

УДК 546(711.23.681)

УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ $\text{MnSe-Ga}_2\text{Se}_3$

© 2024 г. Ф. М. Мамедов^{a, b, *}, Р. М. Агаева^b, И. Р. Амирасланов^c, М. Б. Бабанлы^a

^aИнститут катализа и неорганической химии, пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

^bАзербайджанский государственный педагогический университет, ул. У. Гаджибеyli, 68, Баку, AZ-1000 Азербайджан

^cИнститут физики, пр-т Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан

*e-mail: faikmatadov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.

После доработки 02.10.2023 г.

Принята к публикации 02.10.2023 г.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа повторно изучена система $\text{MnSe-Ga}_2\text{Se}_3$ и построена ее фазовая диаграмма, которая несколько отличается от представленной в литературе. Установлено, что система характеризуется образованием промежуточной фазы (γ) с широкой (47–61 мол. % Ga_2Se_3) областью гомогенности. На основе Ga_2Se_3 также обнаружена широкая область (~30 мол. %) твердых растворов. Показано, что γ -фаза претерпевает полиморфное превращение $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ при 1183–1193 К для различных составов. Высокотемпературная γ' -фаза имеет точку минимума плавления с координатами 1205 К и 55 мол. % Ga_2Se_3 и находится в перитектическом равновесии с твердыми растворами на основе обоих исходных бинарных соединений. С учетом порошковых дифракционных данных определены параметры тетрагональной решетки γ -фазы, содержащей 50 и 60 мол. % Ga_2Se_3 . Не подтверждено указанное ранее тройное соединение $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными.

Ключевые слова: селениды марганца-галлия, фазовая диаграмма, твердые растворы, область гомогенности, магнитные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X24010089 EDN: ZZKDHQ

ВВЕДЕНИЕ

Сложные халькогениды переходных металлов типа MB_2X_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $\text{B} = \text{Ga, In, Sb, Bi}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$) со слоистой структурой широко исследованы благодаря своим магнитным, электрическим и оптическим свойствам. Соединения этого класса перспективны для создания на их основе лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем [1–11].

В последнее время большое внимание привлекают также слоистые соединения, содержащие 3d-переходные металлы и сурьму или висмут, например MnBi_2Te_4 , MnSb_2Te_4 и MnBi_2Se_4 . Они стали предметом интенсивных исследований как новый уникальный класс функциональных материалов — магнитные топологические изоляторы, которые сочетают в себе свойства антиферромагнетика и топологического изолятора. Эти материалы перспективны для создания на их основе новых устройств квантовой памяти и обработки информации [12–24].

В то же время в работе [25] представлены подробные расчеты электронных, оптических и тепло-транспортных свойств тройных слоистых халькоге-

нидов типа FeX_2Y_4 ($\text{X} = \text{Ga, In}$; $\text{Y} = \text{S, Se, Te}$), важных для возобновляемой энергии. Показано, что эти материалы интересны для фотокатализа, фотогальваники и термоэлектрического применения.

Изменяя химический состав вышеуказанных соединений путем катионных и анионных замещений, можно управлять их свойствами и, возможно, добиться их улучшения, что может быть использовано при разработке материалов (электрических, оптических, магнитных) с новыми многофункциональными свойствами [26–31].

Вышеизложенное показывает актуальность исследований, направленных на получение и изучение свойств твердых растворов на основе соединений типа MB_2X_4 .

Возможность реализации синтеза и выращивания кристаллов многокомпонентных халькогенидных соединений и фаз переменного состава в значительной степени зависит от надежности данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах [32–34]. Фазовая диаграмма отображает фазовые соотношения между всеми существующими фазами в исследуемой системе и дает информацию о природе их образования, термической стабильности,

фазовых превращениях и областях первичной кристаллизации [32].

Ранее с целью поиска и разработки физико-химических основ создания новых магнитных полупроводников нами были предприняты исследования фазовых равновесий в системах $\text{MX}-\text{Ga}_2\text{X}_3-\text{In}_2\text{X}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [35–39]. Наши предварительные экспериментальные результаты, полученные при исследовании системы $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$, выявили их несоответствие с известными вариантами [40, 41] фазовой диаграммы граничной системы $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$. В связи с этим целью настоящей работы явилось получение новой уточненной картины фазовых равновесий в системе $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$.

