

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546 (72.681.682.23)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ  $\text{FeSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$

© 2020 г. Ф. М. Мамедов<sup>a, \*</sup>, Д. М. Бабанлы<sup>a, b</sup>, И. Р. Амирасланов<sup>c</sup>,  
Д. Б. Тагиев<sup>a</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>a, d</sup>

<sup>a</sup>Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана,  
пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

<sup>b</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
пр-т Азадлыг, 20, Баку, AZ-1010 Азербайджан

<sup>c</sup>Институт физики НАН Азербайджана, пр-т Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан

<sup>d</sup>Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ-1148 Азербайджан

\*e-mail: faikmamadov@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2020 г.

После доработки 17.06.2020 г.

Принята к публикации 20.06.2020 г.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа изучены фазовые равновесия в системе  $\text{FeSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$ . Построен ряд политермических сечений и изотермическое сечение при 1000 К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса. Установлено, что данная система квазитройная, поверхность ликвидуса состоит из полей первичной кристаллизации шести фаз. Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. На основе бинарных и тройных ( $\text{FeGa}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ ) соединений выявлены широкие области твердых растворов, представляющие интерес как магнитные материалы.

**Ключевые слова:** селенид железа-галлия, селенид железа-индия, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, твердые растворы, магнитные материалы

**DOI:** 10.31857/S0044457X20110124

ВВЕДЕНИЕ

Открытие топологических изоляторов [1, 2] в начале нашего столетия инициировало исследование в области химии, физики и материаловедения слоистых халькогенидов. Было установлено, что бинарные и сложные соединения со структурой тетрадимита, ранее изученные как термоэлектрические материалы [3, 4], проявляют также свойства топологического изолятора и имеют широкие перспективы применения в различных областях (от спинтроники и квантовых расчетов до медицины и систем безопасности [5–10]).

Среди сложных слоистых халькогенидов на основе переходных элементов важное место занимают тройные соединения типа  $\text{AB}_2\text{X}_4$  ( $\text{A} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ;  $\text{B} = \text{Ga, In, Sb, Bi}$ ;  $\text{X} = \text{S, Se, Te}$ ), которым присущи явления электронно- или оптически управляемого магнетизма и которые весьма интересны для использования при создании лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем [11–18]. В недавно опубликованных работах [19–21] были описаны слоистые соединения  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$

и др., представляющие большой интерес как магнитные топологические изоляторы.

Согласно данным [22–27], изменяя состав соединений  $\text{AB}_2\text{X}_4$  путем получения твердых растворов различных типов замещения, можно существенно улучшить и расширить диапазон функциональных характеристик указанных материалов.

Разработка методик и оптимизация условий синтеза и выращивания кристаллов многокомпонентных халькогенидных соединений и фаз переменного состава базируется на данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соответствующих систем [28–30]. В частности, для получения твердых растворов различных типов замещения на основе соединений типа  $\text{AB}_2\text{X}_4$  целесообразно исследование фазовых равновесий в квазитройных системах  $\text{AX}-\text{B}_2\text{X}_3-\text{B}'_2\text{X}_3$ ,  $\text{AX}-\text{A}'\text{X}-\text{B}_2\text{X}_3$  и взаимных системах  $3\text{AX} + \text{B}_2\text{X}'_3 \leftrightarrow 3\text{AX}' + \text{B}_2\text{X}_3$  (штрихи обозначают второй элемент данного семейства).

Настоящая работа является частью исследований сложных систем на основе халькогенидов переходных металлов [20, 31–33] и посвящена изу-

