

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{--FeIn}_2\text{Se}_4$ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА FeGaInSe_4

© 2018 Ф. М. Мамедов¹, С. З. Имамалиева¹, И. Р. Амирасланов², М. Б. Бабанлы¹

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

²Институт Физики, НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, AZ-1143 Баку, Азербайджан
e-mail: faikmatadov@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2018

Аннотация. Методами дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) изучены фазовые равновесия в системе $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{--FeIn}_2\text{Se}_4$. Установлено, что она квазибинарна и характеризуется образованием широких областей твердых растворов со стороны исходных соединений FeGa_2Se_4 (α -фаза) и FeIn_2Se_4 (β -фаза). β -фаза состава FeGaInSe_4 плавится конгруэнтно при 1222 К и кристаллизуется в тригональной сингонии (Пр. гр. $R3m$) с параметрами решетки: $a = 0.39290(1)$ нм, $c = 3.8542(6)$ нм. С использованием порошковых дифракционных данных методом Ритвельда определена заселенность кристаллографических позиций в FeGaInSe_4 и показано, что она качественно отличается от таковой для FeIn_2Se_4 .

Ключевые слова: система $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{--FeIn}_2\text{Se}_4$, фазовая диаграмма, твердые растворы, кристаллическая структура FeGaInSe_4 , метод Ритвельда.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/633>

ВВЕДЕНИЕ

Открытие графена [1] и топологических изоляторов [2, 3] в начале нынешнего столетия привело к резкому повышению интереса к слоистым халькогенидным фазам. Многочисленные исследования показали, что соединения Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 со структурой тетрадимита и их тройные аналоги: $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_2\text{Te}_4$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_4\text{Te}_7$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_6\text{Te}_{10}$ и др. ($\text{A}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{B}^{\text{V}} - \text{Sb}, \text{Bi}$) являются топологическими изоляторами и чрезвычайно перспективны для разнообразных приложений, начиная от спинтроники и квантовых расчетов и кончая медициной и системами безопасности [4–8]. Среди сложных халькогенидов со слоистой структурой важное место занимают соединения, содержащие переходные элементы, в частности тройные соединения типа MB_2X_4 ($\text{M} - \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{B} - \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [9, 10]. Соединениям этого класса присущи явления электронно- или оптически управляемого магнетизма и они весьма перспективны для создания на их основе лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и др. функциональных устройств управляемых магнитным полем [9–14]. Исследования последних лет показали, что варьиро-

ванием состава вышеуказанных соединений путем получения твердых растворов различного типа замещения можно существенно улучшить и расширить диапазон их функциональных характеристик [15–19]. Вышеизложенное показывает актуальность исследований, направленных на получение и изучение свойств твердых растворов на основе соединений типа MB_2X_4 .

Разработка физико-химических основ направленного синтеза новых многокомпонентных халькогенидных соединений и фаз переменного состава связана с фундаментальными исследованиями в области фазовых равновесий и термодинамических свойств соответствующих систем [4, 20]. Подобные комплексы данных получены нами для ряда сложных халькогенидных систем [21–24].

Данная работа посвящена изучению фазовых равновесий в системе $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{--FeIn}_2\text{Se}_4$.

FeGa_2Se_4 плавится с открытым максимумом при 1318 К [25] (по данным [26] при 1283 К). Согласно же авторам [27] это соединение плавится с разложением по перитектической реакции при 1243 К. Соединение FeIn_2Se_4 плавится конгруэнтно при 1163 К [28], 1253 К [29] или 1195 К [12].

