

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.66'24

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3438>

Термодинамическое исследование теллуридов марганца методом электродвижущих сил

Э. Н. Оруджлу^{1✉}, З. С. Алиев², Я. И. Джафаров³, Э. И. Ахмедов³, М. Б. Бабанлы^{1,3}

¹Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

²Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
пр. Азадлыг, 6/21, Баку AZ-1010, Азербайджан

³Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, Баку AZ1148 Азербайджан

Аннотация

Термодинамические свойства теллуридов марганца изучены методом электродвижущих сил (ЭДС) с жидким электролитом в интервале температур от 300–450 К. Измерения ЭДС проводились на равновесных образцах из двухфазных областей – $MnTe_2+Te$ и $MnTe+MnTe_2$ системы $Mn-Te$. Фазовые составы всех образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Из данных измерений ЭДС рассчитаны парциальные молярные функции марганца в сплавах, а также стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений $MnTe$ и $MnTe_2$. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными.

Ключевые слова: метод электродвижущих сил, термодинамические свойства, теллуриды марганца, $MnTe$, $MnTe_2$, парциальные молярные функции

Благодарности: работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания) и при частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-GAT-5-2020-3(37)-12/02/4-M-02.

Для цитирования: Оруджлу Э. Н., Алиев З. С., Джафаров Я. И., Ахмедов Э. И., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование теллуридов марганца методом электродвижущих сил. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 273–281. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3438>

For citation: Orujlu E. N., Aliev Z. S., Jafarov Y. I., Ahmadov E. I., Babanly M. B. Thermodynamic study of manganese tellurides by the electromotive force method. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 273–281. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3438>

✉ Эльнур Н. Оруджлу, e-mail: elnur.oruclu@yahoo.com

© Э. Н. Оруджлу, З. С. Алиев, Я. И. Джафаров, Э. И. Ахмедов, М. Б. Бабанлы, 2021



1. Введение

Халькогениды переходных металлов из-за их необычных физических и химических свойств считаются многообещающими кандидатами для спинтроники, оптоэлектроники, накопителей энергии [1–4]. Среди них теллуриды марганца являются особенно интересными материалами, обеспечивающими уникальную связь между полупроводимостью и магнетизмом [5–7]. Недавние исследования показали, что тройные слоистые фазы на основе теллурида марганца могут сочетать одновременно два, казалось бы, несовместимых свойства - топологический изолятор и магнетизм [8–12]. Первый антиферромагнитный топологический изолятор [14] – MnBi_2Te_4 состоит из повторения сепаратных блоков, в которых магнитные слои MnTe периодически вставляются в пятислойники Bi_2Te_3 [15].

Знание фазовых равновесий и надежные термодинамические данные соответствующих систем имеют решающее значение для синтеза новых сложных фаз и разработки современных методов приготовления материалов [16, 17].

Фазовые равновесия в бинарной системе Mn-Te были исследованы в ряде работ [18–20]. По данным этих работ, в системе существуют два бинарных соединения – MnTe и MnTe_2 , образующиеся в результате перитектических реакций при 1424 и 1008 К, соответственно. MnTe является полупроводником p -типа и имеет кристаллическую структуру типа «NiAs», а MnTe_2 – типа пирита при низких температурах. MnTe претерпевает несколько фазовых превращений из низкотемпературной гексагональной в высокотемпературную кубическую фазу [20].

Анализ литературных данных показывает, что первые исследования термодинамических свойств теллуридов марганца, начатые в конце 19 века, и данные, полученные как экспериментальными (калориметрия, измерение давления пара, метод ЭДС), так и расчетными методами, собраны в современных справочниках и электронных базах данных [21–31]. Следует отметить, что все предыдущие исследования, в том числе проведенные методом ЭДС выполнялись в высокотемпературных диапазонах. Анализ этих работ показывает, что значения стандартных интегральных термодинамических функций, рассчитанные из высокотемпературных измерений заметно отличаются друг от друга. Поэтому, для получения более надежного комплекса стандартных термодинамических функций целесообразно использовать экспериментальные

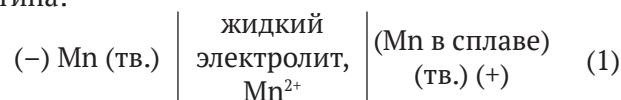
данные, полученные при условиях максимально близких к стандартным.

