliczne w potrójnych chalcogenkach lantanowców i talu  $\text{TlLnX}_2$  ( $\text{X}=\text{S}$ ,  $\text{Se}$  lub  $\text{Te}$ ) / M. Duczmal. - Wrocław: Monografie, Politechniki Wrocławskiej, - 2003. - 67 p.

94. Ereemeev, S.V. Ab Initio Electronic Structure of Thallium-Based Topological Insulators / S.V.Ereemeev, G.Bihlmayer, M.Vergniory [et al.] // Physical Review B, - 2011. 83 (20), - p. 205129.
95. Ereemeev, S.V. Ternary Thallium-Based Semimetal Chalcogenides Tl-V-VI<sub>2</sub> as a New Class of Three-Dimensional Topological Insulators / S.V.Ereemeev, Y.M.Koroteev, E.V.Chulkov // JETP Letters, - 2010. 91(11), - p. 594-598.
96. Feng, W. Three-Dimensional Topological Insulators in I-III-VI<sub>2</sub> and II-IV-V<sub>2</sub> Chalcopyrite Semiconductors / W.Feng, D.Xiao, J.Ding [et al.] // Physical Review Letters, - 2011. vol.106, - p. 016402.
97. Filnov, S.O. Probe-dependent Dirac-point gap in the gadolinium-doped thallium-based topological insulator TlBi<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub>. / S.O.Filnov, I.I Klimovskikh, D.A. Estyunin [et al.] // Physical Review B, - 2020. vol.102, - p. 085149.
98. Frolov, A.V. Features of Pinning of a Charge-Density Wave in Quasi-Two-Dimensional Compounds / A.V.Frolov, A.P.Orlov, A.A.Sinchenko [et al.] // JETP Letters, - 2019. 109 (3), - p. 203-206.
99. Gamal, G.A. Crystallization and Thermoelectric Power of Tl<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Single Crystals / G.A.Gamal, M.M.Nassary // Crystal.Reserch and Technology, - 1996. 31 (3), - p. 315-321.
100. Gamal, G.A. Thermal and electrical transport properties of Tl<sub>2</sub>Te single crystals / G.A.Gamal, M.M.Nassary, A.T.Nagat // Semiconductors Science Technology, - 1996. vol.11, - p. 516-52.
101. Gamal, G.A. Transport properties of Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> single crystals / G.A.Gamal, M.M.Abdalrahman, M.I.Ashraf [et al.] // Physica Status Solidi (A), - 2002. vol.191, - p. 322-329.
102. Gautam R. First Principle Investigations on Electronic, Magnetic, Thermodynamic, and Transport Properties of TlGdX<sub>2</sub> (X = S, Se, Te) / R. Gautam, A. Kumar, R.P.Singh // Acta Physica Polonica A, - 2017. 132(4), - p. 1371-1378.
103. Gawel, W. Phase diagram for the Tl<sub>2</sub>Te-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> system / W.Gawel, E.Zaleska, J.Terpilowski // Journal of Thermal Analysis, - 1989. 35(1), - p. 59-68.



104. Gebauer, P. Heavy-Atom Antiferromagnet GdBiTe: An Interplay of Magnetism and Topology in a Symmetry-Protected Topological Semimetal / P.Gebauer, H.Poddig, L.T.Corredor-Bohorquez // Chemistry of Materials, - 2021. 33 (7), - p. 2420–2435.
105. George, E.P. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms // E.P.George, W.A.Curtin, C.C.Tasan // Acta Materialia, - 2020. vol.188, - p. 435-474.
106. Ghamri, H. Thermodynamic assessment of the Ho–Te system supported by ab initio calculations / H. Ghamri, A. Belgacem-Bouzida, Y.Djaballah [et al.] // Journal of Alloys and Compounds, - 2013. 552(5), - p. 387-391.
107. Ghamri, H. Thermodynamic modeling of the Eu–Te and Te–Yb systems / H. Ghamri, Y.Djaballah, A.Belgacem-Bouzida // Journal of Alloys and Compounds, - 2015. vol.643, - p. 121–128.
108. Goncalves, A.P. New promising bulk thermoelectrics: intermetallics, pnictides and chalcogenides / A.P. Goncalves, C.Godart // The European Physical Journal B, - 2014. 87(42), - p. 40988.
109. Gratens, X. Hypergiant spin polarons photogenerated in ferromagnetic europium chalcogenides / X.Gratens, O.Yunbo, J.S.Moodera [et al.] // Applied Physics Letter, - 2020. vol.116, - p. 152402.
110. Guo, Q. Thermoelectric properties of hot-pressed (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) and  $Tl_{10-x}La_xTe_6$  ( $0,90 < x < 1,05$ ) / Q.Guo, H.Kleinke // Journal of Alloys and Compounds, - 2015. vol.630, - p. 37-42.
111. Guo, Q. Thermoelectric properties of Sn- and Pb-doped  $Tl_9BiTe_6$  and  $Tl_9SbTe_6$  / Q.Guo, M.Chan, B.A.Kuropatwa [et al.] // Journal of Applied Physics, - 2014. vol.116, - p. 183702 / 1 – 9
112. Haines, P.J. Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry / P.J.Haines, F.W.Wilburn, - Thermal Methods of Analysis: Springer-Dordrecht, - 1995. - p. 63-79.
113. He, J.B, Superconductivity in Pd-intercalated chargedensity-wave rare earth poly-tellurides  $RETe_n$  /J.B.He, P P Wang , H.X.Yang [et al] // Superconductors