**Таблица 1.** Кристаллографические данные бинарных и тройных соединений системы FeSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Соединение	Тип, пр. гр. и параметры решетки	Литература
FeSe-ht	Гексагональная, пр. гр. $P6_3/mmc$ , $a = 0.3623(3)$ , $c = 0.5877(3)$ нм	[36]
FeSe-rt	Тетрагональная, пр. гр. $P4 = nmm$ , $a = 0.37747(3)$ , $c = 0.55297(6)$ нм	[37]
	Тетрагональная, пр. гр. $P4 = nmm$ , $a = 0.377338(5)$ , $c = 0.552415(11)$ нм	[36]
Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Кубическая, пр. гр. $F\bar{4}3m$ , $a = 0.5429$ нм	[38]
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -rt	Ромбоэдрическая, пр. гр. $P6_3$ , $a = 1.60$ , $c = 1.924$ нм	[40]
	Гексагональная, пр. гр. $R3m$ , $a = 0.405$ , $c = 2.877$ нм	
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -ht1	Ромбоэдрическая, $P6_5$ , $a = 0.711$ , $c = 1.930$ нм	[40]
	Ромбоэдрическая, $R3m$ , $a = 0.405$ , $c = 2.941$ нм	
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -ht2	Гексагональная, пр. гр. $P6_1$ , $a = 0.7133$ , $c = 1.934$ нм	[40]
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -ht3	Гексагональная, пр. гр. $P6_1$ , $a = 0.4014$ , $c = 0.964$ нм	[38]
FeGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	Кубическая, пр. гр. $F\bar{4}3m$ , $a = 0.554$ нм	[42]
	Кубическая, пр. гр. $F\bar{4}3m$ , $a = 0.5498(5)$ нм	[43]
	Кубическая, пр. гр. $F\bar{4}3m$ , $a = 0.5501$ нм	[44]
FeIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	Гексагональная, пр. гр. $P3m1$ , $a = 0.4007(5)$ , $c = 3.901(1)$ нм	[45]
	Гексагональная, пр. гр. $P3m1$ , $a = 0.4016$ , $c = 3.8975$ нм	[46]
	Гексагональная, пр. гр. $P3m1$ , $a = 0.40219(13)$ , $c = 3.9561(25)$ нм	[47]
Ga <sub>1.3</sub> In <sub>0.7</sub> Se <sub>3</sub>	Гексагональная, пр. гр. $P6_1$ , $a = 0.68328(2)$ , $c = 1.93335(7)$ нм	[39]

чению фазовых равновесий в системе FeSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

#### *Характеристики исходных соединений и граничных квазибинарных систем*

Согласно фазовой диаграмме системы Fe–Se [34, 35], соединение FeSe плавится конгруэнтно при 1348 К и претерпевает полиморфный переход при 730 К: высокотемпературная гексагональная фаза переходит в низкотемпературную тригональную фазу по перитектоидной реакции. Кристаллографические данные всех трех исходных соединений FeSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> приведены в табл. 1.

Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> плавится конгруэнтно при 1278 К [34] и кристаллизуется в кубической структуре [38] (табл. 1). Соединение In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> также плавится с открытым максимумом ( $T_{пл} = 1158$  К) и имеет полиморфные превращения при 148, 473, 923 и 1003 К [34]. Типы и параметры кристаллических решеток различных модификаций In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> приведены в табл. 1.

Граничные квазибинарные составляющие системы FeSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> изучены в работах [41–43, 48–50].

**Система FeSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**, согласно последнему уточненному варианту фазовой диаграммы [41], характеризуется образованием соединения FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, которое плавится конгруэнтно при 1285 К и образу-

ет эвтектики с исходными бинарными соединениями. Эвтектики имеют состав 27 и 67 мол. % Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и кристаллизуются при 1220 и 1195 К соответственно. При эвтектических температурах области гомогенности охватывают интервалы составов 0–4, 43–59 мол. % (1220 К) и 75–100 мол. % Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. При 725 К протекает эвтектоидная реакция  $\alpha \leftrightarrow \leftrightarrow (\text{FeSe})_1 + \gamma$ , где  $(\text{FeSe})_1$  – низкотемпературная модификация моноселенида железа. На основе FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> выявлены широкие области твердых растворов.

По данным ранее опубликованных работ, соединение FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> плавится конгруэнтно при 1318 К [42] или инконгруэнтно [43] при 1243 К.

**Фазовая диаграмма системы FeSe–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>** относится к дистектическому типу [50]. Соединение FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> плавится при 1195 К (температура плавления, по данным [49], равна 1253 К, а по данным [48] – 1173 К) и образует эвтектики с обоими бинарными соединениями. Эвтектики имеют координаты 40 мол. % In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 1170 К и 70 мол. % In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 1070 К [50].

**Система Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>** изучена в работах [38, 39, 41]. Согласно последнему уточненному варианту [41] фазовой диаграммы, в системе образуются широкие области твердых растворов на основе исходных соединений и промежуточной фазы Ga<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>3</sub> переменного состава. При 1000 К растворимость на основе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> составляет 25 и 45 мол. % соответственно, а область го-

могенности промежуточной фазы охватывает интервал составов 35–42 мол. % In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Литературные данные по кристаллографическим характеристикам соединений FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и фазы состава Ga<sub>1.3</sub>In<sub>0.7</sub>Se<sub>3</sub> представлены в табл. 1.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Синтез

Для проведения исследований сплавлением элементарных компонентов (железо – 99.995 мас. %, индий – 99.999 мас. %, галлий – 99.999 мас. % и селен – 99.99% фирмы Alfa Aesar) в стехиометрических соотношениях в откачанных до ~10<sup>-2</sup> Па и запаянных кварцевых ампулах были синтезированы соединения FeSe, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. Синтез проводили двухзонным методом в наклонной печи. Нижнюю “горячую” зону нагревали до 1350 К (FeSe), 1300 К (FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) или 1250 К (FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), верхнюю “холодную” – до 900 К, что несколько ниже температуры кипения селена (958 К) [51]. После исчезновения следов селена в “холодной” зоне ампулу полностью погружали в “горячую” зону, температуру понижали до 1000 К и выдерживали в течение 3 ч.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Температуры плавления FeSe, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, определенные методом ДТА, были равны 1348 ± 3, 1278 ± 3, 1160 ± 3, 1285 ± 3 и 1195 ± 3 К соответственно, что совпадает с данными работ [34, 41, 50].