Учитывая вышеизложенное, целью данной работы явилось термодинамическое исследование системы Mn-Te методом ЭДС с жидким электролитом в интервале температур от 300 до 450 К.

2. Экспериментальная часть

Для изучения термодинамических свойств системы марганец-теллур были синтезированы несколько сплавов с составами 52, 60, 70 и 80 ат. % Te . Синтез проводили сплавлением элементарных компонентов высокой чистоты (чистота 99.9999 %, Alfa Aesar и Sigma-Aldrich) в вакуумированных до остаточного давления 10^{-2} Па кварцевых трубках при 1300 К в течение 5 ч. Для предотвращения реакции марганца с кварцем синтез проводили в тиглях из стеклоуглерода. Образцы подвергались отжигу при 600 К в течение 240 ч для достижения равновесного состояния. Фазовые составы сплавов контролировали методами дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). ДТА отожженных сплавов проводили на установке LINSEIS HDSC PT1600 со скоростью нагрева 10 град/мин. Погрешность измерения температуры была не более ± 2 К. Порошковые дифрактограммы снимали при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D2 PHASER с использованием CuK_α излучения в интервале углов $2\theta = 5-75^\circ$.

Были собраны концентрационные цепи типа:



ЭДС которой измеряли в интервале температур 300–450 К.

В качестве электролита использовали глицириновый раствор KCl с добавкой 0.1 % MnCl_2 . Глицериновые электролиты успешно используются для низкотемпературного термодинамического исследования халькогенидных систем [32, 33]. Чтобы избежать попадания влаги и кислорода в электролит, глицерин тщательно сушили и дегазировали в вакууме при ~ 450 К и использовали безводные, химически чистые соли KCl и MnCl_2 .

В цепях типа (1) в качестве отрицательного электрода использовался металлический марганец, а в качестве положительного - отожженные сплавы системы Mn-Te вышеуказанных составов. Фазовый состав сплавов и их соответст-

вие фазовой диаграмме подтверждено методом РФА. В качестве примера на рис. 1 приведены порошковые дифрактограммы двух сплавов из этих областей. Оба электрода были изготовлены прессованием куска марганца и порошковых сплавов системы Mn-Te на молибденовую проволоку в виде таблеток массой 0.5 г.

Электрохимическая ячейка имела конструкцию, описанную в [32, 33], что позволяет одновременно измерять ЭДС нескольких электродов относительно одного электрода сравнения. Измерения ЭДС проводились с помощью мультиметра Keithley 2100 6 1/2 Digit. Первые значения равновесия ЭДС регистрировались после выдержки ячейки при ~360 К в течение 20–40 ч. Следующие значения получали через каждые 3–4 часа после установления необходимой температуры. Считалось, что равновесными являются значения ЭДС, которые при неоднократных измере-

ниях при данной температуре отличаются не более, чем на 0.5 мВ.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты измерения ЭДС концентрационных цепей типа (1) подтвердили наличие двухфазных областей: MnTe + MnTe₂ и MnTe₂ + Te в системе Mn-Te. Изотермы ЭДС при 400 К показывают, что значения ЭДС в каждой из указанных двухфазных областей остаются постоянными и резко меняются на их границе (рис. 2).

Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для двухфазных сплавов приведены на рис. 3. Как видно, значения ЭДС линейно растут с ростом температуры. Линейная зависимость ЭДС от температуры позволила обработать результаты ЭДС методом наименьших квадратов с помощью компьютерного программного обеспечения. Экспериментально полученные данные для температуры (T_p), ЭДС (E) и данные, связанные с этапами расчета для фазовых областей MnTe + MnTe₂ и MnTe₂ + Te системы Mn-Te, приведены в табл. 1 и 2.

Использовалась методика обработки результатов измерений ЭДС, описанная в [34, 35]. Полученные линейные уравнения типа (2) приведены в табл. 3, рекомендованной в литературе форме:

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

Здесь n – число пар экспериментальных значений E и T ; S_E и S_b – дисперсии отдельных измерений ЭДС и константы b ; \bar{T} – средняя температура; t – критерий Стьюдента. Учитывая, что число экспериментальных точек $n = 30$, а доверительный уровень равен 95 %, критерий Стьюдента $t \leq 2$. Из полученных уравнений типа (2) с использованием термодинамических выражений:

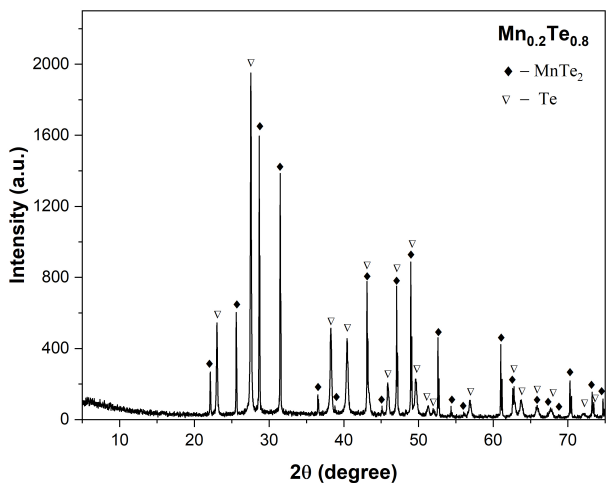
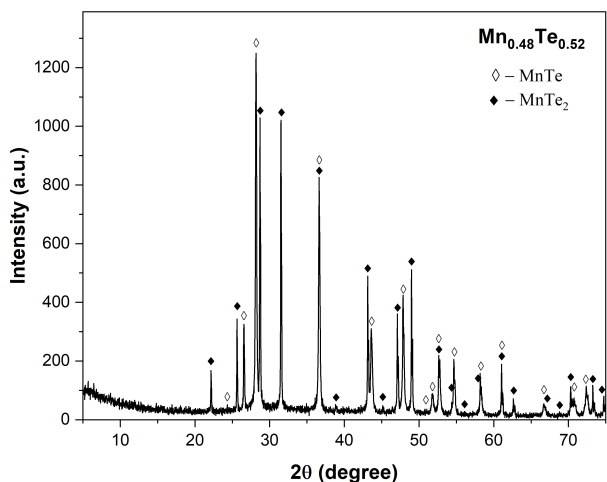


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы сплавов из двухфазных областей системы Mn-Te

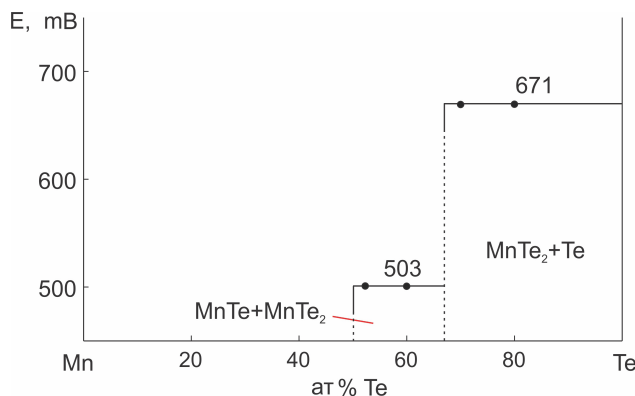


Рис. 2. Зависимость ЭДС цепей типа (1) от состава при 400 К

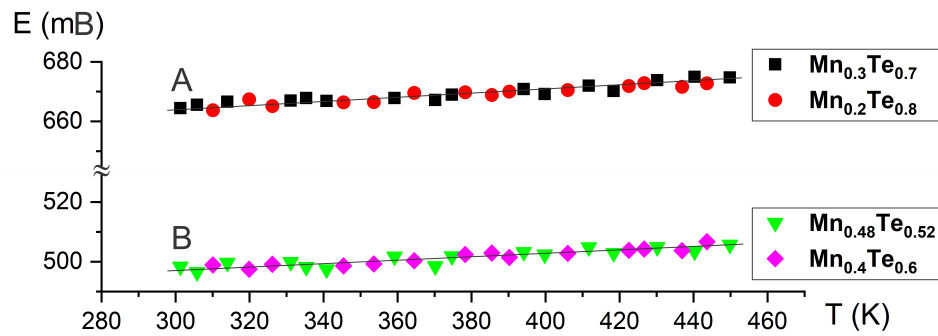


Рис. 3. Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей (1) для фазовых областей $MnTe_2 + Te$ (A) и $MnTe + MnTe_2$ (B) системы Mn–Te

Таблица 1. Экспериментальные значения температуры (T_i) и ЭДС (E_i) и данные, связанные с расчетами для фазовой области $MnTe_2+Te$ системы Mn–Te

