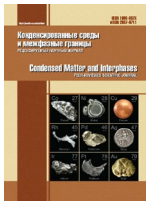

ISSN 1606-867X (Print)
ISSN 2687-0711 (Online)

Конденсированные среды и межфазные границы

https://journals.vsu.ru/kcmf/

Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 546 (711.681.682.24)
https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9856

Фазовые равновесия в системе $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$

Ф. М. Мамедов[1]✉, С. З. Имамалиева[1], Я. И. Джафаров[2], И. Б. Бахтиярлы[1], М. Б. Бабанлы[1]

[1]*Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан*

[2]*Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку AZ- 1148, Азербайджан*

Аннотация

Семейство соединений с общей формулой AB_2X_4 (A – Mn, Fe, Co, Ni; B – Ga, In, Sb, Bi; X – S, Se, Te) и сложные фазы переменного состава на их основе относятся к перспективным функциональным материалам, проявляющим термоэлектрические, фотоэлектрические, оптические и магнитные свойства. В данной работе продолжено исследование многокомпонентных систем на основе халькогенидов переходных металлов и представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$ методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа.

На основании экспериментальных результатов построены политермические сечения $MnTe–MnGaInTe_4$ и $MnGa_2Te_4$–[A] ([A] – двухфазный сплав боковой системы $2MnTe–MnIn_2Te_4$ состава 50 мол. % $MnIn_2Te_4$), изотермическое сечение при 800 K фазовой диаграммы и проекция поверхности ликвидуса. Установлено, что ликвидус состоит из полей первичной кристаллизации 4 фаз: 1 – Mn-ht; 2 – фазы на основе различных модификаций MnTe; 3 – γ_1; 4 – γ_2.Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий.

На основе тройных ($MnGa_2Te_4$, $MnIn_2Te_4$) соединений выявлены широкие области твердых растворов, представляющие интерес как магнитные материалы.

Ключевые слова: теллурид марганца-галлия, теллурид марганца-индия, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, твердые растворы, магнитные материалы

Источник финансирования: 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), Международного физического центра Доностиа (Испания) и частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики – грант № EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

Для цитирования: Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Джафаров Я. И., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 335–344. https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9856

For citation: Mammadov F. M. Imamaliyeva S. Z., Jafarov Ya. I., Bakhtiyarly I. B., Babanly M. B. Phase equilibria in the $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$ system. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 335–344. https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9856

✉ Фаик Мамедага Мамедов, e-mail: faikmamadov@mail.ru

© Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Джафаров Я. И., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б., 2022

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Семейство соединений с общей формулой AB_2X_4 (A – Mn, Fe, Co, Ni; B – Ga, In, Sb, Bi; X – S, Se, Te) [1–8] и сложные фазы переменного состава на их основе [9–12] вызывает значительный интерес в последние три десятилетия. Эти магнитные соединения, содержащие три катиона металла вокруг каждой позиции аниона, в то время как четвертая пустая позиция образует упорядоченный массив вакансий, могут существовать в различных кристаллических структурах и демонстрируют ряд физических и химических свойств, связанных с кристаллографически упорядоченным массивом этих вакансий. Кроме того, наличие в этих соединениях магнитных ионов Fe^{+2} и Mn^{+2} делает их очень интересными с точки зрения их магнитооптических свойств. Согласно результатам работ [1–6], эти соединения проявляют термоэлектрические, фотоэлектрические и оптические свойства.

Исследования последних лет показали что, некоторые слоистые соединения типа AB_2X_4 обладают свойствами магнитного и топологического изолятора [13–24]. Подобное сочетание магнитных и топологических свойств потенциально приводит к развитию многофункциональных электронных и спинтронных компонентов, обещающих улучшение энергоэффективности и вычислительных возможностей.

Вышеизложенное показывает актуальность исследований, направленных на получение и изучение свойств твердых растворов на основе соединений типа AB_2X_4.

Поиск и разработка методов направленного синтеза новых многокомпонентных фаз и материалов базируются на надежных данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах [25–27].

В представленной статье продолжено исследование многокомпонентных систем на основе халькогенидов переходных металлов [28–31] и представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$.

1.1. Исходные соединения

Результаты исследования исходных бинарного и тройных соединении исследуемой системы представлены в ряде работ [32–35]. Теллурид MnTe плавится инконгруэнтно по перитектической реакции при 1425 K. Этому соединению присущи несколько полиморфных переходов [32, 33]. Кристаллографические параметры различных модификаций этого соединения представлены в табл. 1.

Два других соединения этой системы – $MnGa_2Te_4$ и $MnIn_2Te_4$, плавятся конгруэнтно при 1083 K [34] и 1025 K [35] соответственно. Первое кристаллизуется в псевдо-тетрагональной, а второе – тетрагональной структуре (табл. 1).

1.2. Граничные квазибинарные системы

Новый уточненный вариант фазовой диаграммы системы $MnTe–MnGa_2Te_4$ приведен в работе [34], согласно которому она относится к эвтектическому типу и имеет следующие координаты эвтектики: 84 мол. % $MnGa_2Te_4$ и 1070 K.

Диаграмма состояния другой граничной системы $MnTe–MnIn_2Te_4$ тоже эвтектического типа с координатами эвтектики: 90 мол. % $MnIn_2Te_4$ и 1015 K [35].