Исходные соединения исследуемой системы детально изучены. Соединение MnSe плавится конгруэнтно при 1875 К и имеет три модификации: стабильную низкотемпературную α - MnSe , кристаллизующуюся в кубической структуре типа NaCl (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с периодом решетки $a = 0.5456$ нм, и две нестабильные — β - MnSe и γ - MnSe . β - MnSe кристаллизуется в кубической структуре типа сфалерита (пр. гр. $F\bar{4}3m$) с параметром $a = 0.583$ нм, а γ - MnSe — в гексагональной структуре типа вюртцита (пр. гр. $P6_3mc$): $a = 0.413$, $c = 0.673$ нм [42, 43].

Ga_2Se_3 плавится конгруэнтно при 1293 К [43] и кристаллизуется в кубической структуре (пр. гр. $F\bar{4}3m$) [44] с периодом решетки $a = 0.5429$ нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Исходные соединения MnSe и Ga_2Se_3 синтезировали сплавлением стехиометрических количеств элементарных компонентов высокой степени чистоты (марганец, номер по каталогу 7439-96-5, галлий — 7440-55-3, селен — 7782-49-2) компании Alfa Aesar в откачанных до $\sim 10^{-2}$ Па и запаянных ампулах из кварцевого стекла с последующим медленным охлаждением в выключенной печи. Во избежание взаимодействия кварца с марганцем синтез MnSe проводили в графитизированных ампулах.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Температуры плавления MnSe и Ga_2Se_3 (1875 и 1293 К соответственно), определенные методом ДТА, совпадают с имеющимися в литературе значениями [42, 43]. В результате расшифровки порошковых рентгенограмм получены следующие кристаллографические данные: MnSe — кубическая, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 0.54542(4)$ нм, Ga_2Se_3 — кубическая, пр. гр. $F\bar{4}3m$, $a = 0.54284(2)$ нм, которые хорошо согласуются с литературными [43, 44].

Сплавы исследуемой системы были приготовлены сплавлением вышеуказанных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим термическим отжигом при 800 К в течение 500 ч с последующим охлаждением в выключенной печи. Серия сплавов после отжига была закалена вбрасыванием ампул в ледяную воду.

Методы исследования. Исследования проводили методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). ДТА образцов массой 0.1–0.3 г проводили в вакуумированных кварцевых ампулах на установке Netzsch STA 449 F3 (платинородиевые термодпары) в интервале температур от комнатной до ~ 1450 К со скоростью нагревания 10 град/мин.

РФА порошковых образцов выполняли на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия; $\text{CuK}\alpha$ -излучение, интервал углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, скорость съемки 0.03°/0.2 мин). Параметры кристаллических решеток уточнены с помощью программ EVA и TOPAS 4.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка данных ДТА и РФА приготовленных сплавов позволила получить новую уточненную картину фазовых равновесий в системе $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$. Ниже в тексте, на рисунках и в таблицах приняты следующие обозначения фаз: α - и β -твердые растворы на основе MnSe и Ga_2Se_3 ; γ' - и γ -твердые растворы на основе высоко- и низкотемпературной модификаций соединения MnGa_2Se_4 .

Согласно данным РФА (рис. 1) отожженных образцов, в области составов ≥ 70 мол. % Ga_2Se_3 сплавы являются однофазными и имеют кубическую структуру Ga_2Se_3 . Сплавы состава 50 и 60 мол. % Ga_2Se_3 имеют идентичные дифракционные картины, которые качественно отличаются от дифрактограмм исходных бинарных соединений и полностью индицируются в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4$). В то же время методом РФА установлено, что отожженные при 800 К сплавы из интервалов составов 5–45 и 60–70 мол. % Ga_2Se_3 состоят из двухфазных смесей $\alpha + \gamma$ и $\gamma + \beta$ соответственно. В качестве примеров на рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы образцов состава 30 и 65 мол. % Ga_2Se_3 .

Таким образом, согласно данным РФА, при комнатной температуре растворимость на основе соединений Ga_2Se_3 и MnSe по разрезу $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ составляет ~ 30 и ~ 5 мол. %, а область гомогенности γ -фазы охватывает интервал составов ~ 47 –60 мол. % Ga_2Se_3 .