Соединение FeGa₂Se₄ имеет кубическую структуру (Пр. гр. $F\bar{4}3m$, $a = 0.5498(5)$ нм [26] или $a = 0.5501$ нм [27]), а FeIn₂Se₄ кристаллизуется в тригональной структуре (Пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 0.4016$, $c = 3.8975$ нм [30] или $a = 0.4007$, $c = 3.901$ нм [12]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований вначале сплавлением элементарных компонентов (железо – 99.995 %, индий – 99.999 %, галлий – 99.999 % и селен – 99.99 %) фирмы Alfa Aesar в стехиометрических соотношениях в откачанных до $\sim 10^{-2}$ Па и запаянных кварцевых ампулах были синтезированы соединения FeGa₂Se₄ и FeIn₂Se₄. Синтез проводили двухзонным методом в наклонной печи. Нижнюю «горячую» зону нагревали до 1300 К (FeGa₂Se₄) или 1200 К (FeIn₂Se₄), верхнюю «холодную» – до 900 К, что несколько ниже температуры кипения селена (958 К) [31]. После исчезновения следов селена в «холодной» зоне ампулу полностью погружали в «горячую» зону, температуру понижали до 1000 К, выдерживали в течение 3 ч и охлаждали в режиме выключенной печи.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Температуры плавления FeGa₂Se₄ и FeIn₂Se₄, определенные методом ДТА, были равны 1285 ± 3 и 1195 ± 3 К соответственно, что совпадает с данными работ [12, 26] и значительно отличается от [25, 27–29].

Расшифровкой порошковых рентгенограмм получены следующие кристаллографические данные:

FeGa₂Se₄: кубическая, Пр. гр. $F\bar{4}3m$, $a = 0.55006(4)$ нм

FeIn₂Se₄: тригональная, Пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 0.40173(2)$, $c = 3.8972(12)$ нм,

которые хорошо согласуются с результатами работ [27, 30].

Сплавы исследуемой системы каждый массой 1 г готовили сплавлением исходных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжигом при 1000 К в течение ~ 600 ч и закалкой вбрасыванием ампул в холодную воду.

ДТА проводили на установке NETZSCH 404 F1 Pegasus system (хромель-алюмелевые термопары). Результаты измерений обрабатывались с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus Software. Точность измерения температуры находилась в пределах ± 2 К.

Рентгенофазовые и структурные исследования проводились на основе порошковых дифракционных данных, полученных на дифрактометре «D2 Phaser». Определение и уточнение структуры проводились методом Ритвельда с использованием программы TOPAS-4.2 фирмы Bruker.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные ДТА (табл. 1) и РФА отожженных сплавов позволили установить характер фазовых равновесий в системе FeGa₂Se₄-FeIn₂Se₄. Установлено, что она квазибинарна, характеризуется наличием дистектического (D) и эвтектического (e) равновесий и образованием широких областей твердых растворов (α - и β -фазы) со стороны обоих исходных соединений (рис. 1a). Обращает на себя внимание конгруэнтное плавление β -фазы состава FeGaInSe₄ при 1222 К. Эвтектика имеет состав 37 мол. % FeIn₂Se₄ и кристаллизуется при 1215 К. При температуре эвтектики предельная концентрация α -фазы составляет 27 мол. %, а β -фазы – 43 мол. % FeIn₂Se₄.

Таблица 1. Результаты ДТА сплавов системы FeGa₂Se₄-FeIn₂Se₄

[Table 1. Results of DTA for the alloys of the FeGa₂Se₄-FeIn₂Se₄ system]

Состав, мол. % FeIn ₂ Se ₄ [Composition, mol % FeIn ₂ Se ₄]	Термические эффекты, К [Thermal effects, K]
0 (FeIn ₂ Se ₄)	1285
10	1270
20	1237–1250
30	1215; 1230
35	1215
40	1215
45	1218
50	1222
60	1220
70	1210–1216
80	1200–1210
90	1200
100	1195

Результаты РФА подтвердили образование широких областей твердых растворов в исследуемой системе. Из рис. 2 видно, что порошковые дифрактограммы сплавов, содержащих >40 мол. % FeIn₂Se₄ идентичны дифрактограмме чистого FeIn₂Se₄, а сплава состава 20 мол. % FeIn₂Se₄ – дифрактограмме FeGa₂Se₄. Линии отражения промежу-

точных сплавов характеризуются некоторым смещением с изменением состава. Дифрактограммы сплавов составов 30 и 40 мол. % FeIn_2Se_4 состоят из совокупности линий отражения α -и β -фаз. Для первого сплава это отчетливо видно из рис. 2. На дифрактограмме же второго сплава мы наблюдали следы двух наиболее сильных линий отражения α -фазы, которые практически перекрываются более интенсивными рефлексами β -фазы.