Система $MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$ изучена авторами [30] (рис. 1). Установлено, что она квазибинарна и характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных соединений. Фаза состава $MnGaInTe_4$ имеет максимальную температуру (1030 K) и кристаллизует в тетрагональной сингонии (табл. 1). Сравнение кристаллических решеток $MnGaInTe_4$ и изоструктурного с ним тройного соединения $MnIn_2Te_4$ показало [30], что они существенно различаются по характеру заселения кристаллогра-

Таблица 1. Кристаллографические данные бинарных и тройных фаз системы $MnTe – MnGa_2Te_4 – MnIn_2Te_4$

Фазы	Сингония, пространственная группа и параметры решетки, нм	Источник
MnTe – rt	гексагональная, $P6_3/mmc$: a = 0.41498, c = 0.67176 нм	[36]
MnTe – it	кубическая, $F\bar{4}3m$: a = 0.634 нм	[36]
MnTe – ht	гексагональная, $P6_3/mmc$: a = 0.4148, c = 0.6721 нм	[36]
$MnGa_2Te_4$	псевдо-тетрагональная: $a = b$ = 0.847, c = 4.83 нм	[37]
	моноклинная, $C/2c$: $a = b$ = 1.1999 нм, c = 2.4922 нм	[38]
$MnIn_2Te_4$	тетрагональная, I-42m: a = 0.619490(5), c = 1.23956(2) нм	[30]
$MnGaInTe_4$	тетрагональная, I-42m: a = 0.610293(7), c = 1.21766(2) нм	[30]

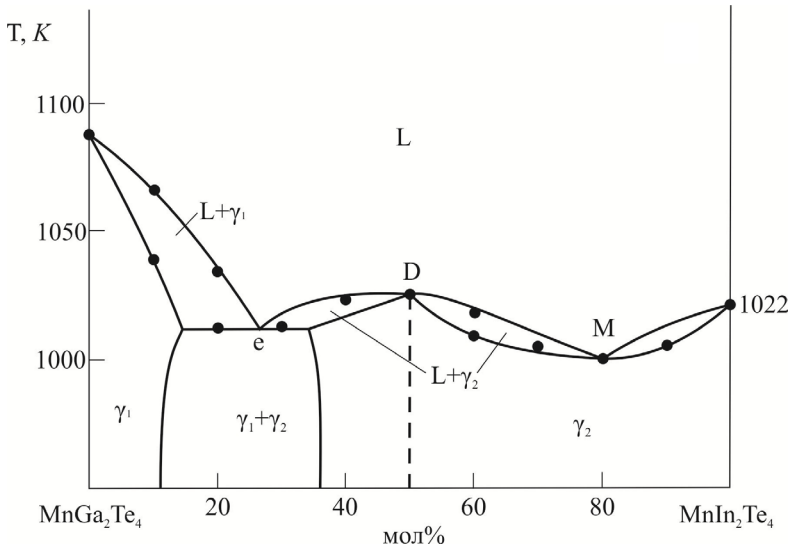

Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $MnGa_2Te_4$– $MnIn_2Te_4$ [30]

фических позиций, и $MnGaInTe_4$ может быть охарактеризован как упорядоченная фаза.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез

Исходные соединения исследуемой системы MnTe, $MnGa_2Te_4$ и $MnIn_2Te_4$ были синтезированы сплавлением стехиометрических количеств элементарных компонентов высокой степени чистоты (марганец, номер по каталогу 7439-96-5, индий – 7440-74-6, галлий – 7440-55-3 и теллур – 13494-80-9), приобретенные у немецкой фирмы Alfa Aesar. Синтезы проводили в запаянных и эвакуированных до остаточного давления 10^{-2} Па кварцевых ампулах при температурах на 20 К выше температур плавления в течение 8 ч. Затем печь выключали. Для предотвращения взаимодействия кварца с марганцем синтез исходных соединений и промежуточных сплавов исследуемой системы проводили в графитизированных ампулах. Графитизирование проводили термическим разложением толуола.

Однофазность синтезированных соединений была подтверждена методами дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА).

Согласно данным ДТА, температуры плавления MnTe, $MnGa_2Te_4$ и $MnIn_2Te_4$ равны 1425 ±3 К, 1083 ±3 К и 1025 ±3 К соответственно, что совпадает с результатами работ [32-35].

На основании данных РФА рассчитаны кристаллографические параметры решеток, которые хорошо согласующиеся с литературными [36, 37, 30], (табл.1):

MnTe–rt – гексагональная, пр.гр. *P*63/*mmc*: a = 0.41488(4), c = 0.67166(6) нм;

$MnGa_2Te_4$ – псевдо-тетрагональная: $a = b$ = 0.84851(8), c = 4.8402(2) нм;

$MnIn_2Te_4$ – тетрагональная, *I*-42*m*: a = 0.61949 (5); c = 1.23956(2) нм;

$MnGaInTe_4$ – тетрагональная, *I*-42*m*: a = 0.610293 (7); c = 1.21766(2) нм.

Сплавы системы $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$ (рис. 2) были синтезированы сплавлением вышеуказанных соединений в различных соотношениях в эвакуированных кварцевых ампулах с последующим длительным (500 ч) термическим отжигом при 800 К. С целью построения диаграммы твердофазных равновесий ряд сплавов закаливали вбрасыванием ампул в холодную воду.

2.2. Методы исследования

ДТА проводили на установке Netzsch STA 449 F3 (платин-платино/родиевые термопары) в интервале температур от комнатной до ~ 1450 К со скоростью нагревания 10 К·мин$^{-1}$.