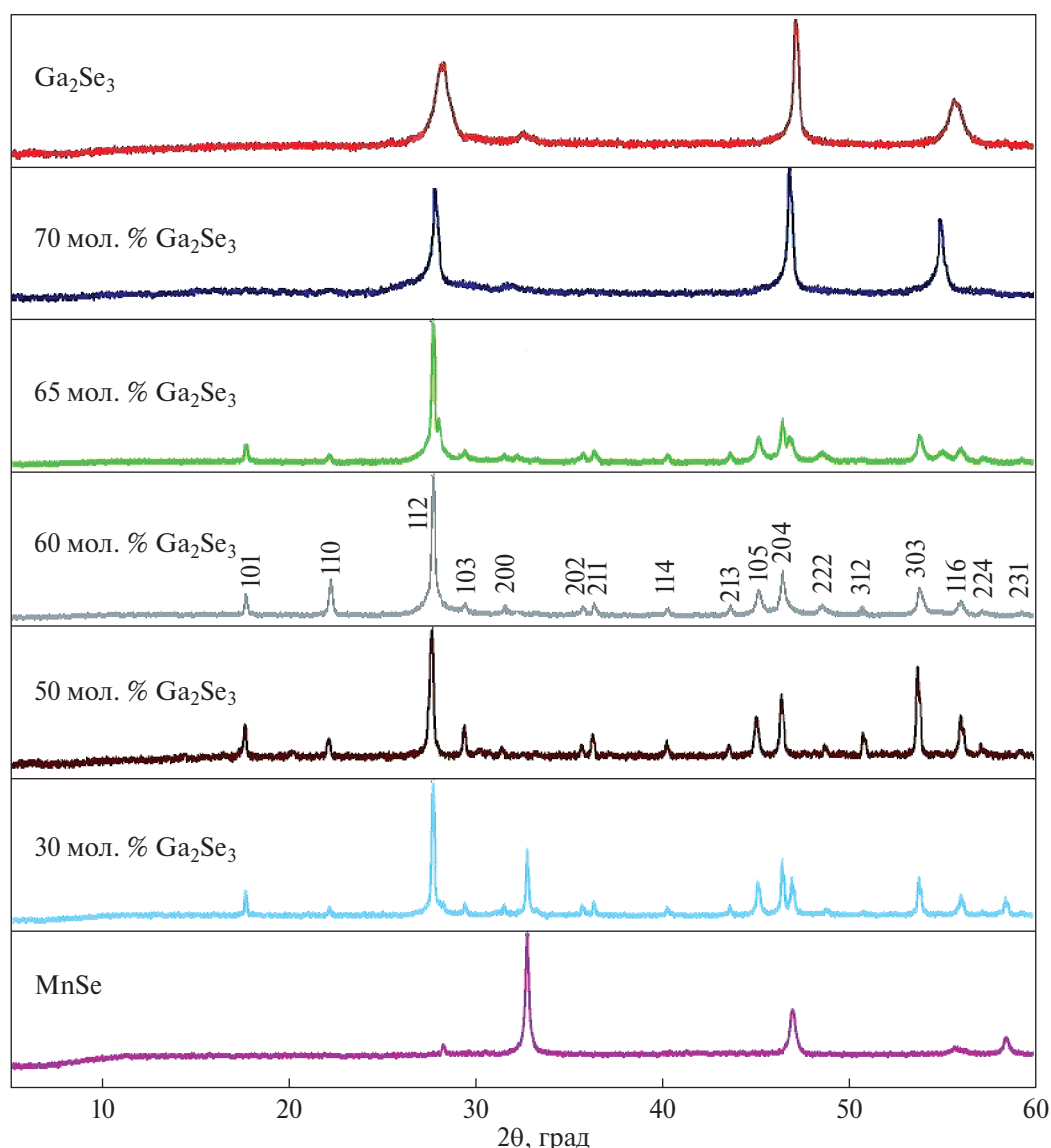


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы сплавов системы MnSe–Ga₂Se₃.

Индексированием порошковых дифрактограмм определены типы и параметры кристаллических решеток соединений MnSe, Ga₂Se₃ и MnGa₂Se₄, а также твердых растворов на основе двух последних (табл. 1). В этой же таблице приведены литературные данные для указанных соединений. В табл. 2 представлены дифракционные данные для γ -фазы состава 60 мол. % Ga₂Se₃ и результаты их индексирования. Полученные нами кристаллографические параметры MnGa₂Se₄ близки к результатам работы [45] (табл. 1).