T_i, K	E_i, mV	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	\bar{E}	$E_i - \bar{E}$	$(E_i - \bar{E})^2$
301.3	664.41	-74.90	-49766.52	5610.51	664.53	-0.12	0.01
305.8	665.53	-70.40	-46855.53	4956.63	664.80	0.73	0.53
310.1	663.72	-66.10	-43874.10	4369.65	665.07	-1.35	1.82
314	666.54	-62.20	-41461.01	3869.25	665.31	1.23	1.52
319.9	667.36	-56.30	-37574.59	3170.07	665.67	1.69	2.86
326.2	665.13	-50.00	-33258.72	2500.33	666.06	-0.93	0.86
331.1	666.91	-45.10	-30079.86	2034.31	666.36	0.55	0.31
335.3	667.81	-40.90	-27315.66	1673.08	666.62	1.19	1.43
340.8	666.82	-35.40	-23607.65	1253.40	666.95	-0.13	0.02
345.4	666.35	-30.80	-20525.80	948.85	667.24	-0.89	0.79
353.6	666.46	-22.60	-15064.22	510.91	667.74	-1.28	1.64
359.2	667.82	-17.00	-11355.17	289.11	668.08	-0.26	0.07
364.5	669.54	-11.70	-7835.85	136.97	668.41	1.13	1.28
370.2	667.13	-6.00	-4005.00	36.04	668.76	-1.63	2.66
374.7	668.91	-1.50	-1005.59	2.26	669.04	-0.13	0.02
378.3	669.74	2.10	1404.22	4.40	669.26	0.48	0.23
385.5	668.82	9.30	6217.80	86.43	669.70	-0.88	0.77
390.2	669.92	14.00	9376.65	195.91	669.99	-0.07	0.00
394.1	670.82	17.90	12005.44	320.29	670.23	0.59	0.35
399.8	669.16	23.60	15789.95	556.80	670.58	-1.42	2.01
406	670.51	29.80	19978.96	887.84	670.96	-0.45	0.20
411.7	671.92	35.50	23850.92	1260.01	671.31	0.61	0.37
418.4	670.14	42.20	28277.67	1780.56	671.72	-1.58	2.50
422.5	671.81	46.30	31102.56	2143.38	671.97	-0.16	0.03
426.7	672.82	50.50	33975.17	2549.91	672.23	0.59	0.35
430.2	673.83	54.00	36384.57	2915.64	672.45	1.38	1.91
436.9	671.54	60.70	40760.24	3684.09	672.86	-1.32	1.74
440.3	674.92	64.10	43260.12	4108.38	673.07	1.85	3.43
443.6	672.73	67.40	45339.76	4542.31	673.27	-0.54	0.29
449.8	674.75	73.60	49659.35	5416.47	673.65	1.10	1.21
$\bar{T} = 376.2$	$\bar{E} = 669.129$		$\sum = 3798.11$	$\sum = 61813.79$			$\sum = 31.2$

Таблица 2. Экспериментальные значения температуры (T_i) и ЭДС (E_i) и данные, связанные с расчетами для фазовой области MnTe + MnTe₂ системы Mn–Te