РФА проводили снятием порошкограмм на дифрактометре «D2 Phaser». Расчет и уточнение параметров кристаллических решеток проводили с помощью программ EVA и TOPAS 4.2 (фирма Bruker, Германия, Cu*K*α-излучение, интервал углов 5° ⩽ 2θ ⩽ 80°, скорость сьемки 0.03° × 0.2 мин).

3. Результаты и обсуждение

На основании обработки совокупности экспериментальных и литературных данных по граничным системам [30, 34, 35] получена общая взаимосогласованная картина фазовых равновесий в системе $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$. В та-

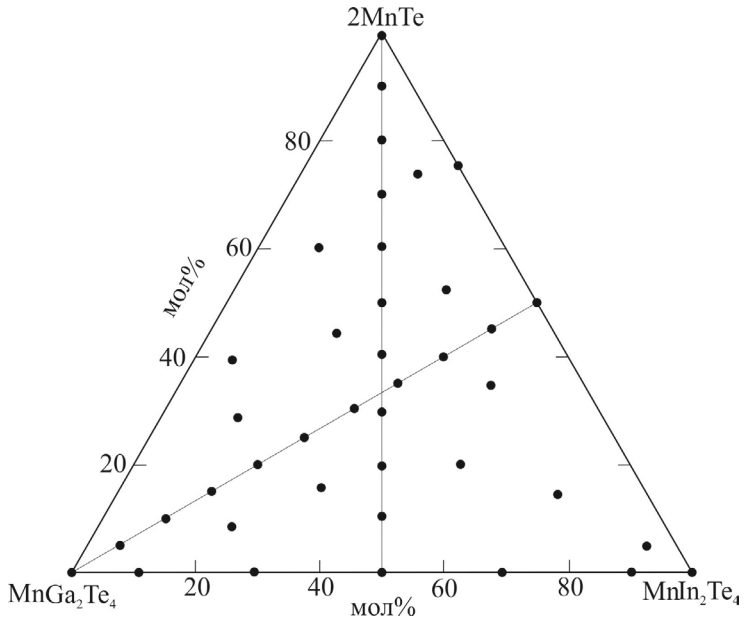

Рис. 2. Составы исследованных образцов в системе $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$

блицах и рисунках, а также в тексте статьи твердые растворы на основе соединений и их различных модификации имеют следующие обозначение: α – MnTe-lt, γ_1 – $MnGa_2Te_4$, γ_2 – $MnIn_2Te_4$.

3.1. Твердофазные равновесия в системе $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$

На основании данных РФА закаленных от 800 К образцов построена диаграмма твердофазных равновесий системы $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$ при 800 К (рис. 3). Как видно, в системе образуются широкие поля твердых растворов на основе тройных соединений $MnGa_2Te_4$ (γ_1) и $MnIn_2Te_4$ (γ_2). Эти фазы имеют вид полос шириной 2–4 мол. % и длиной 15 и 65 мол. % соответственно вдоль граничной системы $MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$. На основе низкотемпературной модификации MnTe α-фаза занимает узкое поле (5–6 мол. %) у соответствующего угла. Перечисленные фазы образуют между собой ряд двухфазных полей: $\alpha+\gamma_1$, $\alpha+\gamma_2$ и $\gamma_1+\gamma_2$, разграниченных трехфазной областью $\alpha+\gamma_1+\gamma_2$.

Все фазовые поля, показанные на рис. 3, были подтверждены методом РФА. На рис. 4 приведены порошковые дифрактограммы трех сплавов из различных фазовых областей. Как видно, фазовые составы этих образцов соответствуют представленной на рис. 3 картине твердофазных равновесий.

3.2. Поверхность ликвидуса

Проекция поверхности ликвидуса системы $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$ состоит из четырех полей первичной кристаллизации (рис. 5). Наличие поля (1), соответствующего первичной кристаллизации высокотемпературной модификации марганца, не являющегося компонентом данной системы, объясняется образованием MnTe по перитектической реакции L + Mn-ht ↔ MnTe-ht [32]. Поле (2) отвечает кристаллизации твердых растворов на основе различных модификаций MnTe. Остальные два поля принадлежат γ_1- и γ_2-фазам. Указанные поля разграничены рядом кривых моновариантных равновесий и точек нонвариантных равновесий. Типы и координаты нонвариантных и моновариантных равновесий приведены в табл. 2.

Таблица 2. Нонвариантные и моновариантные равновесия в системе $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$

Точка или кривая на рис. 5	Равновесие	*T*, К
D	$L \leftrightarrow \gamma_2$ ($MnGaInTe_4$)	1030
M	$L \leftrightarrow \gamma_2$	1005
e_1	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	1012
e_2	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \alpha$	1060
e_3	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \alpha$	1015
e_4	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \alpha$	1018
e_5	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \alpha$	1310
E	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_1 + \gamma_2$	997
e_2E	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_1$	1060–997
e_1E	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	1012–997
e_4E	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	1018–997
e_3e_5	$L \leftrightarrow \gamma + \gamma_2$	1015–995
$e_4 e_5$	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	1018–995