Интерпретация данных ДТА нагревания отожженных сплавов системы MnSe–Ga₂Se₃ (табл. 3) с учетом представленных выше результатов РФА позволила построить новую фазовую T – x -диаграмму этой системы (рис. 2). Как следует из данной диаграммы, система является практически квазибинар-

ной и характеризуется образованием промежуточной фазы переменного состава, а также ограниченных областей твердых растворов на основе исходных бинарных соединений. γ' -Фаза имеет точку минимума (55 мол. % Ga₂Se₃) на кривых ликвидуса и солидуса и находится в перитектическом равновесии с твердыми растворами на основе обоих исходных бинарных соединений:



Перитектические точки имеют координаты 45 мол. % Ga₂Se₃ и 1223 К (p_1), 60 мол. % Ga₂Se₃ и 1216 К (p_2). Слабые, но четкие термические эффекты при температурах 1183–1193 К отнесены нами к полиморфному переходу $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ [40]. При стехиометрическом составе MnGa₂Se₄ температура перехода

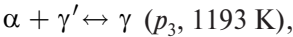
Таблица 1. Фазовые составы сплавов и кристаллографические параметры фаз в системе MnSe–Ga₂Se₃

Состав, мол. % Ga ₂ Se ₃	Фаза	Тип и параметры кристаллической решетки, нм
Ga ₂ Se ₃	β	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.54284(2)$ Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.5429$ [44]
90	β	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.54443(3)$
80	β	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.54761(5)$
70	β	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.54921(4)$
60	γ	Тетрагональная, $I4$, $a = 0.56601(3)$, $c = 1.07623(5)$
50 (MnGa ₂ Se ₄)	γ'	Тетрагональная, $I4$, $a = 0.56791(3)$, $c = 1.07661(5)$ Тетрагональная, $I4$, $a = 0.56770(1)$, $c = 1.07610(6)$ [45] Орторомбическая, $Pna21$, $a = 1.350$, $b = 0.80$, $c = 0.65$ [45]
MnSe	α	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.54542(4)$ Кубическая, $\bar{4}3m$, $a = 0.5456$ [42]

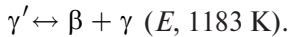
Таблица 2. Результаты индирования порошковой дифрактограммы сплава состава 60 мол. % Ga₂Se₃

2θ, град	d , Å	I , %	h k l
17.6905	5.00954	8	1 0 1
22.1933	4.00230	16	1 1 0
27.7568	3.21143	100	1 1 2
29.4545	3.03008	6	1 0 3
31.5887	2.83005	4	2 0 0
35.8212	2.50477	4	2 0 2
36.4340	2.46404	6	2 1 1
40.3605	2.23291	4	1 1 4
43.7324	2.06825	4	2 1 3
45.0235	2.01189	10	1 0 5
46.5359	1.94997	24	2 0 4
48.4956	1.87565	4	2 2 2
53.9428	1.69812	12	3 1 2
54.9419	1.66985	6	3 0 3
56.1464	1.63685	6	1 1 6
57.3348	1.60571	4	2 2 4
59.4559	1.55339	4	3 2 1

составляет 1190 К. В области составов, богатых MnSe, полиморфный переход происходит по перитектоидной реакции:



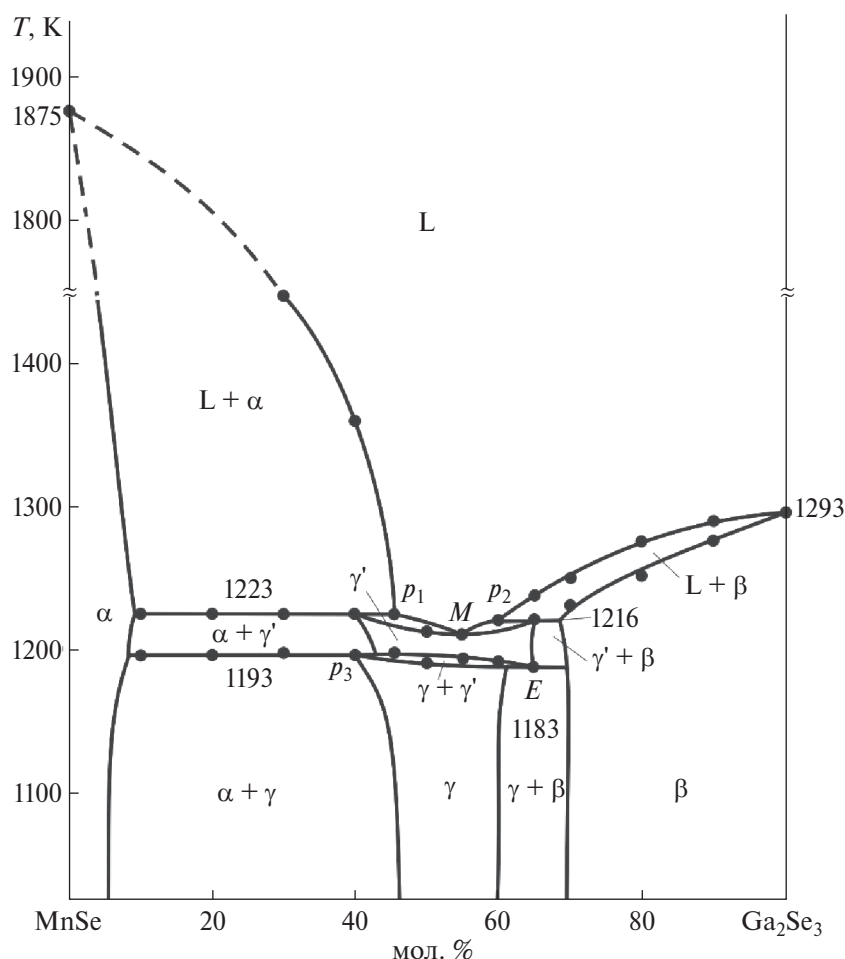
а в области, богатой Ga₂Se₃ – по эвтектоидной реакции:



Для подтверждения наличия фазового перехода $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ нами получена порошковая дифрактограмма образца состава 50 мол. % Ga₂Se₃, закаленного при температуре от 1200 К (рис. 3). Она состоит из сово-

купности линий отражения низкотемпературной тетрагональной (γ) и высокотемпературной орторомбической (γ') фаз. Повторная закалка также не привела к получению γ'-фазы в однородном виде, что, по-видимому, связано с узким температурным интервалом ее существования. Анализ дифрактограммы закаленного образца показал, что линии отражения γ'-фазы практически совпадают с литературными данными для высокотемпературной орторомбической модификации MnGa₂Se₄.

На рис. 4 представлены кривые ДТА нагревания некоторых отоженных сплавов массой 0.1 г исследуемой системы. Сопоставление с T – x -диаграммой

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы MnSe–Ga₂Se₃.Таблица 3. Результаты ДТА сплавов системы MnSe–Ga₂Se₃

Состав, мол. % Ga ₂ Se ₃	Термические эффекты, К
10	1193; 1220
20	1195; 1225
30	1191; 1223–1450
40	1193; 1223–1365
50	1190; 1210
55	1188; 1203
60	1186; 1215
65	1183; 1216–1238
70	1220–1248
80	1250–1273
90	1275–1285
100	1293

показывает, что четкие термические эффекты на кривой ДТА образца состава 40 мол. % Ga₂Se₃ при 1193 и 1223 К отвечают полиморфному переходу и перитектическому разложению γ'-фазы соответственно, а слабый размытый эффект при 1365 К —

концу плавления. Аналогичным образом термограммы сплавов состава 50 и 65 мол. % Ga₂Se₃ четко отражают полиморфные переходы (для последнего эвтектическое равновесие) и плавление образца.

Сопоставим построенную нами *T*–*x*-диаграмму с данными работ [40, 41]. Сначала отметим, что одно из двух тройных соединений, указанных в [41], а именно Mn₂Ga₂Se₅, нами не подтверждено. Согласно нашим данным, сплав этого состава является двухфазным: α + γ (рис. 1, 2). Кроме того, по нашим данным, второе промежуточное соединение MnGa₂Se₄ имеет широкую область гомогенности и не имеет дистектического максимума плавления. Нами также не подтверждены эвтектические равновесия при температурах 1118 и 1148 К, указанные в [41]. Общий контур фрагмента *T*–*x*-диаграммы, представленного в [43], более близок к нашим данным. Согласно [40], соединение MnGa₂Se₄ образуется по перитектической реакции при 1228 К и претерпевает полиморфный переход при 1193 К. Следует также отметить, что авторами [40, 41], как и нами, показано наличие широкой области гомо-

