



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.712.682.23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12487>**Уточнение фазовой диаграммы системы  $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$  и кристаллических структур соединений  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$** **Ф. М. Мамедов<sup>1,2</sup>✉, С. З. Имамалиева<sup>1</sup>, Э. Н. Исмаилова<sup>1</sup>, И. Р. Амирасланов<sup>3</sup>, Э. И. Ахмедов<sup>4</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>1,4</sup>**<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии,  
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан<sup>2</sup>Азербайджанский государственный педагогический университет,  
ул. У. Гаджибеyli, 68, Баку AZ-1000, Азербайджан<sup>3</sup>Институт физики,  
пр. Г. Джавида, 131, Баку AZ-1143, Азербайджан<sup>4</sup>Бакинский государственный университет,  
ул. З. Халилова, 23, Баку AZ-1148, Азербайджан**Аннотация**

Сложные халькогениды на основе переходных элементов, в частности, тройные соединения типа  $\text{AB}_2\text{X}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{B} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) относятся к числу важных функциональных материалов. Соединениям этого класса присущи явления электронно- или оптически управляемого магнетизма и они весьма перспективны для создания лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и др. функциональных устройств, управляемых магнитным полем. Исследования последних лет показали, что эти соединения могут найти применение также в фотокатализе, фотогальванике и термоэлектрических преобразователях.

В работе представлены новые данные по фазовым равновесиям в системе  $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$ , полученные методами дифференциального термического, рентгенофазового анализов и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что в системе образуются два тройных соединения –  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  с конгруэнтным плавлением при 1193 К и  $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ , плавящееся инконгруэнтно при 1196 К. Первое является фазой переменного состава и имеет 5–6 мол. % область гомогенности в сторону избытка  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . По данным порошковых дифракционных данных методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры и параметры решетки обоих тройных соединений.

**Ключевые слова:** селениды марганца-индия, фазовые равновесия, область гомогенности, кристаллическая структура, метод Ритвельда

**Источник финансирования:** Работа выполнена при финансовой поддержке Азербайджанского научного Фонда – Грант № АЕФ-МСГ-2022-1(42)-12/10/4-М-10

**Для цитирования:** Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Исмаилова Э. Н., Амирасланов И. Р., Ахмедов Э. И., Бабанлы М. Б. Уточнение фазовой диаграммы системы  $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$  и кристаллических структур соединений  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 57–66. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12487>

**For citation:** Mammadov F. M., Imamaliyeva S. Z., Ismailova E. N., Amiraslanov I. R., Akhmedov E. I., Babanly M. B. Refinement of the phase diagram of the  $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$  system and the crystal structures of  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  and  $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$  compounds. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 57–66. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12487>

✉ Фаик Мамедага Мамедов, e-mail: [faikmammadov@mail.ru](mailto:faikmammadov@mail.ru)

© Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Исмаилова Э. Н., Амирасланов И. Р., Ахмедов Э. И., Бабанлы М. Б., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Сложные халькогениды переходных металлов, в частности, соединения типов AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> и A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>X<sub>5</sub> (A = Fe, Mn, Co; B = Al, Ga, In, Sb, Bi; X = S, Se, Te) со слоистой структурой относятся к числу важных материалов, обладающих термоэлектрическими [1, 2], магнитными [3–9], оптическими и др. функциональными свойствами [10–13]. Это делает их весьма перспективными для использования при создании лазеров, модуляторов света, фотодетекторов, термоэлектрических и др. функциональных устройств. Кроме того, они являются объектами интенсивных исследований как магнитные топологические изоляторы, сочетающие в себе свойства антиферромагнетика и топологического изолятора, и чрезвычайно перспективны для применения в спинтронике, квантовых вычислениях и устройствах обработки информации [14–22].

В ряде работ последних лет показано, что некоторые соединения типа AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> и гетеропереходы на их основе могут найти применение в фотокатализе и фотогальванике, в частности, в фотокаталитическом расщеплении воды [23–27]. Согласно результатам работ [28–30], некоторые соединения вышеуказанного типа со структурой шпинели являются хорошими кандидатами для использования в качестве нового типа анодных материалов для стабильного хранения ионов в литий(натрий) ионных батареях.

Вышеизложенное показывает актуальность исследований, направленных на получение и изучение свойств новых сложных слоистых халькогенидов переходных элементов. Модификация таких соединений путем легирования и получения твердых растворов может быть использована для оптимизации их функциональных свойств [31–36].

Разработка методик направленного синтеза сложных халькогенидных соединений и фаз переменного состава в значительной степени

базируется на данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах. Фазовые диаграммы дают ценную информацию о характере образования, термической стабильности, фазовых превращениях, областях первичной кристаллизации и гомогенности промежуточных фаз [37–43].

Ранее с целью поиска и разработки физико-химических основ создания новых магнитных полупроводников нами были предприняты исследования фазовых равновесий в ряде квазитройных систем MX–Ga<sub>2</sub>X<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (M = Mn, Fe; X = S, Se, Te) [44–50]. В указанных системах выявлены новые фазы переменного состава на основе тройных соединений AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>, определены их поля первичной кристаллизации и области гомогенности.

Предварительные экспериментальные результаты, полученные нами при исследовании системы MnSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, выявили их несоответствие с известной [51] фазовой диаграммой граничной системы MnSe–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. С учетом этого в данной работе мы предприняли повторное исследование фазовых равновесий в системе MnSe–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Исходные соединения исследуемой системы изучены детально. Соединение MnSe плавится конгруэнтно при 1875 К и имеет три модификации: стабильная низкотемпературная α-MnSe кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl. Фазы β-MnSe и γ-MnSe нестабильны. Первая кристаллизуется в кубической структуре типа сфалерита, а вторая – в гексагональной структуре типа вюрцита [52–55], (табл. 1).

Соединение In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> плавится с открытым максимумом при 1158 К и претерпевает три полиморфных превращения (473, 920 и 1023 К) [52, 53]. Типы и параметры кристаллических решеток всех четырех кристаллических модификаций In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> подробно описаны в [56], (табл. 1).