Фазовые составы сплавов, типы и параметры кристаллической решетки фаз системы FeGa_2Se_4 - FeIn_2Se_4 приведены в табл. 2. Концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки (рис. 1b) α -и β -фаз практически линейны, что позволило уточнить области их гомогенности при комнатной температуре: 0–20 и 42–100 мол. % FeIn_2Se_4 соответственно.

Учитывая особое положение β -фазы состава FeGaInSe_4 на фазовой диаграмме, на основе порошковой дифрактограммы методом Ритвельда уточнена ее кристаллическая структура. На рис. 3 представлены экспериментальная и расчетная дифракционные картины, а также разности их интенсивностей.

Уточненные параметры элементарной ячейки приведены в табл. 2, а атомные позиционные параметры – в табл. 3.

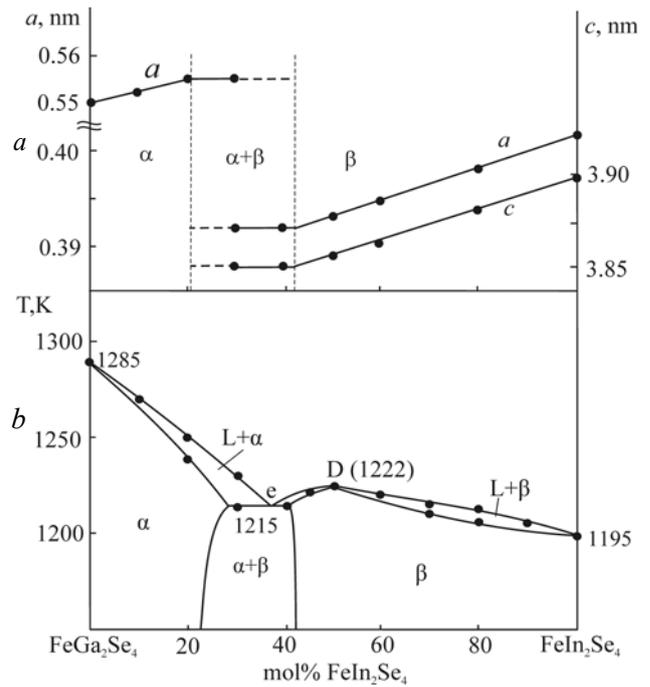


Рис. 1. Фазовая диаграмма (a) системы FeGa_2Se_4 - FeIn_2Se_4 и концентрационные зависимости параметров решетки (b)

[Fig. 1. The phase diagram (a) of the FeGa_2Se_4 - FeIn_2Se_4 system and the concentration dependences of the lattice parameters (b)]