- Science Technologies, - 2016. vol.29, p. 065018-11.
114. Herrmann, K. Hardness Testing: Principles and Applications / K.Herrmann, - ASM International: 1<sup>st</sup> Edition, - 2011. - 255 p.
  115. Hockings, E.F. The crystal structures of TlSbTe<sub>2</sub> and TlBiTe<sub>2</sub> / E.F.Hockings, J.G.White / Acta Crystallografica, - 1961. vol.14, - p. 328.
  116. Hosen, M. M. Discovery of Topological Nodal-Line Fermionic Phase in a Magnetic Material GdSbTe. / M.M.Hosen, G. Dhakal, K. Dimitri // Scientific Reports, - 2018. 8(1), - p. 13283.
  117. Imamaliyeva, S.Z., Alekberzade, G.I., Mamedov, A.N., Tagiev, D.B., Babanly, M.B. Modeling the phase diagram of the Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub>-Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> system // 14<sup>th</sup> International Conference on Theory and Application of Fuzzy Systems and Soft Computing (ICAFS 2020). Advances in Intelligent Systems and Computing, - Springer, Cham, - 2021. vol.1306, - p. 480-489.
  118. Imamaliyeva, S.Z. Experimental study of the Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub>-Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> section of the Tl-Pb-Bi-Tb-Te system / S.Z.Imamaliyeva, G.I.Alakbarzade, M.A.Mahmudova [et al.] // Materials Research, - 2018. 21(4), - p. 20180189.
  119. Imamaliyeva S.Z. Modeling the phase diagram of the Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> -Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub> - Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> system / S.Z.Imamaliyeva, G.I., Alakbarzade, A.N.Mamedov [et al] // Azerbaijan Chemical Journal, - 2021. №2, - p. 6-12.
  120. Imamaliyeva S.Z. Modeling the phase diagrams of the Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub> -Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub> and Tl<sub>9</sub>SmTe<sub>6</sub> -Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> systems / S.Z.Imamaliyeva, G.I.Alakbarzade, A.N.Mamedov [et al]. // Azerbaijan Chemical Journal, - 2020. №4, - p. 12-16.
  121. Imamaliyeva, S.Z. New thallium dysprosium tellurides and phase equilibria in the Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>-Tl<sub>4</sub>DyTe<sub>3</sub> system / S.Z.Imamaliyeva, D.M.Babanly, V.A.Qasymov [et al] // Russian Journal of Inorganic chemistry, - 2021. 66 (4), - p. 558-568.
  122. Imamaliyeva, S.Z. New thallium tellurides with rare earth elements // Condensed Matter and Interphases, - 2020. №4, - p. 460-465.
  123. Imamaliyeva, S.Z. New thallium neodymium tellurides / S.Z.Imamaliyeva, F.M.Sadygov, M.B.Babanly // Inorganic Materials, - 2008. 44 (9), - p. 935-938.

124. Imamaliyeva, S.Z. Phase equilibria in the  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9SmTe_6$  system / S.Z.Imamaliyeva, V.A.Gasymov, M.B.Babanlı // *The Chemist*, - 2017. №1, - p. 1-6.
125. Imamaliyeva, S.Z.  $Tl_4GdTe_3$  and  $Tl_4DyTe_3$  – Novel Structural  $Tl_5Te_3$  Analogues // *Physics and Chemistry of Solid State*, - 2020. 21(3), - p. 492-495.
126. Imamaliyeva, S.Z. Phase relations in the  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$  system / S.Z. Imamaliyeva, G.I.Alakbarzade, D.M.Babanly [et al]. // *Condensed Matter and Interphases*, - 2021. 23(1), - p. 32-40.
127. Imamaliyeva, S.Z. Phase equilibria and some properties of solid solutions in the  $Tl_5Te_3-Tl_9SbTe_6-Tl_9GdTe_6$  system / S.Z.Imamaliyeva, T.M.Gasanly, V.A.Gasymov [et al.] // *Acta Chimica Slovenica*, - 2017. vol.64, - p. 221–226.
128. Imamaliyeva, S.Z. Phase equilibria in the  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  system / S.Z.Imamaliyeva, F.M.Sadygov, M.B.Babanly // *Inorganic Materials*, - 2018. 63(2), - p. 262-269.
129. Imamaliyeva, S.Z. Phase equilibria in the  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9TmTe_6$  section of the Tl-Tm-Te system / S.Z.Imamaliyeva, I.F.Mekhdiyeva, I.R.Amiraslanov [et al.] // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, - 2017. 38(5), - p. 764-770.
130. Imamaliyeva, S.Z. Phase equilibria in the  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9TbTe_6$  system / S.Z. Imamaliyeva, T.M. Gasanly, V.P.Zlomanov [et al] / *Inorganic Materials*, - 2017. 53(4), - p. 361–368.
131. Imamaliyeva, S.Z. Phase equilibria in the  $Tl_2Te-YbTe-Te$  system / S.Z .Imamaliyeva, L.F. Mashadiyeva, V.P.Zlomanov [et al.] // *Inorganic materials*, - 2015. 50(12), - p. 1237-1242.
132. Imamaliyeva, S.Z. Phase equilibria in the  $Tl_4PbTe_3-Tl_9SmTe_6-Tl_9BiTe_6$  section of the Tl-Pb-Bi-Sm-Te system / S.Z.Imamaliyeva, G.I.Alakbarzade, M.A.Mahmudova [et al.] // *Acta Chimica Slovenica*, - 2018. vol.65, - p. 365–371.
133. Imamaliyeva, S.Z. Phase equilibria in the  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  system / / S.Z.Imamaliyeva, T.M. Gasanly, V.P.Zlomanov [et al] // *Inorganic Materials*, - 2017. 53(7), - p. 685-689.
134. Imamaliyeva, S.Z. Phase equilibria in the  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9TmTe_6$  section of the Tl-Bi-Tm-Te quaternary system / S.Z.Imamaliyeva, I.F.Mekhdiyeva, V.A.