Расшифровкой порошковых рентгенограмм получены следующие кристаллографические данные:

FeSe – тетрагональная, пр. гр.  $P\bar{4}nm$ ,  $a = 0.37743(4)$ ,  $c = 0.55301(7)$  нм,

Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – кубическая, пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 0.54251(5)$  нм,

In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – гексагональная, пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $a = 0.40804(5)$ ,  $c = 2.8712(14)$  нм,

FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> – кубическая, пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 0.55006(4)$  нм,

FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> – гексагональная, пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $a = 0.40219(13)$ ,  $c = 3.9161(25)$  нм,

которые хорошо согласуются с литературными данными (табл. 1).

Сплавы исследуемой системы (каждый массой 0.5 г) готовили сплавлением исходных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжигом при 1000 К в течение ~600 ч.

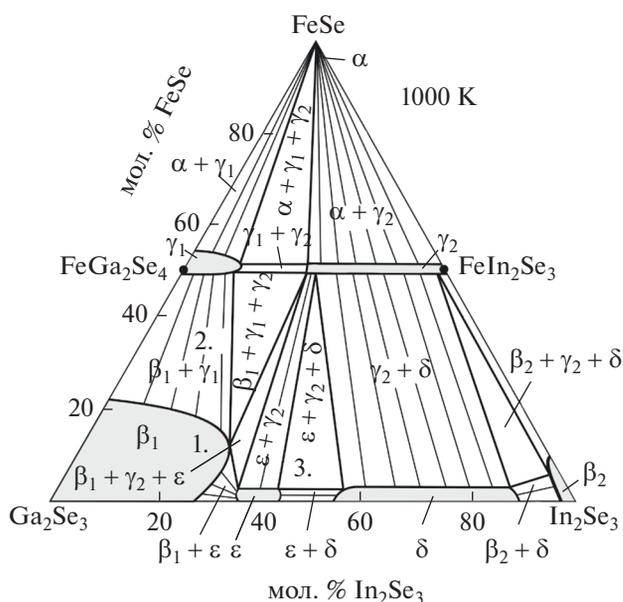


Рис. 1. Диаграмма твердофазных равновесий системы FeSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> при 1000 К. 1–3 – сплавы, для которых на рис. 2 приведены порошковые дифрактограммы.

#### Методы исследования

Дифференциальный термический анализ проводили на установке Netzsch 404 f1 Pegasus System (хромель-алюмелевые термопары) в интервале температур от комнатной до ~1400 К со скоростью нагревания 10 град/мин. Фазовые и структурные исследования проводили на основе порошковых дифракционных данных, полученных на дифрактометре D2 Phaser с помощью программ Eva и Topas 4.2 (фирма Bruker, Германия; CuK<sub>α</sub>-излучение, интервал углов 5° ≤ 2θ ≤ 80°, скорость съемки 0.03°/0.2 мин).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка полученных экспериментальных результатов, включая ранее опубликованные [33] по подсистеме FeSe–FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, с использованием данных по боковым системам [41, 50] позволила получить общую взаимосогласованную картину фазовых равновесий в системе FeSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (рис. 1–6, табл. 2, 3).

В таблицах и на рисунках, а также в тексте статьи использованы следующие обозначения твердых растворов на основе соединений и их различных модификаций: α – (FeSe-ht), β<sub>1</sub> – (Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), β<sub>2</sub> – (In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-ht3), γ<sub>1</sub> – (FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>), γ<sub>2</sub> – (FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>), δ – (In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-ht2), ε – (Ga<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>3</sub>).