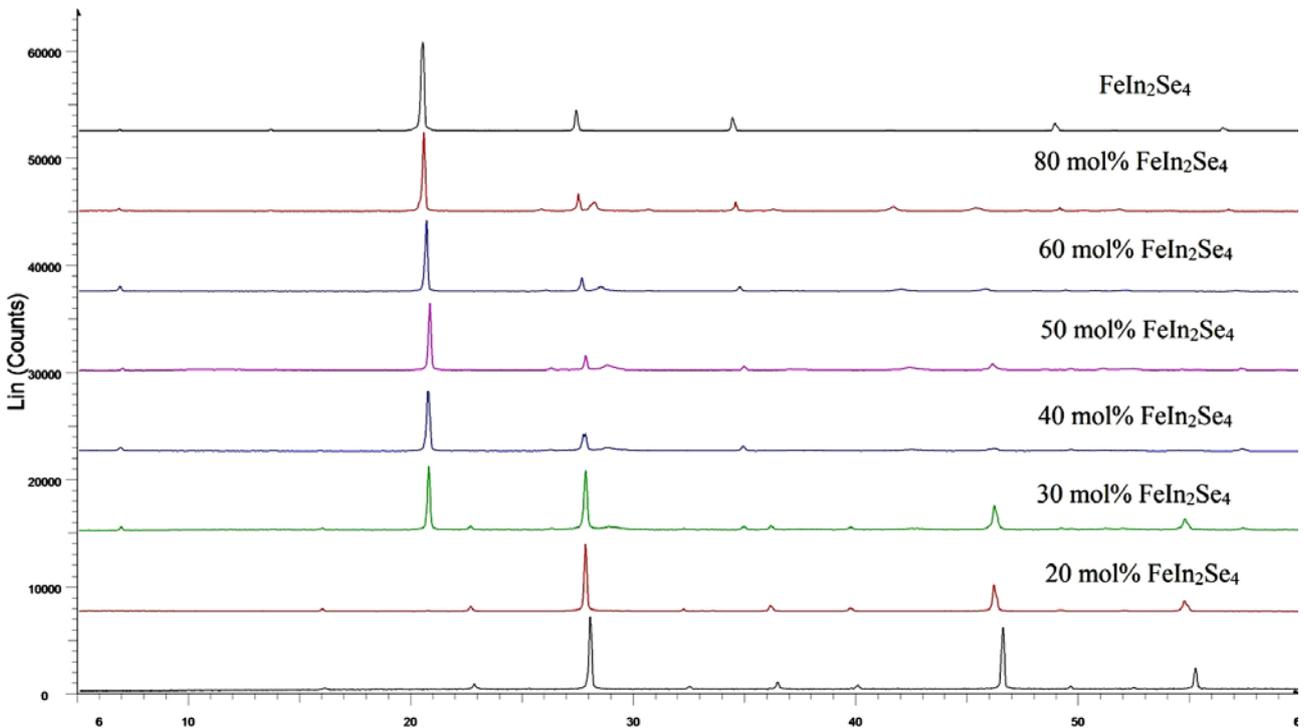


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы некоторых сплавов системы FeGa_2Se_4 - FeIn_2Se_4
[Fig. 2. Powder diffractograms of some alloys of the FeGa_2Se_4 - FeIn_2Se_4 system]