- Gasymov [et al.] // Materials Research, - 2017. 20(4), - p. 1057-1062.
135. Imamaliyeva, S.Z. Phase relations in the  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9SbTe_6$ - $Tl_9TbTe_6$  system / S.Z.Imamaliyeva, T.M.Gasanly, I.R.Amiraslanov [et al.] // Chemistry. Chemical Technology, - 2017. 11(4), - p. 415-419.
136. Imamaliyeva, S.Z. Physicochemical Aspects of Development of Multicomponent Chalcogenide Phases Having the  $Tl_5Te_3$  Structure: A Review / S.Z.Imamaliyeva, D.M.Babanly, D.B.Tagiev [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry, - 2018. 63(13), - p. 1704-1730.
137. Imamaliyeva, S.Z. Solid-Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of Phases in the Tm–Te System / S.Z.Imamaliyeva, I.F.Mekhdiyeva, V.A.Qasymov [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A, - 2021. 95 (5), - p. 926-932.
138. Imamaliyeva, S.Z. Solid-phase equilibria diagram of the  $Tl_2Te$ - $TlTbTe_2$ - $TlSbTe_2$  system / S.Z.Imamaliyeva, G.I.Alakbarzade, V.A.Gasymov [et al.] // New Materials, Compounds and Applications, - 2020. 4(2), - p. 99-107.
139. Imamaliyeva, S.Z. Solid-phase equilibria in the  $Tl_2Te$ - $Tl_2Te_3$ - $TlErTe_2$  system and thermodynamic properties of  $Tl_9ErTe_6$  and  $TlErTe_2$  compounds / S.Z. Imamaliyeva, I.F.Mekhdiyeva, D.M.Babanly [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry, - 2020. 65(11), - p. 1762-1769.
140. Imamaliyeva, S.Z. Solid-phase relations in the  $Tl_2Te$ - $Tl_2Te_3$ - $TlTbTe_2$  system and thermodynamic properties of thallium-terbium tellurides / S.Z.Imamaliyeva, D.M.Babanly, V.A.Qasymov [et al.] // JOM, - 2021. vol.73, - p. 1503–1510.
141. Imamaliyeva, S.Z. Thermodynamic investigations of The Erbium Tellurides by EMF Method / S.Z.Imamaliyeva, I.F.Mekhdiyeva, D.B.Taghiyev [et al.] // Physical Chemistry of Solid State, - 2020. 21(2), - p. 312-328.
142. Imamaliyeva, S.Z. Thermodynamic properties of GdTe compound / S.Z.Imamaliyeva, T.M.Gasanly, M.A.Mahmudova [et al.] // Azerbaijan Journal of Physics, - 2017. 23(4), - p. 19-21.
143. Imamaliyeva, S.Z. Thermodynamic properties of terbium tellurides / S.Z.Imamaliyeva, D.M.Babanly, V.P.Zlomanov [et al.] // Condensed Matter