**Таблица 1.** Кристаллографические данные MnSe и In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Соединение	Тип и параметры кристаллической решетки, нм	Источник
MnSe-rt	кубическая, пр.гр. $Fm\bar{3}m$ ; $a = 0.5456$	[54]
MnSe-ht1	кубическая, пр.гр. $F\bar{4}3m$ ; $a = 0.583$	[55]
MnSe-ht2	гексагональная, пр.гр. $P63mc$ ; $a = 0.413$ , $c = 0.673$	[55]
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -rt	гексагональная, пр.гр. $R\bar{3}m$ ; $a = 0.405$ , $c = 2.877$	[56]
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -ht1	ромбоэдрическая, пр.гр. $P6_3$ ; $a = 0.711$ , $c = 1.930$	[56]
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -ht2	гексагональная, пр.гр. $P6_1$ ; $a = 0.7133$ , $c = 1.934$	[56]
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -ht3	гексагональная, пр.гр. $P6_1$ ; $a = 0.4014$ , $c = 0.964$	[56]

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез

Соединения MnSe и In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> были синтезированы прямым взаимодействием стехиометрических количеств элементарных компонентов высокой степени чистоты (марганец – 99.95 %, индий – 99.999 % и селен – 99.99 % компании Alfa Aesar) в откачанных до ~ 10<sup>-2</sup> Па и запаянных ампулах из кварцевого стекла. Синтезы проводили в двухзонной наклонной печи. Нижнюю «горячую» зону нагревали до 1200 К, а верхнюю «холодную» – до 900 К, что несколько ниже температуры кипения (958 К) элементарного селена [57]. Во избежание взаимодействия кварца с марганцем синтез MnSe проводили в графитизированной ампуле.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов. Температуры полиморфных переходов и плавления In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, определенные по данным кривых ДТА нагревания, совпадали с имеющимися литературными данными [52, 53]. Расшифровкой порошковых рентгенограмм получены следующие кристаллографические параметры: MnSe – кубическая, пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 0.54542(4)$  нм, RT-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – гексагональная, пр.гр.  $R\bar{3}m$ ,  $a = 0.40804(5)$ ,  $c = 2.8712(14)$  нм, которые хорошо согласуются с литературными данными [54–56], (табл. 1).

Сплавы системы MnSe–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> были приготовлены сплавлением исходных бинарных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах при 1200–1300 К с последующим термическим отжигом при 800 К в течение 500 часов и охлаждением в выключенной печи.

### 2.2. Методы исследования

Исследования проводили методами ДТА, РФА и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). ДТА образцов массой 0.1–0.3 г в вакуумированных кварцевых ампулах проводили на установке Netzsch STA 449 F3 (платина – платина / родиевые термодпары) в интервале температур от комнатной до ~ 1450 К со скоростью нагревания 10 К·мин<sup>-1</sup>. Точность измерения температуры находилась в пределах ± 2 К.

РФА порошковых образцов снимали на дифрактометре “D2 Phaser” (фирма Bruker, Германия; CuKα – излучение, интервал углов 5° ≤ 2θ ≤ 80°, скорость съемки 0.03°×0.2 мин). Параметры кристаллических решеток тройных

соединений уточнены методом Ритвельда с помощью программ EVA и TOPAS 4.2. СЭМ анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH.

## 3. Результаты и обсуждение

Совместная обработка данных ДТА, РФА и СЭМ для синтезированных и отожженных сплавов позволила получить новую уточненную картину фазовых равновесий в системе MnSe – In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Ниже в тексте, на рисунках и в таблицах приняты следующие обозначения фаз: α- и γ-твердые растворы на основе MnSe и MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>; β<sub>1</sub>, β<sub>2</sub>, β<sub>3</sub> и β<sub>4</sub>-твердые растворы на основе высокотемпературной, двух промежуточных и низкотемпературной модификации соединения In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> соответственно.

Методом РФА установлено, что сплавы составов 33.3 (Mn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>) и 50 мол. % In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>) имеют индивидуальные дифракционные картины, отличающиеся от таковых для исходных соединений. Дифрактограммы других промежуточных сплавов состояли из двухфазных смесей α + Mn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, Mn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> + MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (γ) и γ + β<sub>4</sub> соответственно (рис. 1).

На основе порошковых дифрактограмм методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры обоих тройных соединений. На рис. 2 и 3 представлены экспериментальные и расчетные дифракционные картины, а также разности их интенсивностей. Уточненные параметры элементарных ячеек приведены в табл. 2, а атомные позиционные параметры – в табл. 3 и 4. На рис. 4 представлены кристаллические структуры соединений MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и Mn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>. Оба соединения являются слоистыми фазами ван-дер-ваальсового типа. Их структурными блоками являются фрагменты, состоящие из 7-и и 9-и атомных слоев, в которых атомы чередующихся как Se–In–Se–Mn–Se–In–Se и Se–In–Se–Mn–Se–Mn–Se–In–Se соответственно. В обеих структурах атомы Mn расположены в центрах октаэдров, а атомы In – тетраэдров, образованных из атомов Se. Эти блоки связаны между собой ван-дер-ваальсовой связью. Полученные нами результаты на поликристаллических образцах методом Ритвельда хорошо согласуются с данными работ [58, 59], полученными на основе дифракционных данных монокристаллов.

Следует отметить, что соединения MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и ZnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> также характеризуется аналогичной структурой, однако авторы [60] для описания структуры MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> выбрали асимметричную пространственную группу  $R\bar{3}m$ .