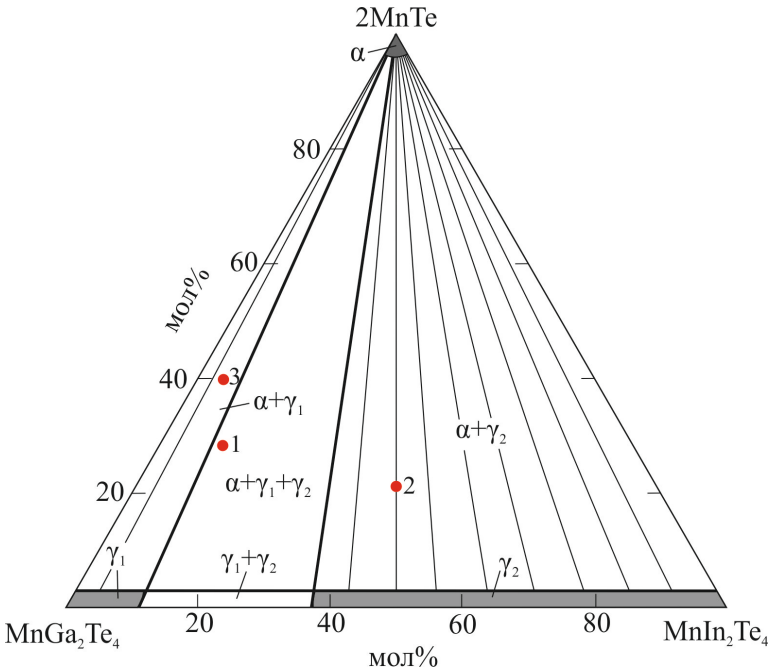

Рис. 3. Диаграмма твердофазных равновесий системы $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$ при 800 K. ·1-3 сплавы, для которых на рис. 4. приведены порошковые дифрактограммы

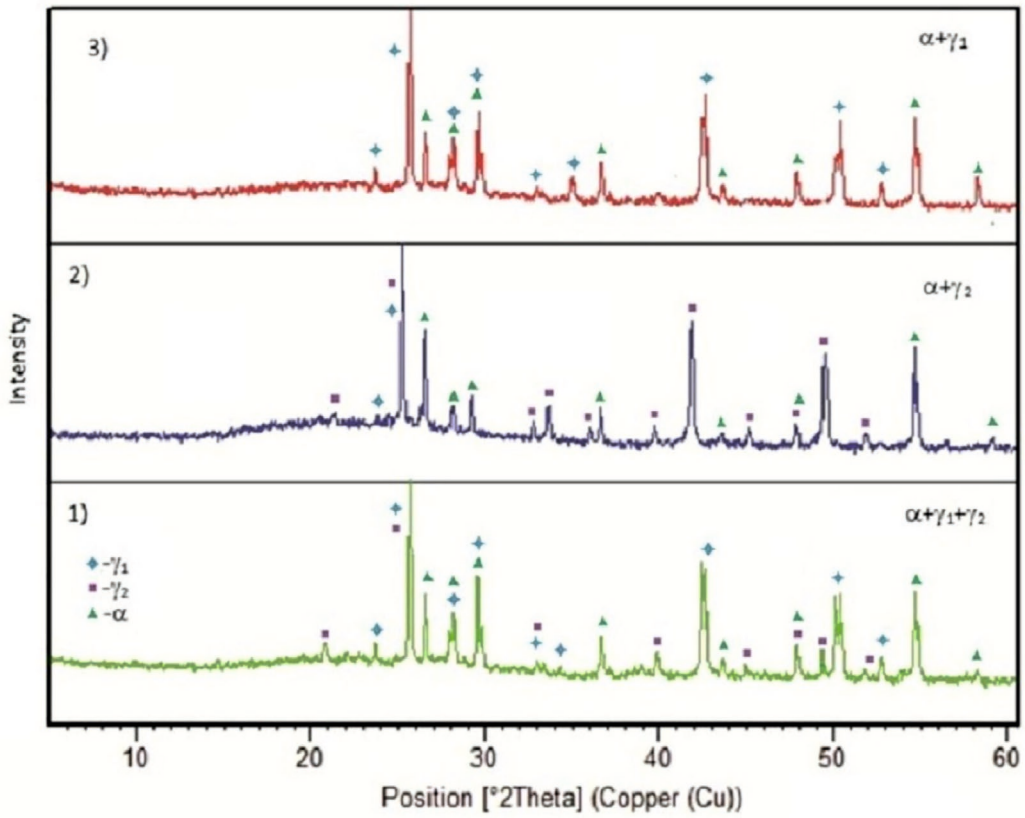

Рис. 4. Порошковые диффрактограммы сплавов (1-3) системы $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$, указанных на рис. 3