- and Interphases, - 2020. 22(4), - p. 453-459.
144. Imamaliyeva, S.Z. Thermodynamic properties of the  $GdTe_3$  compound // *Physics and Chemistry of Solid State*, - 2021, 22 (3), - p. 420-425.
  145. Imamaliyeva, S.Z. Thermodynamic Properties of  $Tl_9GdTe_6$  and  $TlGdTe_2$  / S.Z.Imamaliyeva, D.M.Babanly, T.M.Gasanly // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, - 2018. 92(11), - p. 2111-2117.
  146. Imamaliyeva, S.Z. Thermodynamic study of the thallium-thulium tellurides by EMF method / S.Z.Imamaliyeva, I.F.Mekhdiyeva, Y.I.Jafarov [et al.]. // *Bulletin of the Karaganda University. "Chemistry" series*, - 2021. 21(2), - p. 43-52.
  147. Imamaliyeva, S.Z.  $Tl_2Te-Tl_9SbTe_6-Tl_9TbTe_6$  system / S.Z.Imamaliyeva, G.I.Alakbarzade, K.N.Babanly [et al.] // *New Materials, Compounds and Applications*, - 2018. 2(3), - p. 221-230.
  148. Imamaliyeva, S.Z.  $Tl-Bi-Er-Te$  System in the Composition Region  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9ErTe_6$  / S.Z.Imamaliyeva, I.F.Mekhdiyeva, V.A.Gasymov [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, - 2019. 64(7), - p. 907-913.
  149. Ioffe, A.F. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* / A.F.Ioffe. - London: Infosearch Limited, - 1957. - 1923 p.
  150. Isaeva, A. Syntheses, crystal structure and magnetic properties of  $Tl_9RETe_6$  (RE=Ce, Sm, Gd) / A.Isaeva, R.Schönemann, T.Doert // *Crystals*, - 2020, 10 (4), - p. 1-11.
  151. Jha, A.R. *Rare Earth Materials: Properties and Applications* / A.R.Jha. - CRC Press, United States, - 2014. - 371 p.
  152. Johnsen, S. *Thallium Chalcogenides for X-ray and  $\gamma$ -ray Detection* / S.Johnsen, Z.Liu, J.A. Peters [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*, - 2011. vol.133, - p. 10030-10033.
  153. Junda, P. Effect of doping on the thermoelectric properties of thallium telluride using first principles calculations / P.Junda, X.Tao, R.Viennois [et al.] // *Solid State Phenomena*, - 2011. vol.172-174, - p. 985-989.
  154. Kane, C.L. Condensed matter: An Insulator with a Twist // *Nature*, - 2008. vol.4, - p. 348-349.

155. Kogar, A. Light-induced charge density wave in  $\text{LaTe}_3$  / A.Kogar, A.Zong, P.E., Dolgirev [et al.] // *Nature Physics*, - 2020. vol.16, - p. 159-163.
156. Kuroda, K. Experimental Realization of a Three Dimensional Topological Insulator Phase in Ternary Chalcogenide  $\text{TlBiSe}_2$  / K.Kuroda, M.Ye, A.Kimura [et al.] // *Physical Review Letters*, - 2010. vol.105, - p. 146801 / 1-4.
157. Kuropatwa, B.A. Optimization of the Telluride  $\text{Tl}_{10-x-y}\text{Sn}_x\text{Bi}_y\text{Te}_6$  for Thermoelectric Properties / B.A.Kuropatwa, Q.Guo, A.Assoud [et al.] // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, - 2014. vol.640, - p. 774-780.
158. Kuropatwa, B.A. Phase range and physical properties of the thallium tin tellurides  $\text{Tl}_{10-x}\text{Sn}_x\text{Te}_6$  ( $x \leq 2.2$ ) / B.A.Kuropatwa, A.Assoud, H.J.Kleinke // *Journal of Alloys and Compounds*, - 2011. 509 (24), - p. 6768-6772.
159. Kurosaki, K. Compositional Difference of Thermoelectric Properties in  $\text{Ag}_9\text{TlTe}_5$  / K. Kurosaki, A.Kosuga, K.Goto [et al.] // *Materials Transactions*, - 2006. vol.47, - p. 1938.
160. Kurosaki, K. Thermophysical properties of  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$  and  $\text{TlBiTe}_2$  / K. Kurosaki, A. Kosuga, S.J.Yamanaka // *Journal of Alloys and Compounds*, - 2003. vol.351, - p. 14-17.
161. Kurosaki, K. Thermoelectric properties of thallium antimony telluride / K.Kurosaki, H. Uneda, H.Muta [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*, - 2004. vol.376, - p.43-48.
162. Kurosaki, K. Thermoelectric Properties of  $\text{Tl}_8\text{GeTe}_5$  with Low Thermal Conductivity / K. Kurosaki, A.Kosuga, A.Charoenphakdee [et al.] // *Materials Transactions*, - 2008. 49(8), - p. 1728-1730.
163. Kuzmicheva, G.M. Crystal chemistry of rare earth chalcogenides / G.M.Kuzmicheva, I.A.Matveenko // *Russian Journal of Coordination Chemistry*, - 2001. 27(2), - p. 73-84.
164. Lei, S. Charge Density Waves and Magnetism in Topological Semimetal Candidates  $\text{GdSb}_x\text{Te}_{2-x-\delta}$  / S.Lei, V.Duppel, J.M.Lippmann // *Advanced Quantum Technology*, - 2019. 2(10), - p. 1900045.