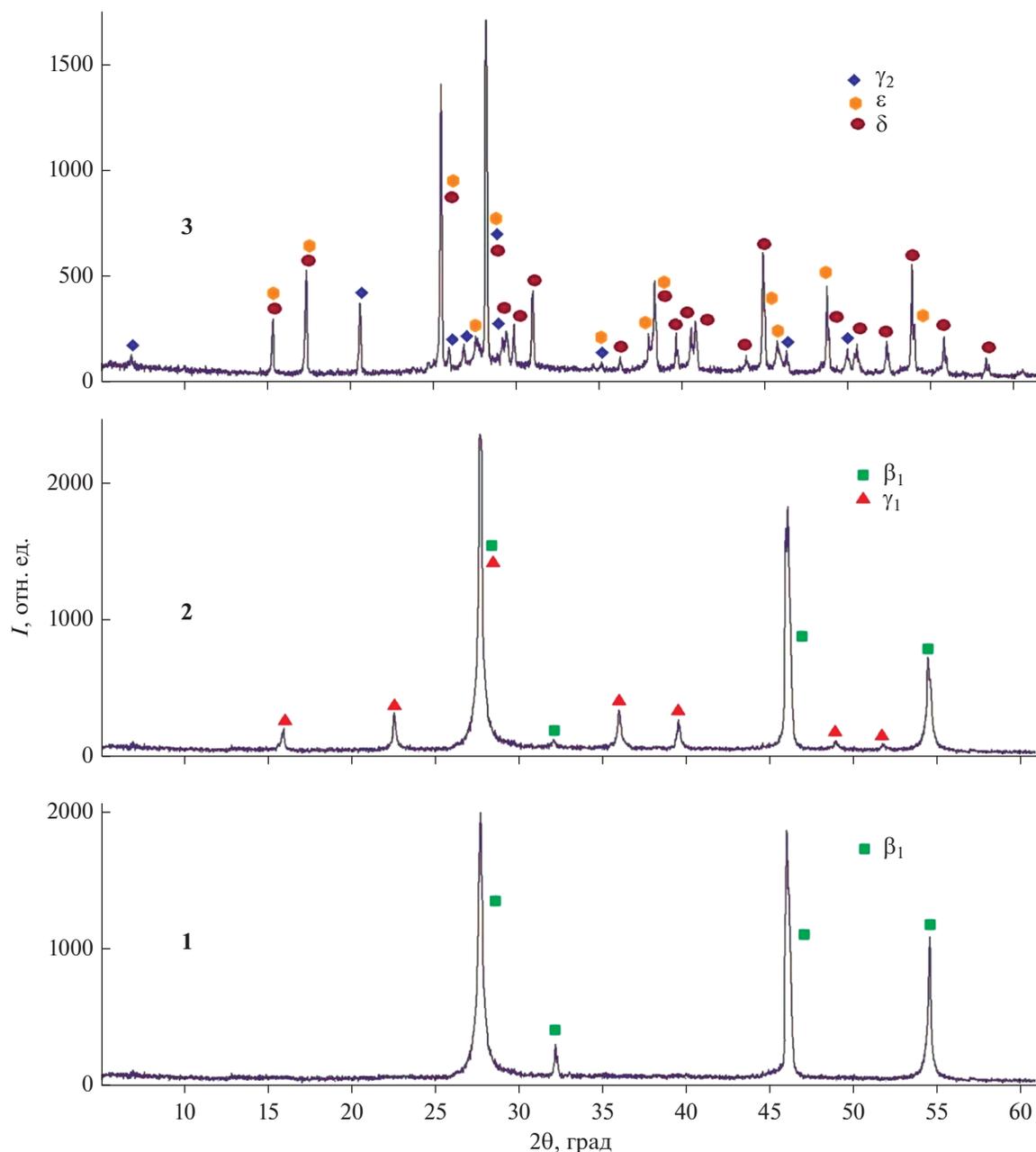


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы сплавов 1–3 системы  $\text{FeSe-Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ , указанных на рис. 1.

*Твердофазные равновесия в системе  
 $\text{FeSe-Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$*

Система характеризуется образованием областей твердых растворов различной протяженности на основе исходных бинарных и тройных соединений, а также промежуточной фазы  $\text{Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$  ( $\epsilon$ ) (рис. 1). Наибольшую протяженность имеет область гомогенности  $\beta_1$ -фазы на основе  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Области гомогенности  $\alpha$ - и  $\beta_2$ -фаз на основе высокотемпературных  $\text{FeSe}$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-ht3}$  относительно небольшие и составляют ~2–7 мол. %.

Области гомогенности  $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -фаз имеют вид полос шириной 2–5 мол. % и длиной 20 и 55 мол. % соответственно вдоль квазибинарного разреза  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$ , а области гомогенности  $\epsilon$ - и  $\delta$ -фаз простираются от 35 до 42 и от 55 до 88 мол. %  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в виде полос шириной ~2 мол. % вдоль боковой системы  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$  (рис. 1). Отметим, что  $\delta$ -фаза представляет собой твердый раствор на основе промежуточной ht2-модификации  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (табл. 1).