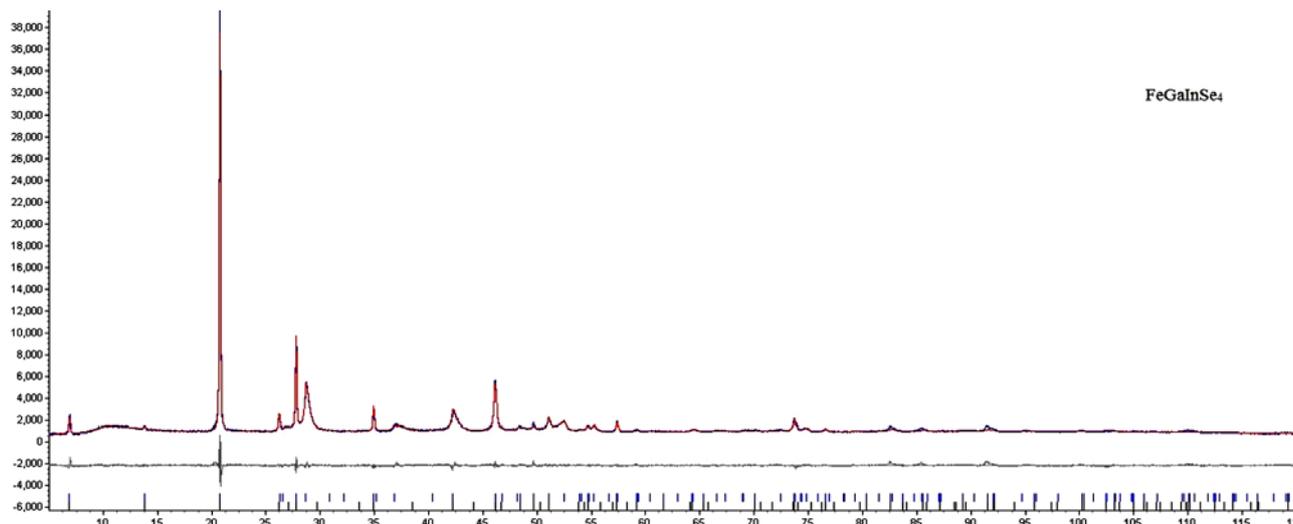


Рис. 3. Экспериментальная и расчетная дифракционные картины FeGaInSe₄, а также разности их интенсивностей (линия ниже дифрактограммы)

[Fig. 3. Observed and calculated powder diffraction pattern and difference plot for FeGaInSe₄ (line below the diffraction spectrum)]

Таблица 2. Фазовые составы и кристаллографические параметры фаз в системе FeGa₂Se₄-FeIn₂Se₄

[Table 2. Phase compositions and crystallographic parameters of the phases in the FeGa₂Se₄-FeIn₂Se₄ system]

Состав, мол. % FeIn ₂ Se ₄ [Composition, mol % FeIn ₂ Se ₄]	Фазовый состав [Phase compositions]	Тип и параметры кристаллической решетки, нм [Type and parameters of the crystal lattice, nm]
FeGa ₂ Se ₄	α	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.55006(3)$ [Cubic, $F\bar{4}3m$, $a = 0.55006(3)$]
10	α	«-», $a = 0.55251(4)$
20	α	«-», $a = 0.55492(4)$
30	α+β	«-», $a = 0.55494(4)$
		Тригональная, $R\bar{3}m$, $a = 0.39227(3)$, $c = 3.8529(4)$ [Trigonal, $R\bar{3}m$, $a = 0.39227(3)$, $c = 3.8529(4)$]
40	β	«-», $a = 0.39226(3)$, $c = 3.8527(4)$
50	β	«-», $a = 0.39290(1)$, $c = 3.8542(6)$
60	β	«-», $a = 0.39475(3)$, $c = 3.8643(4)$
80	β	«-», $a = 0.39831(3)$, $c = 3.8811(4)$
100	β	«-», $a = 0.40173(3)$, $c = 3.8972(12)$

Таблица 3. Атомные позиционные параметры в FeGaInSe₄

[Table 3. Atomic positional parameters in FeGaInSe₄]

АТОМЫ [Atoms]	Кратность позиций [Multiplicity of positions]	x	y	z	Тип атома [Atom type]	Заселенность [Relative occupation]
Fe(1)	3	0	0	0.5	Fe ⁺²	0.840(93)
In(2)	3	0	0	0.5	In ⁺³	0.160(93)
In(1)	3	0	0	0.9352(28)	In ⁺³	0.840(93)
Fe(2)	3	0	0	0.9352(28)	Fe ⁺²	0.160(93)
Ga	3	0	0	0.0696(28)	Ga ⁺³	1
Se1	3	0	0	0.7087(35)	Se	1
Se2	3	0	0	0.1350(45)	Se	1
Se3	3	0	0	0.8700(47)	Se	1
Se4	3	0	0	0.2951(40)	Se	1

Кристаллические структуры слоистых соединений типа MB_2X_4 состоят из семислойных пакетов [9]. Эти пакеты формируются из атомных слоев в следующей последовательности: X-B-X-M-X-B-X. Если характеризовать структуру этих пакетов в полиэдрах, можно показать, что они состоят из трех полиэдрических слоев. При этом центральный слой состоит из октаэдров, сочлененных общими ребрами. Этот слой октаэдров с двух сторон окружен слоями тетраэдров, которые сочленены вершинами. Тетраэдрические позиции заселены атомами В, а центральный слой октаэдров – только атомами М.