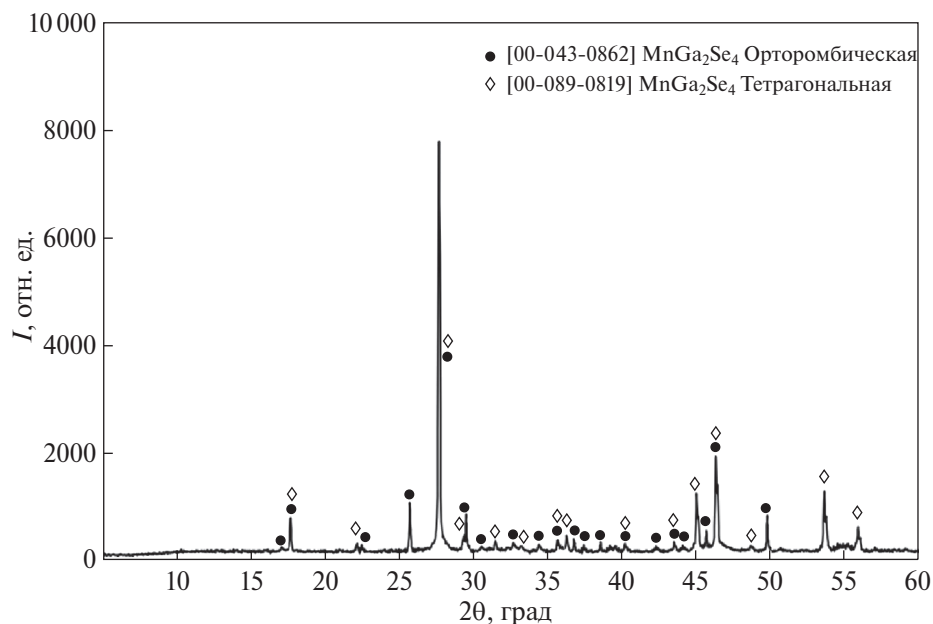


Рис. 3. Порошковая дифрактограмма образца состава MnGa_2Se_4 , закаленного от 1200 К.

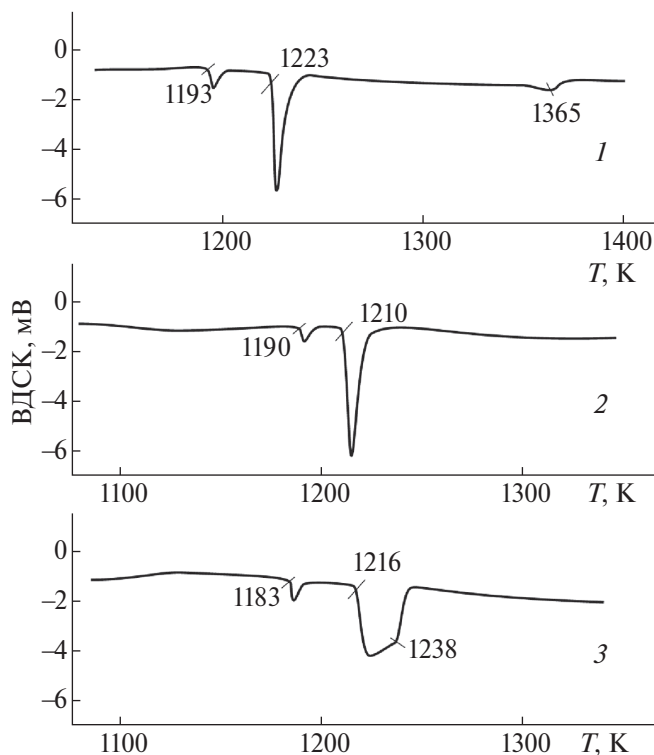


Рис. 4. Кривые ДТА нагрева некоторых отоженных сплавов системы $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$: 1 — 40, 2 — 50, 3 — 65 мол. % Ga_2Se_3 .

генности на основе Ga_2Se_3 . По-видимому, это можно объяснить тем, что при замещении катионов Ga^{3+} катионами Mn^{2+} с близким кристаллографическим радиусом происходит частичное заполнение вакантных катионных позиций, что стабилизирует

кубическую решетку Ga_2Se_3 со стехиометрическими дефектами [44].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным ДТА и РФА тщательно гомогенизированных образцов построен новый вариант фазовой T – x -диаграммы системы $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$, который отличается от двух известных ранее. Установлено, что тройное соединение MnGa_2Se_4 является фазой переменного состава (γ) с широкой областью гомогенности (47–61 мол. % Ga_2Se_3) при комнатной температуре. Выявлена также широкая (~30 мол. %) область твердых растворов на основе Ga_2Se_3 . Промежуточная γ -фаза претерпевает фазовый переход ($\gamma' \leftrightarrow \gamma$), температура которого в зависимости от состава меняется в интервале 1183–1193 К. Предельные составы γ' -фазы плавятся инконгруэнтно по перитектическим реакциям $L + \alpha \leftrightarrow \gamma'$ и $L + \beta \leftrightarrow \gamma'$ при 1223 и 1216 К соответственно. При составе 55 мол. % Ga_2Se_3 и температуре 1205 К имеется точка минимума плавления. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными. В частности, показано отсутствие тройного соединения состава $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$, ранее указанного в литературе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов, интересов или личных отно-