T_i , К	E_i , mV	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	\bar{E}	$E_i - \bar{E}$	$(E_i - \bar{E})^2$
301.3	498.36	-74.90	-37328.83	5610.51	497.29	1.07	1.14
305.8	496.52	-70.40	-34956.66	4956.63	497.54	-1.02	1.04
310.1	498.91	-66.10	-32979.61	4369.65	497.77	1.14	1.29
314	499.62	-62.20	-31078.03	3869.25	497.99	1.63	2.67
319.9	497.45	-56.30	-28008.09	3170.07	498.31	-0.86	0.74
326.2	499.16	-50.00	-24959.66	2500.33	498.65	0.51	0.26
331.1	499.91	-45.10	-22547.61	2034.31	498.92	0.99	0.98
335.3	498.23	-40.90	-20379.27	1673.08	499.15	-0.92	0.84
340.8	497.42	-35.40	-17610.33	1253.40	499.45	-2.03	4.11
345.4	498.61	-30.80	-15358.85	948.85	499.70	-1.09	1.19
353.6	499.24	-22.60	-11284.49	510.91	500.15	-0.91	0.82
359.2	501.72	-17.00	-8530.91	289.11	500.45	1.27	1.61
364.5	500.33	-11.70	-5855.53	136.97	500.74	-0.41	0.17
370.2	498.52	-6.00	-2992.78	36.04	501.05	-2.53	6.41
374.7	501.81	-1.50	-754.39	2.26	501.30	0.51	0.26
378.3	502.44	2.10	1053.45	4.40	501.49	0.95	0.90
385.5	502.91	9.30	4675.39	86.43	501.89	1.02	1.05
390.2	501.43	14.00	7018.35	195.91	502.14	-0.71	0.51
394.1	503.22	17.90	9005.96	320.29	502.35	0.87	0.75
399.8	502.43	23.60	11855.67	556.80	502.67	-0.24	0.06
406	502.81	29.80	14982.06	887.84	503.00	-0.19	0.04
411.7	504.82	35.50	17919.43	1260.01	503.31	1.51	2.27
418.4	502.91	42.20	21221.13	1780.56	503.68	-0.77	0.59
422.5	503.83	46.30	23325.65	2143.38	503.90	-0.07	0.01
426.7	504.24	50.50	25462.44	2549.91	504.13	0.11	0.01
430.2	504.91	54.00	27263.46	2915.64	504.32	0.59	0.34
436.9	503.73	60.70	30574.73	3684.09	504.69	-0.96	0.92
440.3	503.44	64.10	32268.83	4108.38	504.87	-1.43	2.06
443.6	506.72	67.40	34151.24	4542.31	505.05	1.67	2.77
449.8	505.71	73.60	37218.57	5416.47	505.39	0.32	0.10
$\bar{T} = 376.2$	$\bar{E} = 501.38$		$\sum = 3371.31$	$\sum = 61813.79$			$\sum = 35.89$

Таблица 3. Температурные зависимости ЭДС для электрохимической цепи типа (1) для сплавов Mn–Te в интервале температур 300–450 К

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

$$\Delta \bar{G}_{\text{Mn}} = -zFE \quad (3)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Mn}} = -z \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -zFa \quad (4)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Mn}} = -zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = zFb \quad (5)$$

рассчитаны парциальные молярные функции марганца в сплавах при 298 К. Результаты представлены в табл. 4.

Согласно фазовой диаграмме системы Mn–Te, значения парциальных молярных функций можно рассматривать как термодинамические функции следующих потенциалобразующих реакций (состояние веществ – кристаллическое) [34, 35]:



Согласно уравнениям реакции (6) и (7), стандартные термодинамические функции образования соединений MnTe и MnTe₂ можно рассчитать с использованием следующих выражений:

$$\Delta_f Z_{\text{MnTe}_2}^\circ = \Delta \bar{Z}_{\text{Mn}} \quad (8)$$

$$\Delta_f Z_{\text{MnTe}}^\circ = 0.5 \Delta \bar{Z}_{\text{Mn}} + 0.5 \Delta_f Z_{\text{MnTe}_2}^\circ \quad (9)$$

где $\Delta Z = \Delta G$ или ΔH . Стандартная энтропия вычислена по соотношениям:

$$S_{\text{MnTe}_2}^\circ = \Delta \bar{S}_{\text{Mn}} + S_{\text{Mn}}^\circ + 2S_{\text{Te}}^\circ \quad (10)$$

$$S_{\text{MnTe}}^\circ = 0.5 \Delta \bar{S}_{\text{Mn}} + 0.5 S_{\text{Mn}}^\circ + 0.5 S_{\text{MnTe}_2}^\circ \quad (11)$$

При расчетах использовали значения стандартных энтропий марганца (32.01 ± 0.13 Дж/(моль·К)) и теллура (49.50 ± 0.21 Дж/(моль·К)), взятые из [25]. Погрешности находили методом накопления ошибок. Литературные данные и полученные в настоящей работе результаты приведены в табл. 5 и 6.

Как видно из табл. 4 и 5, значения стандартных свободных энергий Гиббса образования соединений MnTe и MnTe₂, полученные нами путем измерения ЭДС в стандартных условиях, определены с высокой точностью. Наши результаты хорошо согласуются с результатами, полученными из высокотемпературных измерений ЭДС (580–823 К) [21, 22] и комбинацией методов ЭДС и ДСК [21]. Эти данные также хорошо согласуются со значениями $\Delta_f G^\circ$ обоих соединений, приведенных в базах данных [23–26].