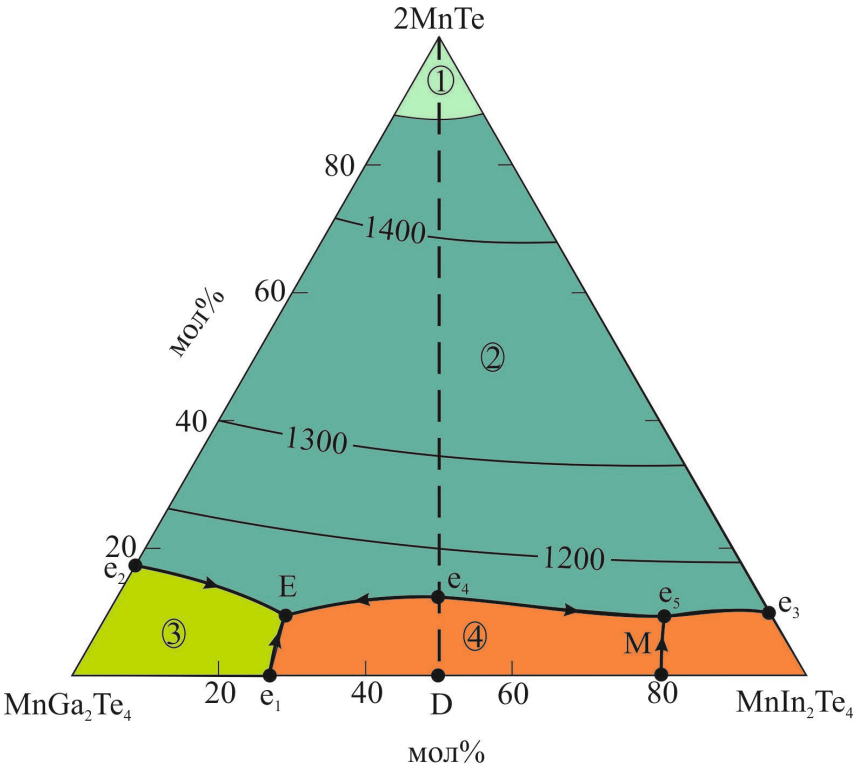

Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$. Поля первичной кристаллизации фаз: *1* – Mn-ht; *2* – фазы на основе различных модификаций MnTe; *3* – γ_1; *4* – γ_2

Система $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$ имеет один частично квазибинарный разрез (рис. 5, пунктирная линия), который делит ее на 2 подсистемы. Подсистема $MnTe–MnGa_2Te_4–MnGaInTe_4$ относится к нонвариантному эвтектическому (E) типу, а подсистема $MnTe–MnGaInTe_4–MnIn_2Te_4$ относится к моновариантному эвтектическому типу. Следует отметить, что γ_2-фаза состава $MnGaInTe_4$ имеет максимальную точку плавления, равную 1030 K. Как показано в [30] характер заселения атомами кристаллографических позиций в $MnGaInTe_4$ дает основание рассматривать его как упорядоченную фазу. Учитывая, что фаза $MnGaInTe_4$ находится в нонвариантном эвтектическом равновесии с α-фазой на основе MnTe-rt (рис. 5, точка e_4), этот разрез можно считать частично квазибинарным.

3.3. Политермические разрезы

Разрез $MnTe–MnGaInTe_4$ (рис. 6) частично квазибинарный. Ликвидус состоит из трех кривых. В области составов, богатых MnTe (> 90 мол. %), из расплава кристаллизуется Mn-ht, в интервале 13–90 мол. % MnTe – твердые растворы на основе различных модификаций монотеллурида марганца, а в интервале 0–15 мол. % MnTe-γ_2-фаза. Образование твердых растворов на основе MnTe приводит к понижению температур его полиморфных переходов и установлением метатектических равновесий. Координаты эвтектики (e_4) – 13 мол. % MnTe и 1018 K.

Разрез $MnGa_2Te_4$–[A] (рис.7), где [A] - двухфазный сплав боковой системы $2MnTe–MnIn_2Te_4$ состава 50 мол. % $MnIn_2Te_4$. Данный разрез пересекает частично квазибинарное сечение $2MnTe–MnGaInTe_4$ и проходит через поля первичной кристаллизации твердых растворов на основе различных кристаллических модификаций MnTe и γ_1-фазы. Ниже ликвидуса протекают моновариантные эвтектические реакции: $L \leftrightarrow \alpha + \gamma_1$ (55–97 мол. % $MnGa_2Te_4$) и $L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$ (< 55 мол. % $MnGa_2Te_4$). В точках экстремумов (составы 10 и 33.3 мол. % $MnGa_2Te_4$) вторая реакция нонвариантна. В ходе указанных эвтектических процессов формируются трехфазные поля: $L + \alpha + \gamma_1$ и $L + \alpha + \gamma_2$ (рис. 7). В интервалах составов 0–48 и 80–97 мол. % $MnGa_2Te_4$ кристаллизация завершается образованием двухфазных смесей: $\alpha + \gamma_2$ и $\alpha + \gamma_1$ соответственно. В интервале 48–80 мол. % $MnGa_2Te_4$ кристаллизация протекает по нонвариантной эвтектической реакции $L_E \leftrightarrow \alpha + \gamma_1 + \gamma_2$, приводящая к образованию в субсолидусе трехфазной области $\alpha + \gamma_1 + \gamma_2$.