Согласно нашим данным (табл. 3) в структуре $FeGaInSe_4$ атомы Ga имеют собственную кристаллографическую позицию, полностью занимая один из тетраэдрических слоев, а атомы Fe и In распределены в остальных двух позициях.

Таким образом, исходя из характера заселенности кристаллографических позиций в $FeGaInSe_4$, его нельзя рассматривать как обычный твердый раствор замещения на основе тройного соединения $FeIn_2Se_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена фазовая диаграмма квазибинарной системы $FeGa_2Se_4-FeIn_2Se_4$. Установлено, что она характеризуется наличием эвтектического и дисэвтектического равновесий. В системе выявлены новые фазы переменного состава, представляющие практический интерес как магнитные полупроводники. Методом Ритвельда на основе порошковой дифрактограммы уточнена кристаллическая структура $FeGaInSe_4$. Показано, что оно кристаллизуется в тригональной решетке (Пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 0.39290(1)$ нм, $c = 3.8542(6)$ нм). На основе анализа заселенности кристаллографических позиций в $FeGaInSe_4$ показано, что она отличается от таковой для тройного соединения $FeIn_2Se_4$.

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 Доноста (Испания).

THE PHASE DIAGRAM OF THE $FeGa_2Se_4-FeIn_2Se_4$ SYSTEM AND THE CRYSTAL STRUCTURE OF $FeGaInSe_4$

© 2018 F. M. Mammadov¹, S. Z. Imamaliyeva¹, I. R. Amiraslanov², M. B. Babanly¹

¹*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, 113, H. Javid ave., AZ-1143 Baku, Azerbaijan*

²*Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences, 131, H. Javid ave., AZ-1143 Baku, Azerbaijan*

Received 30.08.2018

Abstract. The compounds of the MB_2X_4 type (M-Mn, Fe, Co, Ni, B-Ga, In, Sb, Bi; X- S, Se, Te) exhibit the phenomenon of electron- or optically-controlled magnetism; therefore, they are very promising for creation of lasers, modulators of light, photodetectors and other magnetic field controllable functional devices. Recent studies have shown that the range of functional characteristics of these compounds can be substantially improved and expanded due the changing the composition of these compounds and the obtaining solid solutions of various types of substitution. The above-mentioned shows the relevance of researches aimed to obtain and study the properties of solid solutions based on the MB_2X_4 compounds.

The development and optimization of processes for the preparation of new complex phases are based on the data on phase equilibria and thermodynamic characteristics of the corresponding system. The aim of the present study was determining the phase relations in the $FeGa_2Se_4-FeIn_2Se_4$ system. We used the differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD) in order to analyze the samples of the system. The temperatures of the thermal effects were determined using a NETZSCH 404 F1 Pegasus differential scanning calorimeter within room temperature and ~1300 K. The phase composition of the powdered samples was identified by powder X-ray diffraction D2 Phaser diffractometer at room temperature. The definition and refinement of the structure, as well as calculation of the unit cell parameters of intermediate alloys, were carried out by the Rietveld method using Topas-4.2 software.

It is established that the studied system is quasi-binary, and characterized by the presence of the distectic and eutectic equilibria, as well as the formation of broad areas of solid solutions FeGa₂Se₄ (α -phase) and FeIn₂Se₄ (β -phase). β -phase with composition of FeGaInSe₄ melts congruently at 1222 K and crystallizes in the trigonal system: Sp.gr. $R3m$, $a = 0.39290(1)$ nm, $c = 3.8542(6)$ nm, $V = 515.28(15)$ nm³.

Using the powder diffraction data, the occupation of the crystallographic positions in FeGaInSe₄ was determined by the Rietveld method. It was shown that the occupation of the crystallographic positions in FeGaInSe₄ qualitatively differs from FeIn₂Se₄.