шений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hyun Jung K., Tiwari A.P., Hwang E. et al.* // Adv. Sci. 2018. V. 5. № 7. P. 1800068.
<https://doi.org/10.1002/advs.201800068>
2. *Xia C., Li J.* // J. Semicond. 2016. V. 37. № 5. P. 051001.
<https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/5/051001>
3. *Wyżga P., Veremchuk I., Bobnar M. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2020. V. 646. № 14. P. 1091.
<https://doi.org/10.1002/zaac.202000014>
4. *Karthikeyan N., Aravindsamy G., Balamurugan P. et al.* // Mater. Res. Innovations. 2018. V. 22. № 5. P. 278.
<https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1314882>
5. *Bose A., Banerjee R., Narayan A.* // Condens. Matter. 2022. V. 2. P. 1. <https://arxiv.org/pdf/2202.03317v2.pdf>
6. *Yang J., Zhou Z., Fang J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 115. № 22. P. 222101.
<https://doi.org/10.1063/1.5126233>
7. *Hwang Y., Choi J., Ha Y. et al.* // Curr. Appl. Phys. 2020. V. 20. № 1. P. 212.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.005>
8. *Sagredo V., Torres T.E., Delgado G.E. et al.* // Rev. Mex. Fis. 2019. V. 65. № 1. P. 14. https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2019000100014
9. *Zhang B., Liu Y., Zhu H. et al.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2023. V. 30. P. 13438.
<https://doi.org/10.1007/s11356-022-22929-6>
10. *Pauliukavets S.A., Bychek I.V., Patapovich M.P.* // Inorg. Mater: Appl. Res. 2018. V. 9. № 2. P. 207. <https://doi.org/10.1134/S2075113318020223> [Павлюковец С.А., Бычек И.В., Патапович М.П. // Перспективные материалы. 2017. № 12. С. 26. <https://www.j-pm.ru/12-articles-1-9/>]
11. *Kim H., Liu X., Kim M. et al.* // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 1. P. 164.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03146>
12. *Eremeev S.V., Otrokov M.M., Chulkov E.V.* // Nano Lett. 2018. V. 18. № 10. P. 6521.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03057>
13. *Otrokov M.M., Klimovskikh I.I., Bentmann H. et al.* // Nature. 2019. V. 576. № 7787. P. 416.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
14. *Haoyu L., Yiya H., Qixun G. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2023. V. 56. № 4. P. 045302.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aca61e>
15. *Klimovskikh I.I., Otrokov M.M., Estyunin D. et al.* // npj Quantum Mater. 2020. V. 5. № 54.
<https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
16. *Estyunin D.A., Klimovskikh I.I., Shikin A.M. et al.* // APL Mater. 2020. V. 8. № 2. P. 021105.
<https://doi.org/10.1063/1.5142846>
17. *Walko R.C., Zhu T., Bishop A.J. et al.* // Phys. E. 2022. V. 143. P. 115391.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115391>
18. *Yonghao Y., Xintong W., Hao L. et al.* // Nano Lett. 2020. V. 20. № 5. P. 3271.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00031>
19. *Zhou L., Tan Z., Yan D. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2020. V. 102. № 8. P. 085114.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.085114>
20. *Garrity K.F., Chowdhury S., Tavazza F.M.* // Phys. Rev. Materials. 2021. V. 5. № 2. P. 024207.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.024207>
21. *Ovchinnikov D., Huang X., Lin Z. et al.* // Nano Lett. 2021. V. 21. № 6. P. 2544.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c05117>
22. *Swatek P., Wu Y., Wang L.L.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2020. V. 101. № 16. P. 161109.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.161109>
23. *Zhu T., Bishop A.J., Zhou T. et al.* // Nano Lett. 2021. V. 21. № 12. P. 5083.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00141>
24. *Garnica M., Otrokov M., Aguilar P.C. et al.* // npj Quantum Mater. 2022. V. 7. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41535-021-00414-6>
25. *Sharan A., Sajjad M., Singh D.J. et al.* // Phys. Rev. Materials. 2022. V. 6. № 9. P. 094005.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.094005>
26. *Tarasov A.V., Makarova T.P., Estyunin D.A. et al.* // Symmetry. 2023. V. 15. № 2. P. 469.
<https://doi.org/10.3390/sym15020469>
27. *Djeutedjeu H., Lopez J.S., Lu R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 23. P. 9249.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b01884>
28. *Levy I., Forrester C., Ding X. et al.* // Scientific Reports. 2023. V. 13. P. 7381.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-34585-y>
29. *Moroz N.A., Lopez J.S., Djeutedjeu H. et al.* // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 23. P. 8570.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03293>
30. *Levy I., Forrester C., Deng H. et al.* // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22. № 5. P. 3007.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01453>
31. *Liu Y., Kang Ch., Stavitski E. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 15. P. 155202.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.155202>
32. *Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
33. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1649.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
34. *Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Qasymov V.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 558. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040124> [Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Гасымов В.А. и др. // Журн.

- неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 519. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21040127>
35. Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Imamaliyeva S.Z. *et al.* // J. Phase Equilib. Diffus. 2019. V. 40. № 6. P. 787. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00768-2>
 36. Mamedov F.M., Babanly D.M., Amiraslanov I.R. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11. P. 1747. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110121> [Мамедов Ф.М., Бабанлы Д.М., Амирасланов И.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1535. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110124>]
 37. Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Aliyeva Y.R. *et al.* // Acta Chim. Slovenica. 2019. V. 66. P. 466. <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.4988>
 38. Mammadov F.M., Babanly D.M., Amiraslanov I.R. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1533. <https://doi.org/10.1134/S0036023621100090> [Мамедов Ф.М., Бабанлы Д.М., Амирасланов И.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1457. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21100093>]
 39. Mammadov F.M., Niftiev N.N., Jafarov Ya.I. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 10. P. 1623. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600769> [Мамедов Ф.М., Нифтиева Н.Н., Джафаров Я.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1459. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100142>]
 40. Pardo M.P., Flahaut J. // Mater. Res. Bull. 1978. V. 13. № 11. P. 1231. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90214-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90214-3)
 41. Бабаева П.К., Рустамов П.Г. // Исследования в области неорганической и физической химии. Баку: Элм, 1981. С. 53.
 42. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.Р. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. Кн. 1. С. 382.
 43. Massalski T.B. Binary alloy phase diagrams. Ohio: ASM International. Materials Park, 1990. 3875 p.
 44. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
 45. Cannas M., Garbato L., Geddo Lehmann A. *et al.* // Cryst. Res. Technol. 1998. V. 33. № 3. P. 417. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4079\(1998\)33:3<417::AID-CRAT417>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4079(1998)33:3<417::AID-CRAT417>3.0.CO;2-2)

REFINEMENT OF THE PHASE DIAGRAM OF THE MnSe–Ga₂Se₃ SYSTEM

F. M. Mammadov^{a,*}, R. M. Agayeva^b, I. R. Amiraslanov^c, M. B. Babanly^a

^a Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, AZ-1143 Baku, Azerbaijan

^b Azerbaijan State Pedagogical University, AZ-1000, Baku, Azerbaijan

^c Institute of Physics, AZ-1143, Baku, Azerbaijan

*e-mail: faikmammadov@mail.ru

Phase equilibria in the MnSe–Ga₂Se₃ system were re-investigated by differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD) methods and its phase diagram was constructed, which somewhat differs from that presented earlier in the literature. It was established that the system is characterized by the formation of an intermediate phase (γ) with a wide (47–61 mol % Ga₂Se₃) homogeneity region. Based on Ga₂Se₃, a wide (~30 mol %) areas of solid solutions was also found. It is shown that the γ -phase undergoes a polymorphic transformation $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ at 1183 – 1193 K for various compositions. The high-temperature γ' -phase has a minimum melting at 1205 K and 55 mol% Ga₂Se₃ and is in peritectic equilibria with solid solutions based on both initial binary compounds. Based on powder diffraction data, the tetragonal lattice parameters of the γ -phase with compositions of 50 and 60 mol % Ga₂Se₃ were determined. The previously indicated ternary compound of the Mn₂Ga₂Se₅ composition was not been confirmed. A comparative analysis of the obtained results with literature data was carried out.

Keywords: manganese–gallium selenides, phase diagram, solid solutions, homogeneity region, magnetic materials.