Вышеуказанные фазы переменного состава образуют между собой ряд двух- и трехфазных об-

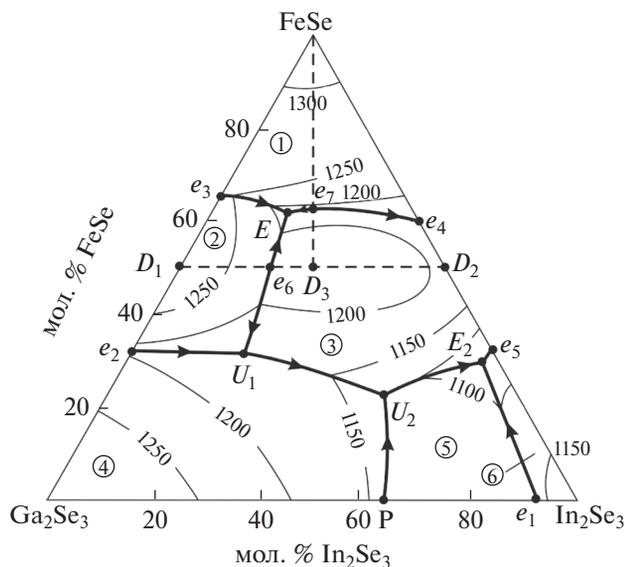


Рис. 3. Проекция поверхности ликвидуса системы FeSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Пунктиры – квазибинарные разрезы. Поля первичной кристаллизации фаз: 1 –  $\alpha$ ; 2 –  $\gamma_1$ ; 3 –  $\gamma_2$ ; 4 –  $\beta_1$ ; 5 –  $\delta$ ; 6 –  $\beta_2$ .

ластей. В подсистеме FeSe–FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> двухфазные поля  $\alpha + \gamma_1$ ,  $\alpha + \gamma_2$  и  $\gamma_1 + \gamma_2$  разграничены элементарным треугольником, соответствующим трехфазному состоянию  $\alpha + \gamma_1 + \gamma_2$ . В подсистеме Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> характер твердофазных равновесий более сложный.

Здесь  $\beta_1$ -фаза на основе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> образует двухфазные поля с  $\gamma_1$ -,  $\gamma_2$ - и  $\epsilon$ -фазами. Фазы  $\gamma_2$  и  $\delta$  формируют широкую двухфазную область  $\gamma_2 + \delta$ . В данной подсистеме также существуют относительно узкие двухфазные области  $\beta_2 + \gamma_2$ ,  $\beta_2 + \delta$ ,  $\gamma_2 + \epsilon$  и  $\delta + \epsilon$ . Вышеуказанные двухфазные поля разграничены трехфазными областями:  $\beta_1 + \gamma_1 + \gamma_2$ ,  $\beta_1 + \gamma_2 + \epsilon$ ,  $\epsilon + \gamma_2 + \delta$  и  $\beta_2 + \gamma_2 + \delta$ .

Фазовые составы сплавов во всех вышеуказанных гетерогенных областях подтверждены рентгенофазовым анализом. В качестве примеров на рис. 2 представлены порошковые дифрактограммы некоторых сплавов. Видно, что образец 1 однофазный и представляет собой  $\beta_1$ -твердый раствор на основе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, а образец 2 состоит из двухфазной смеси  $\beta_1 + \gamma_1$ . Дифракционная картина образца 3 состоит из совокупности линий отражения  $\epsilon$ -,  $\gamma_2$ - и  $\delta$ -фаз. Эти данные находятся в соответствии с рис. 1. Рентгеновские данные по подсистеме FeSe–FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> приведены и обсуждены в [33].

*Поверхность ликвидуса*

Поверхность ликвидуса системы FeSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (рис. 3) состоит из шести полей,

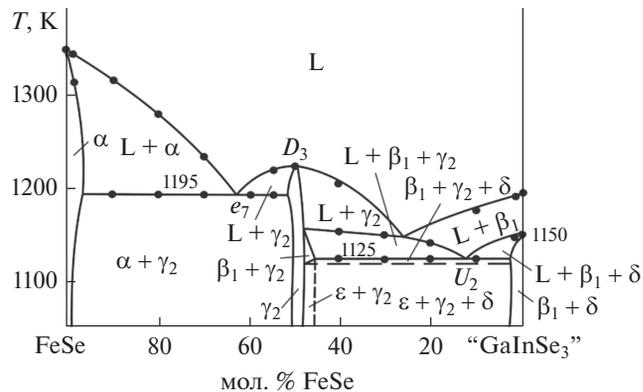


Рис. 4. Разрез FeSe–“GaInSe<sub>3</sub>”.