165. Lever, T. ICTAC Nomenclature of thermal analysis / T.Lever, P.Haines, J.Rouquerol [et al.] // Pure Applied Chemistry, - 2014. 86(4), - p. 545-553.
166. Li, Y. Electronic structures and stability investigation of large band gap topological insulators  $MTl_4Te_3$  ( $M = Cd, Hg$ ) / Y.Li, G.Xu // Physical Review Materials, - 2022. vol.6, - p. 104201.
167. Li, G. Mechanical properties of thermoelectric lanthanum telluride from quantum mechanics / G.Li, U.Aydemir, M. Wood [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics, - 2019. 50(27), - p. 274002.
168. Lutsyk, V. Verification of Phase Diagrams by ThreeDimension Computer Models / V.Lutsyk, V.Vorobeva // Modern Chemistry and Applications, - 2017. 5(2), - p. 215-10.
169. Lutsyk, V. Verification of the T-x-y diagram of the Ag-Au-Bi system using a 3D computer model / V.Lutsyk, V.P.Vorobeva, S.Y.Shodorova // Russian Journal of Inorganic Chemistry, - 2016. 61(7), - p. 858-866.
170. Malakhovskay-Rosokha, T.A. IR operation by third harmonic generation of  $Tl_4PbTe_3$  and  $Tl_4SnS_3$  single crystals / T.A.Malakhovskay-Rosokha, M.J.Filep, M.Y.Sabov [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics, - 2013. 24(7), - p. 2410-2413.
171. Mamedov, A.N. Thermodynamics of systems with non-molecular compounds / A.N.Mamedov. - LAP Germany, - 2015. - 124 p.
172. Mamedov, A.N. Calculation of the adsorption of binary alloy components using the stability function / A.N.Mamedov, I.H.Mekhdiev, S.A.Agaeva [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A, - 1996. 70(8), - p. 1455-1457.
173. Mammadov, A.N., Aliev, Z.S., Babanly, M.B. Study of the Uncertainty Heterogeneous Phase Equilibria Areas in the Binary YbTe-SnTe Alloy System. // 13<sup>th</sup> International Conference on Theory and Application of Fuzzy Systems and Soft Computing (ICAFS 2018). Advances in Intelligent Systems and Computing, - Springer, Cham, - 2019, vol.896, - p. 815-822.
174. Mammadov, A.N., Alverdiev, I.Dz., Aliev, Z.S. Tagiev, D.B. Babanly, M.B. Thermodynamic calculation and modeling of the phase diagram of the  $Cu_2SnS_3$ -

- $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  system // 10<sup>th</sup> International Conference on Theory and Application of Soft Computing, Computing with Words and Perceptions (ICSCCW 2019). Advances in Intelligent Systems and Computing, - Prague, Czech Republic, - 2020, - p. 1–8.
175. Marsh, R.E. On the space groups of  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  and  $\text{Tl}_2\text{Te}_3$  // Journal Solid State Chemistry, -1991, 92(2), - p. 594-595.
176. Matsumoto, H. Thermoelectric Properties of the Thallium-Tellurium Binary Compounds / H. Matsumoto, K.Kurosaki, H.Muta [et al.] // Materials Transactions, - 2009. 50(7), - p. 1582-1585.
177. May, A.F. Influence of band structure on the large thermoelectric performance of lanthanum telluride / A.F.May, D.J.Singh, G.J.Snyder // Physical Review B, - 2009. vol.9, - p. 153101.
178. May, A.F. Thermoelectric performance of lanthanum telluride produced via mechanical alloying / A.F.May, J.-P.Fleurial, G.J.Snyder // Physical Review B, - 2008. vol.78, - p. 125205.
179. Mekhdiyeva, I.F. Phase equilibria in the  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_5\text{Te}_3-\text{Tl}_9\text{ErTe}_6$  system / I.F.Mekhdiyeva, P.H.Babayeva, O.A.Aliyev [et al.] // New Materials, Compounds and Applications, Jomard Publishing, - 2019. 3(3), - p. 142-149.
180. Mekhdiyeva, I.F. Thermodynamic properties of erbium monotelluride // Azerbaijan Journal of Physics, - 2019, 25(3), - p. 25-29.
181. Mills, K.C. Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides, and Tellurides / K.C.Mills. - London: Butterworth, - 1974. - p. 845.
182. Mogulkoc, Y. First-principles calculations of electronic and thermodynamic properties of cubic structures of NdTe / Y.Mogulkoc, Y.O.Ciftci, M.Kabak [et al.] // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, - 2014. 16(5-6), - p. 529-535.
183. Mogulkoc, Y. First-principles study of structural, elastic and electronic properties of NdTe<sub>2</sub> and TlNdTe<sub>2</sub> / Y.Mogulkoc, Y.O.Ciftci, M.Kabak [et al.] // Cumhuriyet Science Journal (CSJ), - 2013. 34(3), - p. 12-28.
184. Moore, J.E. The birth of topological insulators // Nature, - 2010. vol.464, - p.