Сравнение наших результатов для $\Delta_f H^\circ$ с имеющимися литературными данными показывает, что результаты, рассчитанные для соединения MnTe, хорошо согласуются, за исключением старых калориметрических данных Фабре [29]. Для соединения MnTe₂ наши результаты очень близки к данным, полученным комбинацией методов ЭДС и ДСК [21] и значениями, рекомендованными в базах данных [23–26]. В то же время значения энтальпии образования, рассчитанные из высокотемпературных измерений ЭДС, существенно отличаются друг от друга и от наших результатов. Эти расхождения особенно ярко отражаются в значениях $\Delta_f S^\circ$, полученных в [21, 22, 27].

Таблица 4. Относительные парциальные термодинамические функции марганца в сплавах системы Mn–Te (298 К)

Фазовая область	$-\Delta \bar{G}_{\text{Mn}}$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Mn}}$	$-\Delta \bar{S}_{\text{Mn}}$, Дж/(моль·К)
	кДж/моль		
MnTe,+Te	128.20±0.07	124.67±0.30	11.86±0.79
MnTe+MnTe ₂	95.95±0.08	92.79±0.32	10.54±0.85

Таблица 5. Стандартные интегральные термодинамические функции MnTe₂

$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f S^\circ$	S°	Литература, методы
кДж/моль		Дж/(моль·К)		
128.2±0.1	124.7±0.3	11.9±0.8	142.9±1.4	Данная работа, ЭДС, 300–450 К
127.6±0.6	131.2±1.2	-12.1±4.2		
127.5±0.6	125.4±1.8	7.8±5.1		[21], ЭДС с ДСК, 298–723 К
124.3±1.0	119.4±1.8	16.5±3.3		[22], ЭДС, 723–823 К
129.7	125.5±4.2		145	[23,24], рекомендуемые
127.6	123.4±3.5		145.0±0.4	[25,26], рекомендуемые
	120.5	10.7		[27], моделирование
			145.0	[28], ДСК

Таблица 6. Стандартные интегральные термодинамические функции MnTe

$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f S^\circ$	S°	Литература, методы
кДж/моль		Дж/(моль·К)		
112.1±0.1	108.7±0.3	11.3±0.8	92.8±1.2	Данняя работа, ЭДС, 300-450 К
112.3±0.2	107.9±1.2	14.7±3.2		[21], ЭДС, 583-750 К
111.2±0.4	106.6±1.4	16.0±3.4		[21], ЭДС с ДСК, 298-750 К
112.5±0.8	107.1±1.4	18.2±3.6		[22], ЭДС, 723-823 К
	94.2			[29], калориметрия
	111.3±5.4			[30], калориметрия
	109.6±8.0			[31], измерения давления паров
112.1	108.4±2.9		94.0±1.7	[25], рекомендуемые
112.0	108.4		93.7	[23,24], рекомендуемые
	109.2±3.8		93.7±1.7	[26], рекомендуемые
	107.0	15.1		[27], моделирование

Наконец, отметим также, что наши результаты по стандартным энтропиям обоих соединений хорошо согласуются с литературными данными.

4. Заключение

В настоящей работе представлены результаты термодинамического исследования системы Mn-Te методом ЭДС с глицириновым электролитом в интервале температур от 300 до 450 К. Из результатов измерений ЭДС вычислены парциальные молярные функции марганца в двухфазных областях MnTe+MnTe₂ и MnTe₂+Te при 298 К, а также стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений MnTe и MnTe₂. Представленные нами комплексы взаимосогласованных значений термодинамических функций являются первыми экспериментальными данными, которые получены из измерений ЭДС в стандартных условиях. Они дополняют и уточняют ранее полученные термодинамические данные для теллуридов марганца.

Заявленный вклад авторов

Оруджлу Э. Н. – проведение экспериментов, обработка данных, написание текста, итоговые выводы. Алиев З. С. – проведение РФА, обсуждения результатов. Джафаров Я. И. – интерпретация полученных результатов. Ахмедов Э. И. – написание обзора и редактирование текста. Бабанлы М. Б. – научное руководство исследованием, концепция исследования, развитие методологии.