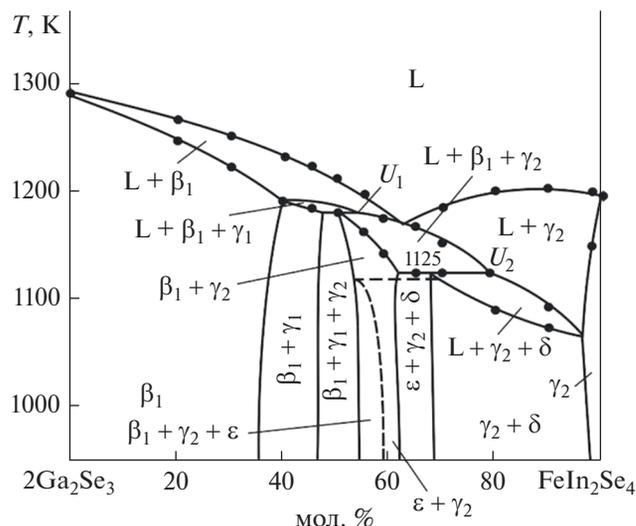


Рис. 5. Разрез 2Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>.

отвечающих первичной кристаллизации  $\alpha$ -,  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ -,  $\gamma_1$ -,  $\gamma_2$ - и  $\delta$ -фаз. Нам не удалось определить поле первичной кристаллизации  $\epsilon$ -фазы (рис. 1), которое образуется по твердофазной реакции при 1120 K в квазибинарной системе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [39, 43]. По-видимому, эта фаза в системе FeSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> также образуется по твердофазной реакции при той же температуре и участвует в фазовых равновесиях ниже солидуса. Поля первичной кристаллизации фаз разграничены рядом кривых моновариантных равновесий и точек невариантных равновесий. Типы и координаты невариантных равновесий приведены в табл. 2, а типы и температурные интервалы моновариантных равновесий – в табл. 3. При этом участием паровой фазы в равновесиях и влиянием давления пара на их степень свободы можно пренебречь.

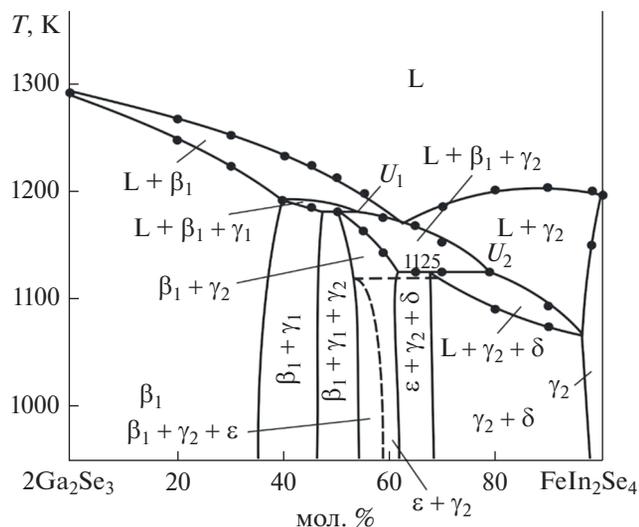


Рис. 6. Разрез  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{--}2\text{In}_2\text{Se}_3$ .

Квазибинарные разрезы  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{--FeIn}_2\text{Se}_4$  и  $\text{FeSe--FeGaInSe}_4$  конгруэнтно триангулируют систему  $\text{FeSe--Ga}_2\text{Se}_3\text{--In}_2\text{Se}_3$  на три самостоятельные подсистемы:  $\text{FeSe--FeGa}_2\text{Se}_4\text{--FeGaInSe}_4$  (I),  $\text{FeSe--FeGaInSe}_4\text{--FeIn}_2\text{Se}_4$  (II) и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{--FeGa}_2\text{Se}_4\text{--In}_2\text{Se}_3$  (III).

Подсистема I относится к квазитройным системам с тройной эвтектикой. Эвтектические кривые, исходящие из точек  $e_3$ ,  $e_4$  и  $e_6$  боковых систем, сходятся в точке тройной эвтектики  $E_1$ , где

инвариантно кристаллизуется эвтектическая смесь  $\alpha + \gamma_1 + \gamma_2$ .

Подсистема II относится к типу квазитройных систем с моновариантной эвтектикой. Двухфазная смесь  $\alpha + \gamma_2$  моновариантно кристаллизуется по эвтектической кривой  $e_7\text{--}e_4$  (табл. 2).

Подсистему III можно представить как тройную взаимную систему  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 + \text{FeIn}_2\text{Se}_4 \leftrightarrow \text{In}_2\text{Se}_3 + \text{FeGa}_2\text{Se}_4$ . Как видно из рис. 3, эта подсистема конгруэнтно не триангулируется.

Обе диагонали проходят через различные двух- и трехфазные области ниже солидуса (рис. 1) и отражают четырехфазные переходные ( $U_1$ ,  $U_2$ ) и эвтектическое ( $E_2$ ) равновесия (более подробно см. описание политемпературных разрезов).