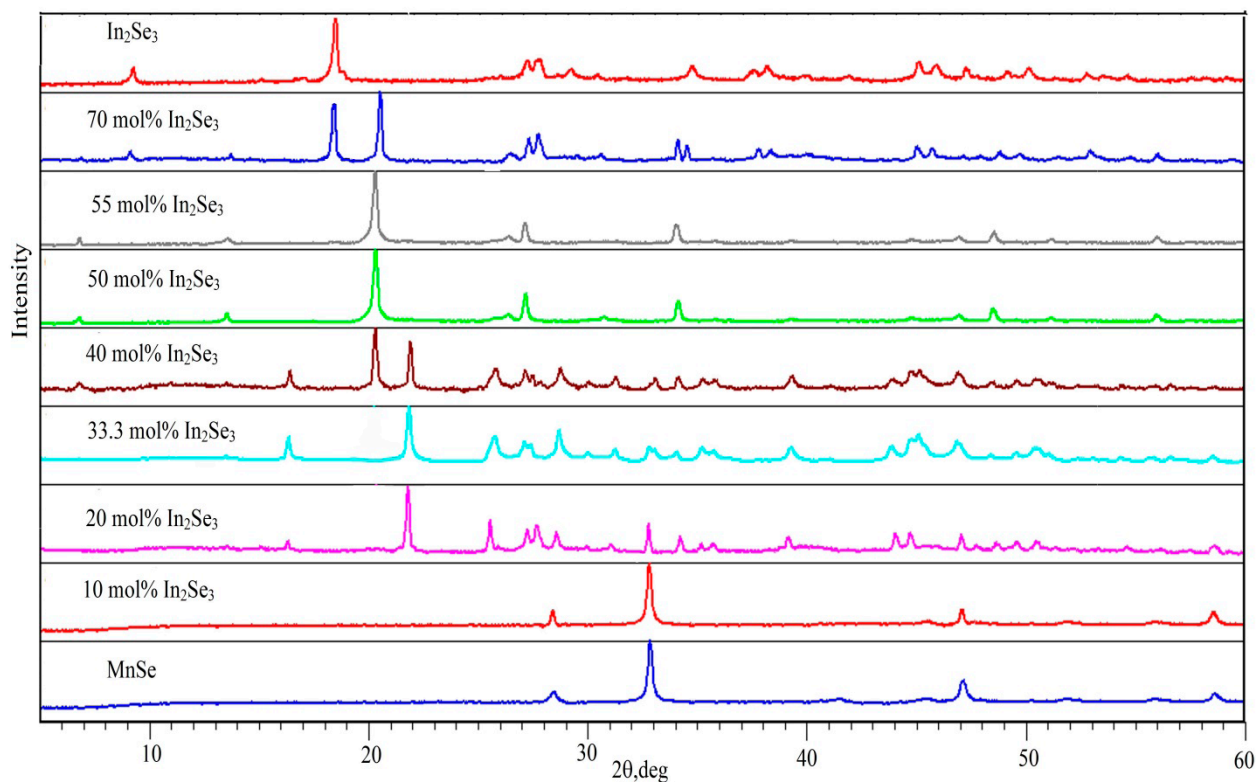


Рис. 1. Порошковые диффрактограммы сплавов системы MnSe-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

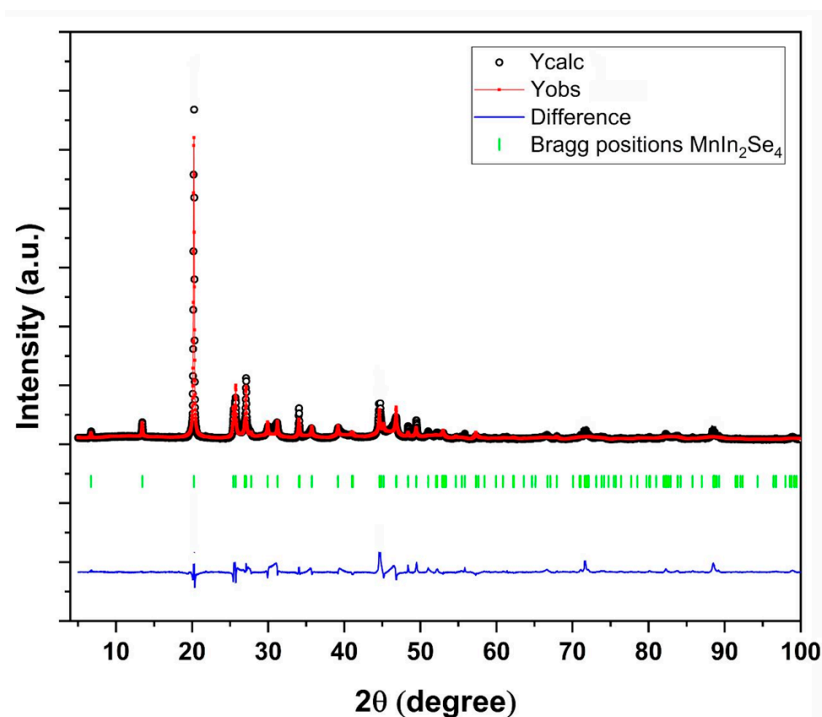


Рис. 2. Экспериментальная и расчетная дифракционные линии MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, а также разности их интенсивностей



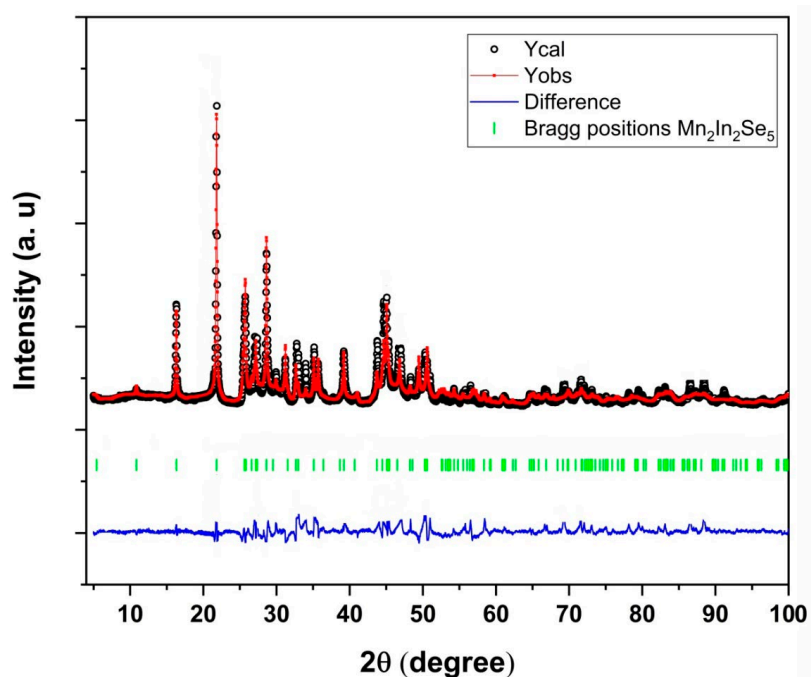


Рис. 3. Экспериментальная и расчетная дифракционные линии Mn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, а также разности их интенсивностей