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

Список литературы

1. Kau A. B., Two-dimensional layered materials: structure, properties, and prospects for device applications. *Journal of Materials Research*. 2014;29(3): 348–361. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.6>
2. Tedstone A. A., Lewis D. J., O'Brien P., Synthesis, properties, and applications of transition metal-doped layered transition metal dichalcogenides. *Chemistry of Materials*. 2016;28: 1965–1974. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00430>
3. Ali Z., Zhang T., Asif M., Zhao L., Hou Y., Transition metal chalcogenide anodes for sodium storage. *Materials Today*. 2020;35: 131-167. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.11.008>
4. Shang C., Fu L., Zhou S., Zhao J. Atomic Wires of transition metal chalcogenides: A family of 1D materials for flexible electronics and spintronics. *Journal of the American Chemical Society AU*. 2021;1(2): 147–155. <https://doi.org/10.1021/jacsau.0c00049>
5. Xu Y., Li W., Wang C., Chen Z., Wu Y., Zhang X., Li J., Lin S., Chen Y., Pei Y. MnTe₂ as a novel promising thermoelectric material, *Journal of Materiomics*. 2018;4(3): 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.04.001>
6. Sreeram P. R., Ganesan V., Thomas S., Anantharaman M. R. Enhanced thermoelectric performance of nanostructured manganese telluride via antimony doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;836: 155374. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155374>
7. Basit A., Yang J., Jiang Q., Zhou Z., Xin J., Li X., Li S. Effect of Sn doping on thermoelectric properties of p-type manganese telluride. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;777: 968–973. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.066>

8. Mong R. S. K., Moore J. E., Magnetic and topological order united in a crystal. *Nature*. 2019;576: 390–392. <https://doi.org/10.1038/d41586-019-03831-7>
9. Tokura Y., Yasuda K., Tsukazaki A. Magnetic topological insulators. *Nature Reviews Physics*. 2019;1: 126–143. <https://doi.org/10.1038/s42254-018-0011-5>
10. Wu J., Liu F., Sasase M., Ienaga K., Obata Y., Yukawa R., Horiba K. Natural van der Waals heterostructural single crystals with both magnetic and topological properties. *Science Advances*. 2019;5(11): eaax9989. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax9989>
11. Estyunin D. A., Klimovskikh I. I., Shikin A. M., Schvier E. F., Otrokov M. M., Kimura A., Kumar S., Filnov S. O., Aliev Z. S., Babanly M. B., Chulkov E. V. Signatures of temperature driven antiferromagnetic transition in the electronic structure of topological insulator MnBi_2Te_4 . *APL Materials*. 2020;8: 021105(1-7). <https://doi.org/10.1063/1.5142846>
12. Klimovskikh I. I., Otrokov M. M., Estyunin D., Ereemeev S. V., Filnov S. O., Koroleva A., Shevchenko E., Voroshnin V., Rybkin A. G., Rusinov I. P., Blanco-Rey M., Hoffmann M., Aliev Z. S., Babanly M. B., Amiraslanov I. R., Abdullayev N. A., Zverev V. N., Kimura A., Tereshchenko O. E., Kokh K. A., Petaccia L., Santo G. D., Ernst A., Echenique P. M., Mamedov N. T., Shikin A. M., Chulkov E. V. Tunable 3D/2D magnetism in the $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ topological insulators family. *npj Quantum Materials*. 2020;5(1): 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
13. Shikin A. M., Estyunin D. A., Klimovskikh I. I., Filnov S. O., Schvier E. F., Kumar S., Miyamoto K., Okuda T., Kimura A., Kuroda K., Yaji K., Shin S., Takeda Y., Saitoh Y., Aliev Z. S., Mamedov N. T., Amiraslanov I. R., Babanly M. B., Otrokov M. M., Ereemeev S. V., Chulkov E. V. Dirac gap modulation and surface magnetic interaction in axion antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Scientific Reports*. 2020;10: 13226. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70089-9>
14. Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., Estyunin D., Zeugner A., Aliev Z. S., Gaß S., Wolter A. U. B., Koroleva A. V., Shikin A. M., Blanco-Rey M., Hoffmann M., Rusinov I. P., Vyazovskaya A. Y., Ereemeev S. V., Koroteev Y. M., Kuznetsov V. M., Freyse F., Sánchez-Barriga J., Amiraslanov I. R., Babanly M. B., Mamedov N. T., Abdullayev N. A., Zverev V. N., Alfonsov A., Kataev V., Büchner B., Schvier E. F., Kumar S., Kimura A., Petaccia L., Di Santo G., Vidal R. C., Schatz S., Kißner K., Ünzelmann M., Min C. H., Moser S., Peixoto T. R. F., Reinert F., Ernst A., Echenique P. M., Isaeva A., 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>
15. Aliev Z. S., Amiraslanov I. R., Nasonova D. I., Shevelkov A. V., Abdullayev N. A., Jahangirli Z. A., Orujlu E. N., Otrokov M. M., Mamedov N. T., Babanly M. B., Chulkov E. V. Novel ternary layered manganese bismuth tellurides of the $\text{MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ system: Synthesis and crystal structure. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;789: 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.030>
16. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevelkov A. V., Amiraslanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62: 1703–1729. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
17. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Tagiev D. B., Yusibov Y. A. Some issues of complex studies of phase equilibria and thermodynamic properties in ternary chalcogenide systems involving Emf measurements (Review). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64: 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
18. Абрикосов Н. Х., Дюльдина К. А., Жданова В. В. Исследование системы Mn-Te. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1967;4(11): 1878–1884.
19. Ванярхо В. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. Физико-химическое изучение теллурида марганца. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1969;6: 1257–1259.
20. Schlesinger M. E. The Mn-Te (manganese-tellurium) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1998;19(6): 591–596. <https://doi.org/10.1361/105497198770341806>
21. Vassilie V., Bykov M., Gambino M., Bros J. P. Thermodynamic investigation of the manganese-tellurium system. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. 1993;90(2): 463–476. <https://doi.org/10.1051/jcp/1993900463>
22. Лукаченко Г., Полоцкая Р. И., Дюльдина К. А., Абрикосов Н. Х. Термодинамические свойства соединений марганец-теллур. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1971;7(5): 860–861.
23. Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*, Third Edition, VCH, 2008. 1936 p.
24. Mills K. C. *Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides*, London, Butterworths; 1974. 845 p.
25. Iorish V. S., Yungman V. S. *Database of thermal constants of substances*. 2006. Available at: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
26. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spencer P. J. *Materials Thermochemistry*, Oxford: Pergamon Press Ltd; 1993. 363 p.
27. Chevalier P. Y., Fischer E., Marbeuf A. A thermodynamic evaluation of the Mn-Te binary