Сравнительный анализ проекции поверхности ликвидуса (рис. 3) и диаграммы твердофазных равновесий (рис. 1) показывает, что трехфазные области  $\alpha + \gamma_1 + \gamma_2$  и  $\beta_2 + \gamma_2 + \delta$  формируются в результате инвариантной кристаллизации соответствующих эвтектических смесей (точки  $E_1$  и  $E_2$ ). При завершении инвариантных переходных реакций  $U_1$  и  $U_2$  с избытком исходных кристаллических фаз  $\gamma_1$  и  $\beta_1$  образуются трехфазные области  $\beta_1 + \gamma_1 + \gamma_2$  и  $\beta_1 + \gamma_2 + \delta$  (табл. 2). Твердофазная реакция образования  $\epsilon$ -фазы при 1120 K [39, 43] приводит к формированию в системе ряда трехфазных ( $\beta_1 + \gamma_2 + \epsilon$ ,  $\gamma_2 + \epsilon + \delta$ ) и двухфазных ( $\beta_1 + \epsilon$ ,  $\gamma_2 + \epsilon$ ,  $\delta + \epsilon$ ) областей.

Для уточнения координат инвариантных точек, температурно-концентрационного хода кривых

Таблица 2. Инвариантные равновесия в системе  $\text{FeSe--Ga}_2\text{Se}_3\text{--In}_2\text{Se}_3$

Точка или кривая на рис. 3	Равновесие	T, K	Состав, мол. %	
			FeSe	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
$D_1$	$\text{L} \leftrightarrow \text{FeGa}_2\text{Se}_4$	1285	50	—
$D_2$	$\text{L} \leftrightarrow \text{FeIn}_2\text{Se}_4$	1195	50	50
$D_3$	$\text{L} \leftrightarrow \text{FeGaInSe}_4$	1223	50	25
$p$	$\text{L} + \beta_1 \leftrightarrow \delta$	1145	—	65
$e_1$	$\text{L} \leftrightarrow \beta_2 \leftrightarrow \delta$	1130	—	92
$e_2$	$\text{L} \leftrightarrow \beta_1 + \gamma_1$	1195	32	—
$e_3$	$\text{L} \leftrightarrow \alpha + \gamma_1$	1220	66	—
$e_4$	$\text{L} \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	1175	60	40
$e_5$	$\text{L} \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2$	1070	32	68
$e_6$	$\text{L} \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	1215	50	17
$e_7$	$\text{L} \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	1195	63	18.5
$U_1$	$\text{L} + \gamma_1 \leftrightarrow \beta_1 + \gamma_2$	1180	32	23
$U_2$	$\text{L} + \beta_1 \leftrightarrow \gamma_1 + \delta$	1125	22	54
$E_1$	$\text{L} \leftrightarrow \alpha + \gamma_1 + \gamma_2$	1180	61	14
$E_2$	$\text{L} \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2 + \delta$	1065	30	68

моновариантных равновесий и изотерм на поверхности ликвидуса системы FeSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> нами построены некоторые вертикальные сечения T–x–y-диаграммы, которые рассмотрены ниже.

*Политермические разрезы*

Политермические разрезы подсистемы FeSe–FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> представлены и изучены в работе [33]. Ниже рассмотрены в контексте с проекцией поверхности ликвидуса и диаграммой твердофазных равновесий при 1000 К некоторые вертикальные сечения фазовой диаграммы подсистемы Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

**Разрез FeSe–“GaInSe<sub>3</sub>”** (рис. 4) частично квазибинарный. В области составов 50–100 мол. % FeSe он относится к эвтектическому типу. Эвтектика имеет состав 62 мол. % FeSe и кристаллизуется при 1195 К.

В области составов 0–50 мол. % FeSe ликвидус состоит из двух кривых, отвечающих первичной кристаллизации β<sub>1</sub>-фазы на основе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (0–25 мол. % FeSe) и γ<sub>2</sub>-фазы.

Ниже ликвидуса кристаллизация происходит по моновариантным перитектической (pU<sub>2</sub>) и эвтектической (U<sub>1</sub>U<sub>2</sub>) схемам (рис. 3, табл. 2 и 3). Эти процессы формируют на фазовой диаграмме трехфазные области L + β<sub>1</sub> + δ и L + β<sub>1</sub> + γ<sub>2</sub>. Кристаллизация завершается невариантной переходной реакцией U<sub>2</sub> (горизонталь при 1125 К), и система переходит в трехфазное состояние β + γ<sub>2</sub> + δ. При 1120 К кристаллизация происходит по твердофазной реакции β<sub>1</sub> + δ → ε.