194–198.

185. Muthuselvam, I.P.  $Gd_2Te_3$ : an antiferromagnetic semimetal / I.P.Muthuselvam, R.Nehru, K.R.Babu [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter, - 2019. 31(28), - p. 285802.
186. Nagat, A.T. Growth and switching effect with memory in binary compound dithallium tritelluride single crystal / A.T.Nagat, S.E.Algarni, A.A.EbnaIwaled [et al.] // J. Ovonic Research, - 2015. 11(4), - p. 155-167.
187. Niu, C. Natural three-dimensional topological insulators in  $Tl_4PbTe_3$  and  $Tl_4SnTe_3$  / C.Niu, Y.Dai, B.Huang [et al.] // Frühjahrstagung der DeutschenPhysikalischen Gesellschaft, - Dresden, Germany, - 30 Mar, - 4 Apr, - 2014. - p. 223-230.
188. Niu, C. Quantum anomalous Hall effect in doped ternary chalcogenide topological insulators  $TlBiTe_2$  and  $TlBiSe_2$  / C.Niu, Y.Dai, L. Yu [et al.] // Applied Physics Letters, - 2011. vol.99, - p. 142502.
189. Niu, C. Topological Phase Transition and Unexpected Mass Acquisition of Dirac Fermion in  $TlBi(S_{1-x}Se_x)_2$  / C.Niu, Y.Dai, Y.Zhu [et al.] // Applied Physics Letters, - 2012. 101(18), - p. 182101
190. Okamoto, H. Comment on Te-Tl (Tellurium-Thallium) // J. Phase Equilib., - 1994. 15(1), - p. 131-132.
191. Okamoto, H. Te-Tl (Tellurium-Thallium) // Journal of phase equilibria, - 2001. 21(5), - p. 501.
192. Okamoto, H. Te-Tl (Tellurium+Thallium) // Journal of phase equilibria, - 1991. 12(4), - p.507-508.
193. Otrokov, M.M. Prediction and observation of the first antiferromagnetic topological insulator // M.M. Otrokov, I.I.Klimovskikh., H.Bentmann [et al.] // Nature, - 2019. vol.576, - p. 416-422.
194. Panich, A.M. Indirect nuclear exchange and electronic structure of  $Tl_2Te_3$  semiconductor:  $^{203}Tl$  and  $^{205}Tl$  NMR study / A.M.Panich, Th.Doert // Solid State Communications, - 2000. 114(7), - p. 371-375.
195. Patil, S. Chemical synthesis and supercapacitive properties of lanthanum

- telluride thin film / S.Patil, A.Lokhande, D.-W.Lee [et al.] // *Journal of Colloid Interface Science*, - 2017. vol.490, - p. 147-153.
196. Patil, S.J. Electrochemical performance of a portable asymmetric supercapacitor device based on cinnamon-like  $\text{La}_2\text{Te}_3$  prepared by a chemical synthesis route / S.J.Patil, B.H.Patil, R.N.Bulakhe [et al.] // *RSC Advances*, - 2014. №4, - p. 56332-56341.
197. Pecharsky, V.K. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* / V.K.Pecharsky, P.Y.Zavalij, - Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, - 2003. - 713 p.
198. Pfuner, F. Incommensurate magnetic order in  $\text{TbTe}_3$  / F.Pfuner, S.N,Gvasaliya, O.Zaharko // *Journal of Physics: Condensed Matter*, - 2011, 24(3), - p. 036001.
199. Pielmeier, F. Response of the topological surface state to surface disorder in  $\text{TlBiSe}_2$  / F.Pielmeier, G.Landolt, B.Slowski [et al.] // *New Journal of Physics*, - 2015. vol.17, - p. 023067 / 1-8.
200. Plucinski, K.J. UV laser induced second order optical effects in the  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$  and  $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3$  single crystals / K.J.Plucinski, M.Sabov, A.O.Fedorchuk [et al.] // *Optical and Quantum Electronics*, - 2014. vol.47, - p. 185-192.
201. Poddig, H. Rare Earth Metal Polytellurides  $\text{RETe}_{1.8}$  (RE = Gd, Tb, Dy) – Directed Synthesis, Crystal and Electronic Structures, and Bonding Features / H.Poddig, T.Donath, P.Gebauer [et al.] // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, - 2018. vol.644, - p. 1886-1896.
202. Pokrzywnicki, S. Magnetic properties of  $\text{DyTe}$  // *Acta Physica Polonica A*, - 1997, 92(2), - p. 351-354.
203. Pradel, A. Mise au point dans le ternaire Tl-Bi-Te. Existence de deux phases nonstoechiometriques de type  $\text{TlBiTe}_2$  / A.Pradel, J.C.Tedenac, G.Brun [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*, - 1982. 45(1), - p. 99-111.
204. Preuss, M. Solving phase equilibrium problems by means of avoidance-based multiobjectivization / M.Preuss, S.Wessing, G.Rudolph [et al.] // In *Springer handbook of computational intelligence, Part E.58, Evol.Comput.*, - 2015. - p. 1159-1169.