Таблица 2. Уточненные параметры структуры соединений MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и Mn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>

Структурные параметры	MnIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	Mn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>
Пространственная группа	<i>R</i> $\bar{3}m$	<i>R</i> $\bar{3}m$
Параметры ячейки:		
<i>a</i> (нм)	0.405289(45)	0.402240(57)
<i>c</i> (нм)	3.94594(44)	4.87486(79)
Объем ячейки (нм <sup>3</sup> )	0.56243(17)	0.68307(22)
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	5.318(91)	5.36014(50)
R-Bragg (%)	0.873	0.428

Таблица 3. Атомные позиционные параметры в MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>

Атомы	Кратность позиций	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Тип атома	Заселенность
In1	6	0.00000	0.00000	0.76964(31)	In <sup>+3</sup>	1.000(42)
Se2	6	0.00000	0.00000	0.70467(46)	Se	1
Se1	6	0.00000	0.00000	0.12160(56)	Se	1
Mn	3	0.00000	0.00000	0.00000	Mn <sup>+2</sup>	1.001(68)

Таблица 4. Атомные позиционные параметры в Mn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>

Атомы	Кратность позиций	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Тип атома	Заселенность
Se2	6	0.00000	0.00000	0.39354(22)	Se	1
Mn1	6	0.00000	0.00000	0.70092(31)	Mn <sup>+2</sup>	1
Se1	6	0.00000	0.00000	0.13546(20)	Se	1
In2	6	0.00000	0.00000	0.55513(13)	In <sup>+3</sup>	1
Se3	3	0.00000	0.00000	0.00000	Se	1

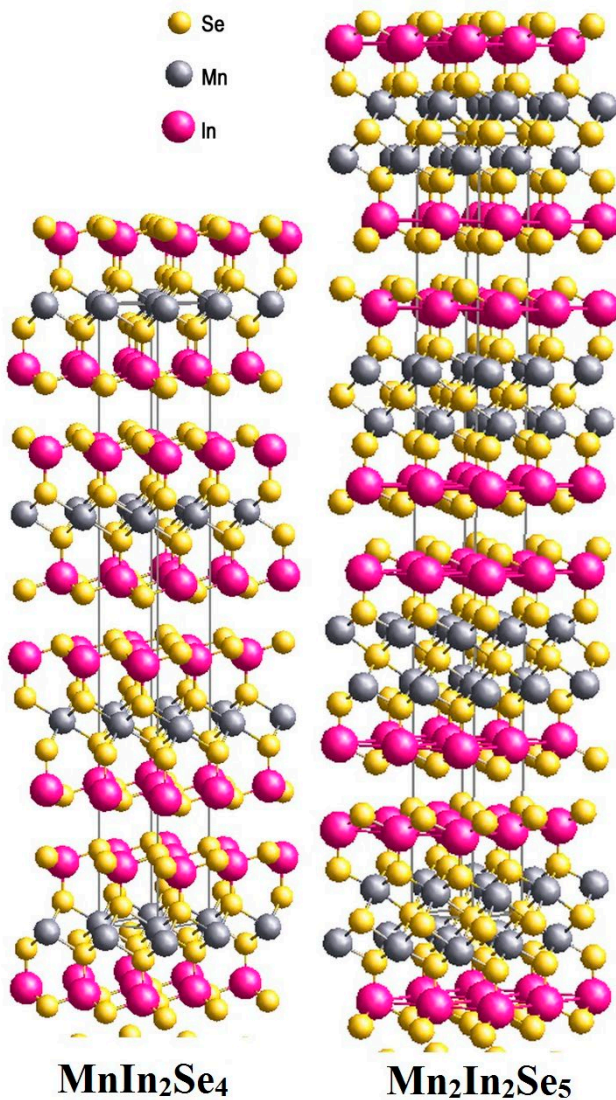


Рис. 4. Трехмерные изображения структур MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и Mn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>

Интерпретация данных ДТА нагревания отожженных сплавов системы MnSe–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (табл. 5) с учетом выше представленных результатов РФА позволила построить *T*-*x* фазовую диаграмму (рис. 5). Согласно нашим данным, систему MnSe–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> можно считать квазибинарной, поскольку составы всех фаз, находящихся в равновесии, находятся на ее *T*-*x* плоскости. Система характеризуется образованием двух промежуточных соединений: соединение MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> плавится конгруэнтно при 1195 К и имеет широкую область гомогенности ( $\gamma$ -фаза) в сторону избытка In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Второе соединение состава Mn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> плавится с разложением по перитектической реакции  $L + \alpha \leftrightarrow \text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$  при 1196 К. Перитектическая точка имеет состав 42 мол. % In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,  $\gamma$ -фаза на-

Таблица 5. Результаты ДТА сплавов системы MnSe–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Состав, мол. % In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Термические эффекты, К
10	–
20	1195
30	1197; 1197–1440
33.3	1196; 1196–1390
35	1188–1196; 1196–1360
40	1188–1196; 1196–1285
45	1188
50	1195
55	1180–1193
60	1150–1190
70	462; 1148; 1148–1185
80	460; 1148; 1148–1176
90	463; 910; 1005; 1150
95	465; 910; 1005; 1148–1155
100	475; 920 ; 1023; 1163