system. *Thermochimica Acta*. 1993;223: 51–63. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80119-U](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80119-U)

28. Westrum E. F., Gronvold F., Manganese disulfide (hauerite) and manganese ditelluride. Thermal properties from 5 to 350°K and antiferromagnetic transitions. *The Journal of Chemical Physics*. 1970;52: 3820–3826. <https://doi.org/10.1063/1.1673563>

29. Fabre C. Thermal studies on the selenides. *Annales de chimie et de physique*. 1887;10: 472–550. (in French)

30. Морозова М. П., Столярова Т. А. Энтальпия образования селенидов и теллуридов марганца. *Вестник Ленинградского университета. Серия: физика и химия*. 1964;19 (16): 150–153.

31. Wiedemeier H., Sadeek H. Knudsen measurements of the sublimation of manganese (II) telluride. *High Temperature Science*. 1970;2: 252–258.

32. Imamaliyeva S. Z., Musayeva S. S., Babanly D. M., Jafarov Y. I., Tagiyev D. B., Babanly M. B. Determination of the thermodynamic functions of bismuth chalcogenides by EMF method with morpholinium formate as electrolyte. *Thermochimica Acta*. 2019;679: 178319(1–7). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>

33. Mashadiyeva L. F., Mansimova S. G., Babanly K. N., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Thermodynamic properties of solid solutions in the PbSe–AgSbSe₂ system. *Russian Chemical Bulletin*. 2020;69: 660–664. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2814-7>

34. Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценко И. Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических

систем. М.: Академкнига; 2003. 334 p. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=19603291>

35. Бабанлы М. Б., Юсиров Ю. А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: БГУ; 2011. 306 p.

Информация об авторах

Оруджлу Эльнур Н., докторант, м. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: elnur.oruclu@yahoo.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8955-7910>.

Алиев Зия С., PhD по химии, доцент, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан; e-mail: ziyasaliev@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5724-4637>.

Джафаров Ясин И., д. х. н., доцент, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан; e-mail: yasinfarafov@hotmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6597-2252>

Ахмедов Эльдар И., д. х. н., профессор, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан; e-mail: eldar_akhmedov@mail.ru.

Бабанлы Магомед Б., д. х. н., профессор, член-корр. НАН Азербайджана, заместитель директора по научной работе, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан; e-mail: babanlymb@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>.

Поступила в редакцию 17.02.2021; одобрена после рецензирования 12.03.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.