Obtained experimental results can be used for choosing the composition of solution-melt for the growth of the high-quality crystals of intermediate phases which are of interest as magnetic semi-conductors.

Keywords: FeGa₂Se₄-FeIn₂Se₄ system, phase diagram, solid solutions, crystal structure of FeGaInSe₄, Rietveld method.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/633>

ACKNOWLEDGMENTS

The work has been carried out within the framework of the international joint research laboratory «Advanced Materials for Spintronics and Quantum Computing» (AMSQC) established between Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS (Azerbaijan) and Donostia International Physics Center (Basque Country, Spain).

REFERENCES

- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A. *Nature*, 2005, vol. 438, pp. 197–200. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature04233>
- Kane C. L. and Moore J. E. *Physics World*, 2011, vol. 24, pp. 32–36. DOI: <https://doi.org/10.1088/2058-7058/24/02/36>
- Moore J. E. *Nature*, 2010, vol. 464, pp. 194–198. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature08916>
- Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevel'kov A. V., and Amiraslanov I. R. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 13, pp. 1703–1729. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
- Eremeev S. V., Landolt G., Menshchikova T. V., Slomski V., Koroteev Y. M., Aliev Z. S., Babanly M. B., Henk J., Ernst A., Patthey L., Khajetoorians A., Wiebe J., Echenique P. M., Tsirkin S. S., Amiraslanov I. R., Dil J. H., Chulkov E. V. *Nature Communications*, 2012, vol. 3, pp. 635–642. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms1638>
- Okuda T., Maegawa T., Ye M., Shirai K., Warashina T., Miyamoto K., Kuroda K., Arita M., Aliev Z. S., Amiraslanov I. R., Babanly M. B., Chulkov E. V., Eremeev S. V., Kimura A., Namatame H., Taniguchi M. *Physical Review Letters*, 2013, vol. 111, pp. 206803(5). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.206803>
- Niesner D., Otto S., Hermann V., Fauster Th., Menshchikova T. V., Eremeev S. V., Aliev Z. S., Amiraslanov I. R., Echenique P. M., Babanly M. B., Chulkov E. V. *Physical Review B*, 2014, vol. 89, pp. 081404(5). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.081404>
- Papagno M., Eremeev S., Fujii J., Aliev Z. S., Babanly M. B., Mahatha S., Vobornik I., Mamedov N., Pacile D., Chulkov E. *ACS Nano*, 2016, vol. 10, pp. 3518–3524. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b07750>
- Haeuselner H., Srivastava S. K. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2000, vol. 215, pp. 205–221. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.4.205>
- Ranmohotti K. G. S., Djieutedjeu H., Lopez J., Page A., Haldolaarachchige N., Chi H., Sahoo P., Uher C., Young D., Poudeu P. F. P. *J. of the American Chemical Society*, 2015, vol. 137, no. 2, pp. 691–698. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja5084255>
- Djieutedjeu H., Makongo J. P. A., Rotaru A., Palasyuk A., Takas N. J., Zhou X., Ranmohotti K. G. S., Spinu L., Uher C., Poudeu P. F. P. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 26, pp. 3969–3977. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201100364>
- Bodnar I. V., Viktorov I. A., Pavlyukovets S. A. *Inorganic Materials*, 2010, vol. 46, no. 6, pp. 604–608. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168510060087>
- Cadenasa R., Quintero M., Quintero E., Tovar R., Moroccoima M., Gonzalez J., Ruiza J., Brotoc J. M., Rakotoc H., Woolleyd J. C., Lamarche G. *Physica B*, 2004, vol. 346–347, pp. 413–415. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.01.117>
- Niftiyev N. N., Mamedov F. M., Quseynov V. I., Kurbanov S. Sh. *Semiconductors*, 2018, vol. 52, no. 6, pp. 683–685. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063782618060167>
- Moroz N. A., Lopez J. S., Djieutedjeu H., Ranmohotti K. G. S., Olvera A., Ren P., Page A., Takas N. J., Uher C., Poudeu P. F. P. *Chemistry of Materials*, 2016, vol. 28, no. 23, pp. 8570–8579. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03293>
- Djieutedjeu H., Zhou X., Chi X., Haldolaarachchige N., Ranmohotti K. G. S., Uher C., Young D. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, vol. 2, pp. 6199–6210. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4tc00672k>