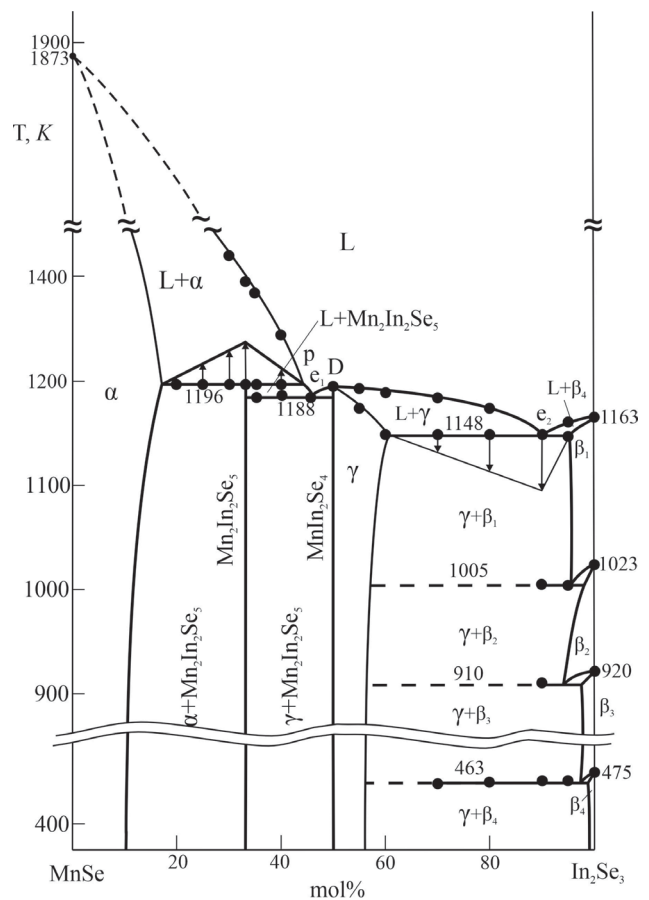
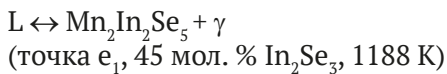


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы MnSe–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

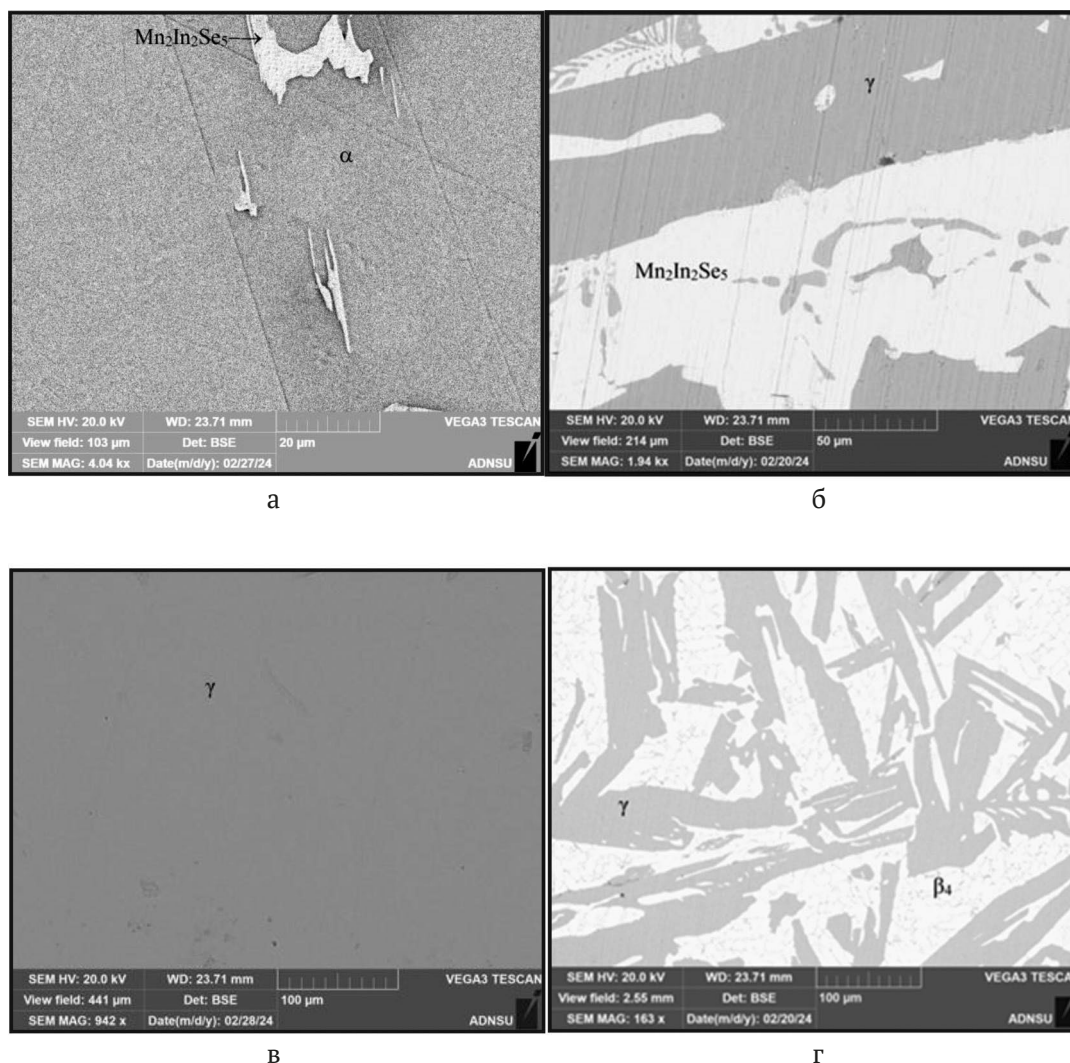
ходится в эвтектическом равновесии с соседними фазами:



Составы перитектической и эвтектических точек, а также области гомогенности фаз уточнены построением треугольника Таммана (рис. 5). Установлено, что область гомогенности  $\alpha$ -фазы при перитектической температуре составляет 15 мол. %, а при температуре эвтектики  $e_2$  области гомогенности  $\gamma$ - и  $\beta_1$ -фаз достигают 10 и 5 мол. % соответственно. С понижением температуры области гомогенности  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз несколько сужаются и по данным РФА (рис. 1), при комнатной температуре составляют ~10 и 5 мол. %.

Фазовые составы сплавов, в частности, области гомогенности фаз подтверждены результатами СЭМ (рис. 6). Как видно, СЭМ картины находятся в соответствии с фазовой диаграммой: сплав состава 55 мол. %  $In_2Se_3$ , также как и сплав стехиометрического состава  $MnIn_2Se_4$ , однофазный, а три остальных образца из различных двухфазных областей фазовой диаграммы двухфазны.