205. Rabenay, A. Untersuchungen System Tellur-Thallium / A.Rabenay, A.Stegherr, P.Z.Eckerlin // Metallkunde, - 1960. 51(5), - p. 295-299.
206. Record, M.C. Phase diagram investigation and thermodynamic evaluation of the thallium-tellurium system / M.C.Record, Y.Feutelais, H.L.Lukas // Zeitschrift für Metallkunde, - 1997. vol.88, - p. 45-54.
207. Reshak, A.H. The influence of replacing Se by Te on electronic structure and optical properties of  $Tl_4PbX_3$  ( $X = Se$  or  $Te$ ): experimental and theoretical investigations / A.H.Reshak, Z.A.Alahmed, I.E.Barchij [et al.] // RSC Advances, - 2015. vol.5. - p. 102173-102181.
208. Ruan, J. Ideal Weyl Semimetals in the Chalcopyrites  $CuTlSe_2$ ,  $AgTlTe_2$ ,  $AuTlTe_2$ , and  $ZnPbAs_2$  / J.Ruan, S.K.Jian, D. Zhang [et al] // Physical Review Letters, - 2016. vol.115, - p. 226801.
209. Saint-Paul, M. Elastic properties of the charge density wave system  $HoTe_3$  / M.Saint-Paul, C.Guttin, P.Lejay [et al.] // International Journal of Modern Physics B, - 2018. 32 (23), - p. 1850249 / 1-12.
210. Saint-Paul, M. Survey of the Thermodynamic Properties of the Charge Density Wave Systems / M.Saint-Paul, P. Monceau // Advances in Condensed Matter Physics, - 2019. - p. 1-14.
211. Samal, A.K. Lanthanum Telluride Nanowires: Formation, Doping, and Raman Studies / A.K.Samal, T.Pradeep // Journal of Physical Chemistry C, - 2010. vol.114, - p. 5871-5878.
212. Sankar, C.R. Thermoelectric properties of  $TlGdQ_2$  ( $Q=Se, Te$ ) and  $Tl_9GdTe_6$  / C.R.Sankar, S.Bangarigadu-Sanasy, H.Kleinke // Journal of Electronic Materials., - 2012. vol.41, - p. 1662-1666.
213. Sankar, R. Crystal Growth and Magnetic Properties of Topological Nodal-Line Semimetal  $GdSbTe$  with Antiferromagnetic Spin Ordering / R/Sankar, I.P.Muthuselvam, K.R.Babu // Inorganic Chemistry, - 2019. 58(17), - p. 11730–11737.
214. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallografica, -

1976. vol.32, - p. 751-767.
215. Sharifov, K.A. Standard Enthalpy of Formation of  $\text{Er}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , and  $\text{LaInTe}_3$  / K.A. Sharifov, Z.Sh. Karaev, T.Kh. Azizov // *Inorganic Materials*, - 1967. 3(4), - p. 719-720.
216. Shi, H.L. Impurity-Induced Deep Centers in  $\text{Tl}_6\text{SI}_4$  / H.L.Shi, W.W.Lin, M.G.Kanatzidis [et al.] // *Journal of Applied Physics*, - 2017. 121(14), - p. 145102.
217. Shi, Y. Ultralow thermal conductivity of  $\text{Tl}_4\text{Ag}_{18}\text{Te}_{11}$  / Y.Shi, N.Mashmoushi, W.Wegner [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*, - 2019. vol.7, - p. 8029-8036.
218. Shi, Y. Thermoelectric properties of  $\text{TlSbTe}_2$  doped with In and Yb / Y.Shi, Q. Guo, X.Cheng [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*, - 2019. vol.795, -p. 1-7.
219. Sinchenko, A.A. Slow Oscillations of In-plane Magnetoresistance in Strongly Anisotropic Quasi-Two-Dimensional Rare-Earth Tritellurides / A.A. Sinchenko, P.D. Grigoriev, P.Monceau [et al.] // *Journal of Low Temperature Physics*, - 2016. vol.185, - p. 657-664.
220. Smirnov, I.A. Thermal properties of rare-earth chalcogenides // *Physica Status Solidi (a)*, - 1972, 14(2), - p. 363-404.
221. Stöwe K. The phase transition of  $\text{TlTe}$ : Crystal structure // *Journal of Solid State Chemistry*, - 2000, 149(1), - p. 123-132.
222. Swinnea, J.S. Crystal chemistry and thermoelectric properties of  $\text{Gd}_2\text{Te}_3$  / J.S.Swinnea, H.Stenfink, L.R.Danielson // *Journal of Applied Crystallography*, - 1987. vol.20, - p. 102-104.
223. Syrbu, N.N. Infrared vibrational modes in  $\text{Tl}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$  and  $\text{Tl}_3\text{AsSe}_3$  crystals / N.N.Syrbu, V.T.Krasovsky, I.N.Grincheshen // *Crystal Research and Technology*, - 2006. vol.29, - p. 1095-1102.
224. Syrbu, N.N. Optical properties of  $\text{Tl}_3\text{SbS}_3$  acousto-optic crystals / N.N.Syrbu, V.V.Dorogan, L.L.Nemerenco [et al.] // *Optics Communications*, - 2006. vol.259, - p. 744-750.