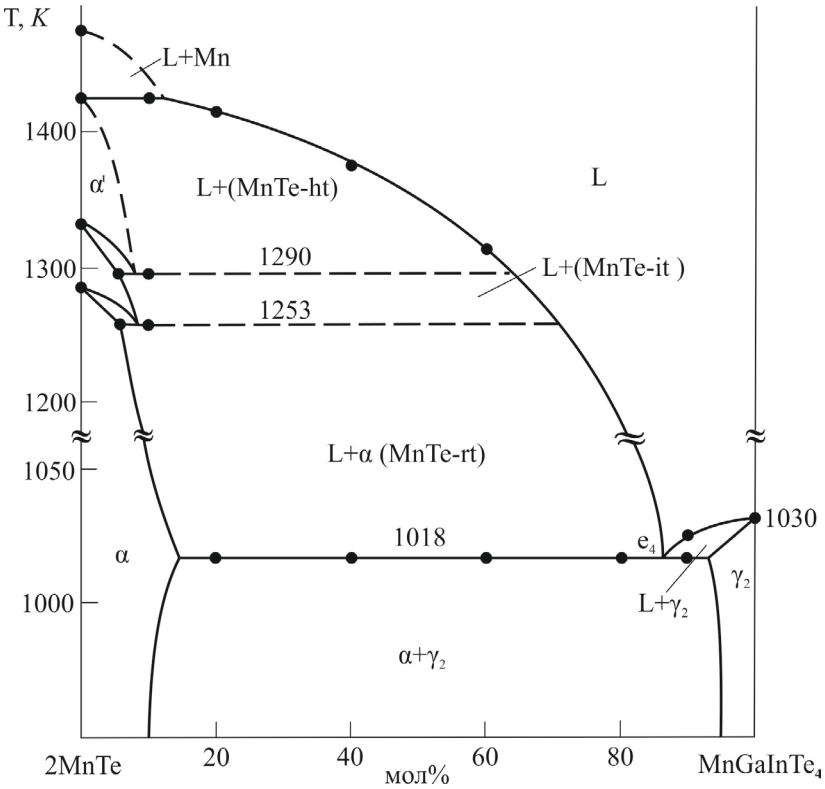

Рис. 6. Политермический разрез $2MnTe–MnGaInTe_4$

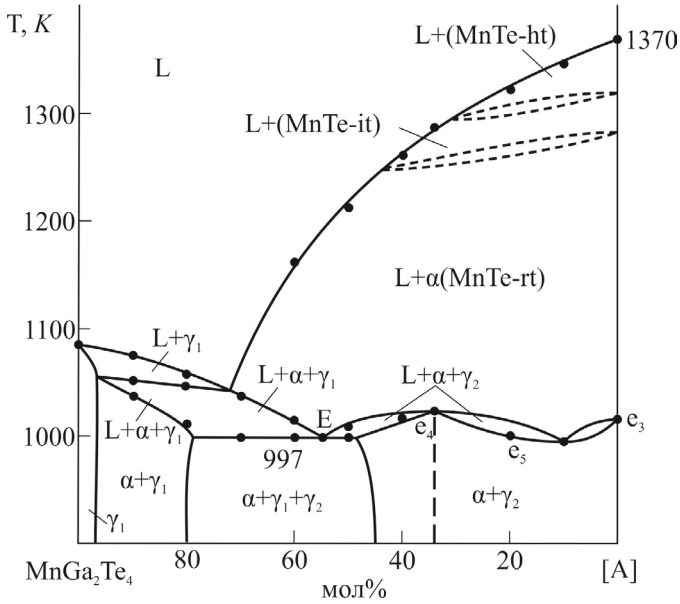

Рис. 7. Политермический разрез $MnGa_2Te_4$–[A], [A] - сплав системы $2MnTe–MnIn_2Te_4$ состава 50 мол. % $MnIn_2Te_4$

4. Заключение

Фазовые равновесия в системе $MnTe–MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$ изучены методами ДТА и РФА. Построены проекция поверхности ликвидуса данной системы, изотермическое сечение при 800 К и внутренние политермические разрезы $2MnTe–MnGaInTe_4$ и $MnGa_2Te_4$–[A] фазовой диаграммы. Показано, что поверхности ликвидуса соответствуют 4 поля первичной кристаллизации фаз. Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. В системе выявлены широкие области твердых растворов по разрезу $MnGa_2Te_4–MnIn_2Te_4$ (10 и 65 мол. % соответственно) представляющие практиче-

ский интерес как потенциальные магнитные материалы.

Заявленный вклад авторов

Мамедов Ф. М. – концепция исследования, написание статьи, обсуждение результатов. Имамалиева С. З. — анализ литературы, синтез соединений, проведение исследований. Джафаров Я. И. – анализ литературы, обсуждение результатов. Бахтиярлы И. Б. – обсуждение результатов. Бабанлы М. Б. – научное руководство, концепция исследования, итоговые выводы.

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

1. Hyunjung K., Anand P. T., Eunhee H., Yunhee C., Heemin H., Sora B., Yeseul H., Hyoyoung L. $FeIn_2S_4$ nanocrystals: a ternary metal chalcogenide material for ambipolar field-fffect nransistors. *Advance Science*. 2018;1800068 (1–8). https://doi.org/10.1002/advs.201800068

2. Gao M. R., Xu Y. F., Jiang J., Yu S. H. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chemical Society Reviews*. 2013;42(7): 2986–3017. https://doi.org/10.1039/C2CS35310E

3. Xia C., Li J. SnS thin films deposited by chemical bath deposition, dip coating and SILAR techniques. *Journal of Semiconductors*. 2016;37(5): 051001(1-9). https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/5/053001

4. Karthikeyan N., Aravindsamy G., Balamurugan P., Sivakumar K. Thermoelectric properties of layered type $FeIn_2Se_4$ chalcogenide compound. *Materials Research Innovations*. 2018;22(5): 278–281. https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1314882

5. Niftiyev N. N., Mamedov F. M. , Quseynov V. I., Kurbanov S. Sh. AC electrical conductivity of $FeIn_2Se_4$ single crystals. *Semiconductors*. 2018;52(6): 683–685. https://doi.org/10.1134/S1063782618060167

6. Hwang Y., Choi J., Ha Y., Cho S., Park H. Electronic and optical properties of layered chalcogenide $FeIn_2Se_4$. *Current Applied Physics*. 2020; 20(1): 212–218. https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.005