Полученная нами картина фазовых равновесий в системе  $MnSe-In_2Se_3$  значительно отличается от данных [51]. На представленной в [51] фазовой диаграмме нашло отражение только одно тройное соединение –  $MnIn_2Se_4$  с конгруэнтным плавлением при ~1200 К. Кроме того, по данным [51] растворимость на основе  $MnSe$  практически отсутствует, а области гомогенности на основе различных модификации  $In_2Se_3$  составляет от



**Рис. 6.** СЭМ картины некоторых отожженных сплавов системы  $MnSe-In_2Se_3$ : а) 15; б) 40; в) 55 и г) 70 мол. %  $In_2Se_3$



5 (низкотемпературная) до 25 мол. % (высокотемпературная). Существенно отличаются наши данные от [51] также по координатам эвтектических и эвтектоидных равновесий.

#### 4. Заключение

Таким образом, нами представлен новый уточнённый вариант фазовой диаграммы система  $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$ , на которой, в отличие от данных [51], помимо  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  образуется также тройное соединение состава  $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ , плавящееся с разложением по перитектической реакции при 1196 К. По нашим данным  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  плавится конгруэнтно при 1193 К и является фазой переменного состава, область гомогенности при комнатной температуре составляет ~5 мол. %. На основании данных РФА методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры и параметры решеток соединений  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ . Показано, что оба тройных соединения имеют слоистую структуру и кристаллизуется в пространственной группе  $R\bar{3}m$ .

#### Заявленный вклад авторов

Ф. М. Мамедов – концепция исследования, обсуждение результатов, написание статьи; С. З. Имамалиева – обработка полученных результатов и участие в написании статьи; Э. Н. Исмаилова – поиск литературы и участие в проведении экспериментов; И. Р. Амирасланов – проведение структурных исследований; Э. И. Ахмедов – участие в обработке полученных результатов и в написании статьи; М. Б. Бабанлы – научное руководство, редактирование текста.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

- Wyżga P., Veremchuk I., Bobnar M., Hennig C., Jasper A. L., Gumeniuk R. Ternary  $\text{MIn}_2\text{S}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) thiospinels – crystal structure and thermoelectric properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2020;646(14): 1091. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000014>
- Karthikeyan N., Aravindsamy G., Balamurugan P., Sivakumar K. Thermoelectric properties of layered type  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  chalcogenide compound. *Materials Research Innovations*. 2018;22(5): 278. <https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1314882>
- Hyun Jung K., Tiwari A. P., Hwang E., ... Hyoyoung L.  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  nanocrystals: a ternary metal chalcogenide material

for ambipolar field-effect transistors. *Advanced Science*. 2018;5(7): 1800068. <https://doi.org/10.1002/advs.201800068>

- Yang J., Zhou Z., Fang J., ... Wei Z. Magnetic and transport properties of a ferromagnetic layered semiconductor  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$ . *Applied Physics Letters*. 2019;115(22): 222101. <https://doi.org/10.1063/1.5126233>
- Myoung B. R., Lim J. T., Kim C. S. Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of  $\text{FeGa}_2\text{S}_4$  and  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ . *Journals of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;438: 121. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.056>
- Ranmohotti K. G. S., Djieutedjeu H., Lopez J., ... Poudeu P. F. P. Coexistence of high-T c ferromagnetism and n-type electrical conductivity in  $\text{FeBi}_2\text{Se}_4$ . *Journal of the American Chemical Society*. 2015;137(2): 691–698. <https://doi.org/10.1021/ja5084255>
- Guratinder K., Schmidt M., Walker H. C., ... Zaharko O. Magnetic correlations in the triangular antiferromagnet  $\text{FeGa}_2\text{S}_4$ . *Physical Review B*. 2021;104: 064412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.064412>
- Romero L., Pacheco J., Cadenas R. Calculation of the lattice energy and the energy gap of the magnetic semiconductor  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  using Hartree-Fock and density functional theory methods. *Revista Mexicana de Física*. 2016;62(6): 526–529. Режим доступа: [https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0035-001X2016000600526](https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2016000600526)
- Verchenko V. Yu., Kanibolotskiy A.V., Bogach A. V., Znamenkova K. O., Shevelkov A. V. Ferromagnetic correlations in the layered van der Waals sulfide  $\text{FeAl}_2\text{S}_4$ . *Dalton Transactions*. 2022;51(21): 8454–8460. <https://doi.org/10.1039/d2dt00671e>
- Hwang Y., Choi J., Ha Y., Cho S., Park H. Electronic and optical properties of layered chalcogenide  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ . *Current Applied Physics*. 2020;20(1): 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.005>
- Pauliukavets S. A., Bychek I. V., Patapovich M. P. Specific features of the growth, structure, and main physicochemical properties of  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4$  single crystals. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2018;9(2): 207–211. <https://doi.org/10.1134/S2075113318020223>
- Chernoukhov I. V., Bogach A. V., Cherednichenko K. A., Gashigullin R. A., Shevelkov A. V., Verchenko V. Yu.  $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$  and  $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$  van der Waals chalcogenides: a source of atomically thin nanomaterials. *Molecules*. 2024;29(9): 12. <https://doi.org/10.3390/molecules29092026>
- Verchenko Yu. V., Kanibolotskiy A.V., Chernoukhov I. V., ... Shevelkov A. V. Layered van der Waals chalcogenides  $\text{FeAl}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{MnAl}_2\text{S}_4$ , and  $\text{MnAl}_2\text{Se}_4$ : atomically thin triangular arrangement of transition-metal atoms. *Inorganic Chemistry*. 2023;62(19): 7557–7565. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00912>
- Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., ... Chulkov E. V. Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator. *Nature*. 2019;576: 416–422. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
- Estyunin D. A., Klimovskikh I. I., Shikin A. M., ... Chulkov E. V. Signatures of temperature driven antiferromagnetic transition in the electronic structure of topological insulator  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . *Materials*. 2020;8(2): 021105(1-7). <https://doi.org/10.1063/1.5142846>
- Jahangirli Z. A., Alizade E. H., Aliev Z. S., ... Chulkov E. V. Electronic structure and dielectric function of