225. Tao, X. Physical properties of Thallium-Tellurium based thermoelectric compounds using first-principles simulations / X.Tao, P.Jund, R.Viennois [et al.] // *Journal of Physical Chemistry A*, - 2011, 115(31), - p. 8761-8766.
226. Terpilowski, J. Charakterystyka termodynamiczna układu stalego tal-tellur / J.Terpilowski, E.Zaleska, W.Gawel // *Roczniki Chemii*, - 1965. vol.39, - p. 1367-1375.
227. Ul-Hamid, A. A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy / A.Ul-Hamid. - Springer, - 2018. - 402 p.
228. Van Kooten, S.C.P. Converting Faraday rotation into magnetization in europium chalcogenides / S.C.P.Van Kooten, P.A.Usachev, X.Gratens [et al.] // *Journal of Applied Physics*, - 2019. vol.126, - p.095701.
229. Vassiliev, V.P. A New Approach for the Study of Thermodynamic Properties of Lanthanide Compounds / V.P.Vassiliev, V.A.Lysenko // *Electrochimica Acta*, - 2016. vol.222, - p. 1770-1777.
230. Vassiliev, V.P. Relationship of thermodynamic data with Periodic Law / V.P.Vassiliev, V.A.Lysenko, M.Gaune-Escard // *Pure and Applied Chemistry*, - 2019. 91(6), - p. 879-881.
231. Vasilyev, V.P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glass-formation of thallium chalcogenides / V.P.Vasilyev, V.S.Minayev, L.P.Batyunya // *Chalcogenide Letters*, - 2013. 10(11), - p. 485-507.
232. Verma, A. S. Electronic and Optical Properties of Rare-earth Chalcogenides and Pnictides // *African Physical Review*, - 2009. vol.3, - p. 11-20.
233. Viti, L. Plasma-Wave Terahertz Detection Mediated by Topological Insulators Surface States / L.Viti, D.Coquillat, A.Politano [et al.] // *Nano Letters*, - 2016. vol.16. - p. 80–87
234. Vorobyev, P. The Evolution of Electron Dispersion in the Series of Rare-Earth Tritelluride Compounds Obtained from Their Charge-Density-Wave Properties and Susceptibility Calculations // *Materials*, - 2019, 12 (14), - p. 2264 / 1-8.
235. Wacker, K. Die kristalstrukturen von  $Tl_9SbSe_6$  und  $Tl_9SbTe_6$  // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, - 1991. vol.3, - p. 281.

236. Wagner, F.R. Electronic Band Structure of TlTe / F.R.Wagner, K.Stöwe // Journal Solid State Chemistry, - 2001. 157 (1), - p. 193-205.
237. Weis, J. Zur Struktur der Verbindung TlTe / J.Weis, J.Schäfer, B.Eismann [et. al] // Zeitschrift fuer Naturforschung, - 1974. 29b(9-10), - p. 585-589.
238. Wolfing, B. High performance thermoelectric  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$  with an extremely low thermal conductivity / B.Wolfing, C.Kloc, J.Teubner [et al.] // Physical Review Letters, - 2001. vol.86, - p. 4350-4353.
239. Hein, H. Y, Sc, La-Lu. Rare Earth Elements / H.Hein, C.Koeppel, U.Vetter [et al.], - Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry - 8<sup>th</sup> Edition, - 1987. - 363 p.
240. Yamanaka, S. Thermoelectric properties of  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$  / S. Yamanaka, A.Kosuka, K. J. Korosaki // Journal of Alloys and Compounds, - 2003. vol.352, - p. 275-278.
241. Yan B. Theoretical prediction of topological insulators in thallium-based III-V-VI<sub>2</sub> ternary chalcogenides / Liu C-X, Zhang H-J // Europhysics Letters, - 2010. 90(3), - p. 37002.
242. Yang, Z. Multiple magnetic-phase transitions and critical behavior of charge-density wave compound  $\text{TbTe}_3$  / Z.Yang, A.J. Drew, S.Smaalen. // Journal of Physics: Condensed Matter, - 2020. vol.32, - p. 305801.
243. Yusibov, Y.A. Study and 3D Modeling of the Phase Diagram of the Ag–Ge–Se System / Y.A.Yusibov, I.D.Alverdiev, F.S.Ibragimova [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry, - 2017. 62 (9), - p. 1223–1233.
244. Yusibov, Y.A. Study and 3D Modeling of the Phase Diagram of the Ag–Sn–Se System / Y.A.Yusibov, I.D.Alverdiev, L.F.Mashadiyeva [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry, - 2018. 63(12), - p.1622-1635.