7. Yang J., Zhou Z., Fang J., Wen H., Lou Z., Shen G., Wei Z. Magnetic and transport properties of a ferromagnetic layered semiconductor $MnIn_2Se_4$. *Applied Physics Letters*. 2019;115(22): 222101(1-4). https://doi.org/10.1063/1.5126233

8. Sagredo V., Torres T. E., Delgado G. E., Rincón C. Effect of the paramagnetic to spin-glass phase transition on the fundamental absorption edge of $MnIn_2Se_4$ magnetic semiconducting compound. *Revista Mexicana de Física*. 2019;65(1): 14–19. https://doi.org/10.31349/RevMexFis.65.14

9. Djieutedjeu H., Lopez J. S., Lu R., Buchanan B., Zhou X. , Chi H., Ranmohotti K. G. S , Uher C., Poudeu P. F .P. Charge disproportionation triggers bipolar doping in $FeSb_{2-x}Sn_xSe_4$ ferromagnetic semiconductors, enabling a temperature-induced Lifshitz transition. *Journal of the American Chemical Society*. 2019;141(23): 9249–9261. https://doi.org/10.1021/jacs.9b01884

10. Djieutedjeu H., Zhou X., Chi H., Haldolaarachchige N., Ranmohott K. G. S., Uher C., Young D., Poudeu P. F. P. Donor and acceptor impurity-driven switching of magnetic ordering in $MnSb_{2x}Sn_xSe_4$. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014;2(30): 6199–6210. https://doi.org/10.1039/C4TC00672K

11. Moroz N. A., Lopez J. S., Djieutedjeu H., Ranmohotti K. G. S., Olvera A. R., Pan P. A., Takas N. J., Uher C., Poudeu P. F. P. Indium preferential distribution enables electronic engineering of magnetism in $FeSb_{2-x}In_xSe_4$ *p*- type high-*T*c ferromagnetic semiconductors. *Chemical of Materials*. 2016;28(23): 8570–8579. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03293

12. Haeuseler H., Srivastava S. K. Phase equilibria and layered phases in the systems A_2X_3-M_2X_3-M'X (A = Ga, In; M = trivalent metal; M' = divalent metal; X = S, Se). *Zeitschrift für Kristallographie*. 2000;215(4): 205–221. https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.4.205

13. Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., Zeugner A., Aliev Z.S., Gass S., Wolter A. U. B, Koroleva A. V., Estyunin D., Shikin A. M., BlancoRey M., Hoffmann M., Vyazovskaya A. Yu, Eremeev S. V., Koroteev Y. M., Amiraslanov I. R., Babanly M. B., Mamedov N. T., Abdullayev N. A., Zverev V. N., Büchner B., Schwier E. F., Kumar S., Kimura A., Petaccia L., Di Santo G., Vidal R. C., Schatz S., Kisner K., Min C. H., Moser S. K., Peixoto T. R. F., Reinert F., Ernst A., Echenique P. M., Isaeva A., Chulkov E. V. Prediction and observation of the first antiferromagnetic topological insulator. *Nature*. 2019;576(7787): 416–422. https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9

14. Zhang D., Shi M., Zhu T., Xing D., Zhang H., Wang J. Topological axion states in the magnetic insulator $MnBi_2Te_4$ with the quantized magnetoelectric effect. *Physical Review Letters*. 2019;122(20): 206401(1-6). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.206401

15. Klimovskikh I. I., Otrokov M. M., Estyunin D., Eremeev S. V., Filnov S. O., Koroleva A., Shevchenko E., Voroshnin V., Rusinov I. P., Blanco-Rey M., Hofmann 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., Di Santo G., Ernst A., Echenique P. M., Mamedov N. T., Shikin A. M., Chulkov E. V. Tunable 3D/2D magnetism in the

($MnBi_2Te_4$) $(Bi_2Te_3)_m$ topological insulators family. *npj Quantum Materials*. 2020; 5(54): 1–9. https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9

16. Estyunin D. A. , Klimovskikh I. I. , Shikin A. M., Schwier E. F., Otrokov M. M., Kumira 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(2): 021105(1-7). https://doi.org/10.1063/1.5142846

17. He K. $MnBi_2Te_4$-family intrinsic magnetic topological materials. *npj Quantum Mateialsr*.2020;5(1): 90(1-4). https://doi.org/10.1038/s41535-020-00291-5

18. Jahangirli Z. A., Alizade E. H., Aliev Z. S., Otrokov M. M. Ismayilova N. A., Mammadov S. N., Amiraslanov I. R., Mamedov N. T., Orudjev G. S., Babanly M. B., Shikin A. M., Chulkov E. V. Electronic structure and dielectric function of Mn-Bi-Te layered compounds. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2019;37(6): 062910(1-6). https://doi.org//10.1116/1.5122702

19. Yuan Y., Wang X., Li H., Li J., Ji Y., Hao Z., Wu Y., He K., Wang Y., Xu Y., Duan W., Li W., Xue Q. Electronic states and magnetic response of $MnBi_2Te_4$ by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Nano Letters*. 2020;20(5): 3271–3277. https:/doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00031

20. Zhou L., Tan Z., Yan D., Fang Z., Shi Y., Weng H. Topological phase transition in the layered magnetic compound $MnSb_2Te_4$: Spin-orbit coupling and interlayer coupling dependence. *Physical Review B*. 2020;102: 085114(1-8). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.085114