Mn-Bi-Te layered compounds. *Journal of Vacuum Science and Technology B*. 2019;37(6): 062910. <https://doi.org/10.1116/1.5122702>

17. Garnica M., Otrokov M., Aguilar P. C., ... Miranda R. Native point defects and their implications for the Dirac point gap at  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  (0001). *npj Quantum Materials*. 2022;7(7): 1. <https://doi.org/10.1038/s41535-021-00414-6>

18. Yonghao Y., Xintong W., Hao L., ... Qi-Kun X. Electronic states and magnetic response of  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Nano Letters*. 2020;20: 3271–3277. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00031>

19. Zhou L., Tan Z., Yan D., Fang Z., Shi Y., Weng H. Topological phase transition in the layered magnetic compound  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$ : spin-orbit coupling and interlayer coupling dependence. *Physical Review B*. 2020;102: 085114(1–8). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.085114>

20. Zhu T., Bishop A. J., Zhou T. Synthesis, magnetic properties, and electronic structure of magnetic topological insulator  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$ . *Nano Leterst.* 2021;21(12): 5083–5090. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00141>

21. Swatek P., Wu Y., Wang L. L. Gapless Dirac surface states in the antiferromagnetic topological insulator  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2020;101(16): 161109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.161109>

22. Ovchinnikov D., Huang X., Lin Z., ... Xu X. Intertwined topological and magnetic orders in atomically thin chern insulator  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . *Nano Letters*. 2021;21(6): 2544. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c05117>

23. Liang H., Feng T., Tan S., ... Cao L. Two-dimensional (2D)  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  nanosheets with porous structure: a novel photocatalyst for water splitting without sacrificial agents. *Chemical Communications*. 2019;55: 15061. <https://doi.org/10.1039/C9CC08145C>

24. Chen W., He Z. C., Huang G. B., Wu C.-L., Chen W.-F., Liu X.-H. Direct Z-scheme 2D/2D  $\text{MnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  architectures with highly efficient photocatalytic activities towards treatment of pharmaceutical wastewater and hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*. 2019;359: 244. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.141>

25. Song Y., Guo Y., Qi S., ... Lou Y.  $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{MnIn}_2\text{S}_4$  heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen generation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;884: 161035. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161035>

26. Zhang B., Liu Y., Zhu H., Gu D., Zhou K., Hao J. Enhanced visible light photocatalytic performance of a novel  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  microsphere/ $\text{BiOBr}$  nanoplate heterojunction with a Z-scheme configuration. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30: 13438–13448. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22929-6>

27. Sharan A., Sajjad M., Singh D. J., Singh N. Two-dimensional ternary chalcogenides  $\text{FeX}_2\text{Y}_4$  (X = Ga, In; Y = S, Se, Te): Promising materials for sustainable energy. *Physical Review Materials*. 2022;6: 094005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.094005>

28. Muruganantham R., Chen J.-A., Yang C.-C. Spinel phase  $\text{MnIn}_2\text{S}_4$  enfolded with reduced graphene oxide as composite anode material for lithium-ion storage. *Materials Today Sustainability*. 2023;21: 100278. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100278>

29. Wu P., Huang Ch., Hsieh Ch., Liu W. Synthesis and characterization of  $\text{MnIn}_2\text{S}_4$ /single-walled carbon nanotube composites as an anode material for lithium-ion batteries. *Nanomaterials*. 2024;14(18): 716. <https://doi.org/10.3390/nano14080716>

30. Yan D., Li K., Yan Y., ... Yang H. Y. Cubic spinel  $\text{XIn}_2\text{S}_4$  (X = Fe, Co, Mn): a new type of anode material for superfast and ultrastable Na-ion storage. *Advanced Energy Materials*. 2021;11: 2102137. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102137>

31. Tarasov A. V., Makarova T. P., Estyunin D. A., ... Shikin A. M. Topological phase transitions driven by Sn doping in  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Bi}_2\text{Te}_4$ . *Symmetry*. 2023;15(2): 469. <https://doi.org/10.3390/sym15020469>

32. Djieutedjeu H., Lopez J. S., Lu R., ... Poudeu P. F. P. Charge disproportionation triggers bipolar doping in  $\text{FeSb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$  ferromagnetic semiconductors, enabling a temperature-induced lifshitz transition. *Journal of the American Chemical Society*. 2019;141(23): 9249. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01884>

33. Levy I., Forrester C., Ding X., Testelin C., Krusin-Elbaum L., Tamargo M. C. High Curie temperature ferromagnetic structures of  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{MnSb}_2\text{Te}_4)_x$  with  $x=0.7-0.8$ . *Scientific Reports*. 2023;13: 7381. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-34585-y>

34. Moroz N. A., Lopez J. S., Djieutedjeu H., ... Poudeu P. F. P. Indium preferential distribution enables electronic engineering of magnetism in  $\text{FeSb}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_4$  p-type high-Tc ferromagnetic semiconductors. *Chemistry of Materials*. 2016;28(23): 8570. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03293>

35. Levy I., Forrester C., Deng H., ... Tamargo M. C. Compositional control and optimization of molecular beam epitaxial growth of  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{MnSb}_2\text{Te}_4)_x$  magnetic topological insulators. *Crystal Growth and Design*. 2022;22(5): 3007. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01453>

36. Liu Y., Kang Ch., Stavitski E., Attenkofer K., Kotliar G., Petrovic C. Polaronic transport and thermoelectricity in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sb}_2\text{S}_4$  ( $x = 0, 0.1, \text{ and } 0.2$ ). *Physical Review B*. 2018;97(15): 155202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.155202>

37. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Alverdiyev I. J. Phase diagrams in the development of the argyrodite family compounds and solid solutions based on them. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45: 228–255 <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01088-w>

38. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Imamaliyeva S. Z., Tagiev D. B., Babanly D. M., Yusibov Yu. A. Thermodynamic properties of complex copper chalcogenides (review). *Chemical Problems*. 2024;3(22): 243–280. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2024-3-243-280>