17. Ranmohotti K. G. S., Djieutedjeu H., Poudeu P. F. P. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, vol. 134, no. (34), pp. 14033–14042. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja303952w>
18. Bodnar I. V., Trukhanov S. V. *Semiconductors*, 2011, vol. 45, no. 11, pp. 1408–1413. DOI: <https://doi.org/10.1134/s106378261111008x>
19. Mamedov F. M., Niftiyev N. N. *Semiconductors*, 2016, vol. 50, no. 9, pp. 1203–1207. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063782616090165>
20. Zlomanov V. P., Khoviv A. M. and Zavrazhnov A. Yu. *Physicochemical Analysis and Synthesis of Nonstoichiometric Solids*. In: InTech. Materials Science - Advanced Topics 2013, pp. 103–128. DOI: <https://doi.org/10.5772/54815>
21. Alverdiyev I. J., Abbasova V. A., Yusibov Y. A., Babanly M. B. *Condensed Matter and Interphase*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 22–26. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/172>
22. Imamaliyeva S. Z. *Condensed Matter and Interphase*, 2018, vol. 20, no. 3, pp. 332–347. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/570>
23. Babanly N. B., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Taghiyev D. B., Babanly M. B. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, vol. 22, pp. 1143–1148. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3853-3>
24. Mashadiyeva L. F., Gasanova Z. T., Yusibov Yu. A., Babanly M. B., *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, No. 1, pp. 8–16. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168518010090>
25. Allazov M. R., Babayeva P. K. *Inorganic Materials*, 1979, vol. 15, no. 7, pp. 1177–1180. (in Russ.)
26. Pauliukavets S. A., Bychek I. V., Patapovich M. P. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2018, vol. 9, no. 2, pp. 207–211. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2075113318020223>
27. Pardo M.-P., Flahaut J. *Mat. Res. Bull.*, 1980, vol. 15, pp. 1043–1048. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90063-x](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90063-x)
28. Babayeva B. K., Rustamov P. G. In: *Issledovaniya v oblasti neorganicheskoy i fizicheskoy himii* [Research in the field of inorganic and physical chemistry]. Baku, Elm Publ., 1977. pp. 264–269 (in Russ.)
29. Koneshova T. I. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, vol. 49, no. 5, pp. 778–779.
30. Reil, S. and Haeuseler, H., *J. Alloys Compd.*, 1998, vol. 270, pp. 83–87. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00351-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00351-X)
31. Emsley J. *The Elements*. Oxford University Press. 1998.

Мамедов Фаик Мамедали оглы – доктор философии по химии, доцент, ведущий научный сотрудник, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: faikmamedov@mail.ru

Имамалиева Самира Закир гызы – доктор философии по химии, доцент, старший научный сотрудник, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: samira9597a@gmail.com

Амирасланов Имамеддин Раджабали оглы – доктор физических наук, профессор, заведующий лабораторией, институт физики, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: iamiraslan@gmail.com

Бабанлы Магомед Баба оглы – доктор химических наук, зам. директора, институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: babanlymb@gmail.com

Faik M. Mammadov – PhD (in Chem.), Assistance Professor, Leading Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: faikmamedov@mail.ru

Samira Z. Imamaliyeva – PhD (in Chem.), Assistance Professor, Senior Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: samira9597a@gmail.com

Imamaddin R. Amiraslanov – Doctor (in Phys.), Professor, Head of Laboratory, Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: iamiraslan@gmail.com

Mahammad B. Babanly – Doctor (in Chem.), Deputy-Director of Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: babanlymb@gmail.com