21. Garrity K. F., Chowdhury S., Tavazza F. M. Topological surface states of $MnBi_2Te_4$ at finite temperatures and at domain walls. *Physical Review Materials*. 2021;5: 024207(1-6). https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.024207

22. Ovchinnikov D., Huang X., Lin Z. … Xu X. Intertwined topological and magnetic orders in atomically thin chern insulator $MnBi_2Te_4$. *Nano Letters*. 2021;21(6): 2544–2550. https://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c05117

23. Swatek P., Wu Y., Wang L. L. Gapless dirac surface states in the antiferromagnetic topological insulator $MnBi_2Te_4$. *Physical Review* B. 2020;101(16): 161109(1-6). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.161109

24. Zhu T., Bishop A. J., Zhou T., Zhu M., O'Hara D. J., Baker A. A., Cheng S., Walko R. C., Repicky J. J., Liu T., Gupta J. A., Jozwiak C. M., Rotenberg E., Hwang J., Žutic I., Kawakami R. K. Synthesis, magnetic properties, and electronic structure of magnetic topological insulator $MnBi_2Se_4$. *Nano Letters*. 2021;21(12): 5083-5090, https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00141

25. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Tagiev D. B., Yusibov Yu. 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(13): 1649–1671. https://doi.org/10.1134/S0036023619130035

26. Kertman A. V., Ruseikina A. V. Phase equilibria in $BaS–In_2S_3$ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*.2020;65(11): 1756–1761. https://doi.org/10.1134/S003602362011008X

27. Zlomanov V. P., Khoviv A. M., Zavrazhnov A. Yu. Physicochemical analysis and synthesis of nonstoichiometric solids. *Materials Science – Advanced Topics*. 2013, Chapter 5, pp. 103–128. https://doi.org/10.5772/54815

28. Mammadov F. M., Amiraslanov I. R., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Phase relations in the $FeSe–FeGa_2Se_4–FeIn_2Se_4$ system: refinement of the crystal structures of $FeIn_2Se_4$ and $FeGaInSe_4$. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2019;40(6): 787–796. https://doi.org/10.1007/s11669-019-00768-2

29. Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Амирасланов И. Р., Бабанлы М. Б. Фазовая диаграмма системы $FeGa_2Se_4–FeIn_2Se_4$ и кристаллическая структура FeGaInSe4. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(4): 604–610. https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/633

30. Mammadov F. M., Amiraslanov I. R., Aliyeva Y. R., Ragimov S. S., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Phase equilibria in the $MnGa_2Te_4$-$MnIn_2Te_4$ system, crystal structure and physical properties of $MnGaInTe_4$. *Acta Chimica Slovenica*. 2019;66(2): 466–472. https://doi.org/10.17344/acsi.2019.4988

31. Mammadov F. M., Babanly D. M., Amiraslanov I. R., Tagiev D. B., Babanly M. B. $FeS–Ga_2S_3–In_2S_3$ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021;66(10): 1533–1543. https://doi.org/10.1134/S0036023621100090

32. Binary alloy phase diagrams. Massalski T. B. (ed.). ASM International, Materials Park, Ohio, USA: 1990. 3875 p.

33. Phase Diagrams for Binary Alloys..Okamoto H. (ed.), 2nd Edition. ASM International, Materials Park, Ohio, USA: 2010. 900 p.

34. Mammadov F. M.. New version of the phase diagram of the MnTe- Ga_2Te_3 system. *New Materials, Compounds and Applications*. 2021;5(2): 116–121. Режим доступа: http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V5N2/MammadovF.pdf

35. Mammadov F. M. Refinement of the phase diagram of the $MnTe–In_2Te_3$ system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2021;2: 37–41. https://doi.org/10.32737/0005-2531-2021-2-37-41

36. Chevalier P. Y., Fischer E., Marbeuf A. A thermodynamic evaluation system of the Mn-Te binary. *Thermochimica Acta*. 1993;223: 51–63. https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80119-U

37. Range K.-J., Hubner H.-J. $MnGa_2Se_4$ and $MnGa_2Te_4$. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1976;31(6): 886–887. https://doi.org/10.1515/ZNB-1976-0632

38. Cannas M., Garbato A., Garbato L., Ledda F., Navarra G. Crystal growth and structure of $MnGa_2Te_4$. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 1996;32: 171–183. https://doi.org/10.1016/0960-8974(95)00020-8

Информация об авторах

Фаик Мамедага Мамедов, PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).
https://orcid.org/0000-0003-3317-7438
faikmamadov@mail.ru

Самира Закир Имамалиева, PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).
https://orcid.org/0000-0001-8193-2122
samira9597a@gmail.com

Ясин Иса Джафаров, д. х. н., доцент, Бакинский государственный университет (Баку, Азербайджан).
https://orcid.org/0000-0002-6597-2252
yasin_cafarov@mail.ru

Ихтияр Бахрам Бахтиярлы, д. х. н., профессор, заведующий лаборатории, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).
https://orcid.org/0000-0002-7765-0672
ibbakhtiarli@mail.ru

Бабанлы Магомед Баба оглы, д. х. н., профессор, член-корр. НАН Азербайджана, исполняющий директор, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).
https://orcid.org/0000-0001-5962-3710
babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 01.02.2022; одобрена после рецензирования 21.04.2022; принята к публикации 15.06.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.