39. Имамалиева С. З., Мехдиева И. Ф., Бабанлы Д. М., Зломанов В. П., Тагиев, Д. Б., Бабанлы М. Б. Твердофазные равновесия в системе  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}_3-\text{TlErTe}_2$  и термодинамические свойства соединений  $\text{Tl}_9\text{ErTe}_6$  и  $\text{TlErTe}_2$ . *Журнал неорганической химии*. 2020;65(11): 1550–1557. <https://doi.org/10.31857/s0044457x20110069>

40. Orujlu E. N., Aliev Z. S., Babanly M. B. The phase diagram of the  $\text{MnTe}-\text{SnTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ternary system and synthesis of the iso- and aliovalent cation-substituted solid solutions. *Calphad*. 2022;76: 102398. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2022.102398>

41. Aghazade A. I., Babanly D. M., Zeynalova G. S., Gasymov V. A., Imamaliyeva S. Z. Phase relations in the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  system and characterization of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2024;1: 76–88. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2024-76-88>
42. Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Se}$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 47–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10973>
43. Мамедов Ш. Г. Исследование квазитройной системы  $\text{FeS}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ag}_2\text{S}$  по разрезу  $\text{FeGa}_2\text{S}_4-\text{AgGaS}_2$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 232–237. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2835>
44. Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Джафаров Я. И., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. (2022). Фазовые равновесия в системе  $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 335–344. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9856>
45. Mammadov F. M., Amiraslanov I. R., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Phase relations in the  $\text{FeSe}-\text{FeGa}_2\text{Se}_4-\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  system: refinement of the crystal structures of  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  and  $\text{FeGaInSe}_4$ . *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2019;40(6): 787–796. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00768-2>
46. Mammadov F. M., Agayeva R. M., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. Revised phase diagram of the  $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2024. <https://doi.org/10.1134/S0036023623602611>
47. Мамедов Ф. М., Бабанлы Д. М., Амирасланов И. Р., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Физико-химический анализ системы  $\text{FeSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$ . *Журнал неорганической химии*. 2020;65(11): 1535–1543. <https://doi.org/10.31857/s0044457x20110124>
48. Mammadov F. M., Amiraslanov I. R., Aliyeva Y. R., Ragimov S. S., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Phase equilibria in the  $\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$  system, crystal structure and physical properties of  $\text{MnGaInTe}_4$ . *Acta Chimica Slovenica*. 2019;66: 466. <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.4988>
49. Мамедов Ф. М., Бабанлы Д. М., Амирасланов И. Р., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Система  $\text{FeS}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{In}_2\text{S}_3$ . *Журнал неорганической химии*. 2021;66(10): 1457–1468. <https://doi.org/10.31857/s0044457x21100093>
50. Мамедов Ф. М., Нифтиев Н. Н., Джафаров Я. И., Бабанлы Д. М., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Физико-химический анализ системы  $\text{MnTe}-\text{Ga}_2\text{Te}_3-\text{In}_2\text{Te}_3$  и электропроводность  $\text{MnGaInTe}_4$  на переменном токе. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(10): 1459–1470. <https://doi.org/10.31857/s0044457x22100142>
51. Бабаева П. К., Аллазов М. Р. *Исследования в области неорганической и физической химии*. Сборник трудов / З. Г. Зульфугаров (гл. ред.) и др. Ин-т неорган. и физ. химии АН АзССР. Баку: Элм, 1974. 318 с.
52. *Диаграммы состояния двойных металлических систем* / Под общ. ред. Н. Р. Лякишева. Москва: Машиностроение; 2001. Т.3. книга 1. с. 382.
53. Massalski T. V. *Binary alloy phase diagrams - second edition*. Ohio: ASM International Materials Park; 1990. 3875 p.
54. Hussain R. A., Hussain I. Manganese selenide: synthetic aspects and applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;842(25): 155800. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155800>
55. Hyunjung K., Vogelgesang R., Ramdas A. K., Peiris F. C., Bindley U., Furdyna J. K. MnSe: rocksalt versus zinc-blende structure. *Physical Review B*. 1998;58(11): 6700–6703. <https://doi.org/10.1103/physrevb.58.6700>
56. Jiping Ye J. Y., Sigeo Soeda S. S., Yoshio Nakamura Y. N., Osamu Nittono O. N. Crystal structures and phase transformation in  $\text{In}_2\text{Se}_3$  compound semiconductor. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1998; 37(8R): 4264. <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.4264>
57. Emsley J. *The elements*. Oxford University Press; 1998. 300 p.
58. Range K.-J., Klement U., Döll G. Notizen: The crystal structure of  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$ , a ternary layered semiconductor. *Zeitschrift Für Naturforschung B*. 1991;46(8): 1122. <https://doi.org/10.1515/znb-1991-0825>
59. Range K.-J., Klemnt U., Döll G. Dimanganese diindium pentaselenide,  $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ . *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. 1992;48(2): 355. <https://doi.org/10.1107/S0108270191008521>
60. Dotzel P., Schäfer H., Schön G. Zur Darstellung und Strukturchemie Ternärer Selenide des Magnesiums mit Indium und Aluminium. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1976;426: 260–268. <https://doi.org/10.1002/zaac.19764260305>

## Информация об авторах

Мамедов Фаик Мамедага, PhD по химии, доцент, вед. н. с., Институт катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-3317-7438>  
faikmammadov@mail.ru

Имамалиева Самира Закир, д. х. н., доцент, гл. н. с., Институт катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-8193-2122>  
samira9597a@gmail.com

Исмаилова Эльнара Надир, аспирант, н. с., Институт катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-1327-1753>  
ismayilova818@mail.ru

Амирасланов Имамеддин Раджабали, д. ф. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт физики (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-7975-614X>  
iamiraslan@gmail.com

Ахмедов Эльдар Иса, д. х. н., профессор, кафедра физической химии, Бакинский государственный университет (Баку, Азербайджан).

eldar\_akhmedov@mail.ru

Бабанлы Магомед Баба, д. х. н., профессор, член-корреспондент, заместитель директора по научной работе, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>  
babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 05.09.2024; одобрена после рецензирования 18.09.2024; принята к публикации 15.10.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.