**Политермический разрез 2Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>** (рис. 5). В субсолидусе этот разрез проходит через ряд фазовых полей. Ликвидус состоит из двух кривых, соответствующих первичной кристаллизации β<sub>1</sub>- (0–63 мол. % FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>) и γ<sub>2</sub>-фаз. В области составов 0–40 мол. % FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> кристаллизация завершается образованием гомогенной β<sub>1</sub>-фазы. В областях составов >40 мол. % FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> кристаллизация продолжается моновариантно по эвтектическим кривым e<sub>2</sub>U<sub>1</sub> (40–53 мол. % FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>), U<sub>1</sub>U<sub>2</sub> (53–80 мол. %) и U<sub>2</sub>E<sub>2</sub> (80–95 мол. %). При завершении этих реакций образуются двухфазные поля β<sub>1</sub> + γ<sub>1</sub>, β<sub>1</sub> + γ<sub>2</sub> и γ<sub>2</sub> + δ соответственно. В интервалах составов 46–53 (горизонталь при 1180 К) и 62–80 мол. % FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (1125 К) протекают невариантные переходные реакции (табл. 2, рис. 3, точки U<sub>1</sub> и U<sub>2</sub>), и при их завершении на фазовой диаграмме образуются трехфазные области β<sub>1</sub> + γ<sub>1</sub> + γ<sub>2</sub> и β<sub>1</sub> + γ<sub>2</sub> + δ соответственно. Ниже 1120 К в связи с образованием ε-фазы формируются фазовые области β<sub>1</sub> + γ<sub>2</sub> + ε, γ<sub>2</sub> + δ + ε и γ<sub>2</sub> + ε.

**Политермический разрез FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–2In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>** (рис. 6) проходит через поля первичной кристал-

**Таблица 3.** Моновариантные равновесия в системе FeSe–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Кривая на рис. 3	Равновесие	Температурный интервал, К
e <sub>2</sub> U <sub>1</sub>	L ↔ β <sub>1</sub> + γ <sub>1</sub>	1195–1180
e <sub>6</sub> U <sub>1</sub>	L ↔ γ <sub>1</sub> + γ <sub>2</sub>	1215–1180
U <sub>1</sub> U <sub>2</sub>	L ↔ β <sub>1</sub> + γ <sub>2</sub>	1180–1120
pU <sub>2</sub>	L + β <sub>1</sub> ↔ δ	1145–1120
U <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	L ↔ γ <sub>2</sub> + δ	1120–1065
e <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	L ↔ β <sub>2</sub> + δ	1195–1065
e <sub>5</sub> E <sub>2</sub>	L ↔ β <sub>1</sub> + γ <sub>2</sub>	1070–1065
e <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	L ↔ α + γ <sub>1</sub>	1220–1180
e <sub>6</sub> E <sub>1</sub>	L ↔ γ <sub>1</sub> + γ <sub>2</sub>	1215–1180
e <sub>7</sub> E <sub>1</sub>	L ↔ α + γ <sub>2</sub>	1195–1130
e <sub>7</sub> e <sub>4</sub>	L ↔ α + γ <sub>2</sub>	1195–1175

лизации (слева направо) γ<sub>1</sub>-, γ<sub>2</sub>-, δ- и β<sub>2</sub>-фаз. На кривых ДТА не обнаружены термические эффекты, отвечающие первичной кристаллизации γ<sub>2</sub>-фазы. Согласно рис. 3, это связано с тем, что данный разрез проходит очень близко к эвтектической кривой U<sub>1</sub>U<sub>2</sub>, и слабые размытые термические эффекты, отвечающие первичной кристаллизации γ<sub>2</sub>, прикрываются более интенсивными эффектами кристаллизации эвтектической смеси β<sub>1</sub> + γ<sub>2</sub>.

Ниже ликвидуса в системе протекает ряд моно- и невариантных процессов, которые нетрудно определить, рассматривая данный разрез в контексте с рис. 1 и 3. В ходе процессов моновариантной кристаллизации по кривым e<sub>2</sub>U<sub>1</sub> (6–17 мол. %), e<sub>6</sub>U<sub>1</sub> (17–25 мол. %), U<sub>1</sub>U<sub>2</sub> (25–50 мол. %), U<sub>1</sub>E<sub>2</sub> (50–85 мол. %), e<sub>1</sub>E<sub>2</sub> и e<sub>3</sub>E<sub>2</sub> (85–94 мол. %) в системе формируются трехфазные области L + β<sub>1</sub> + γ<sub>1</sub>, L + γ<sub>1</sub> + γ<sub>2</sub>, L + β<sub>1</sub> + γ<sub>2</sub>, L + γ<sub>2</sub> + δ, L + β<sub>2</sub> + δ и L + β<sub>2</sub> + γ<sub>2</sub>. При 1180 и 1125 К имеют место невариантные переходные реакции U<sub>1</sub> (15–25 мол. %) и U<sub>2</sub> (32–50 мол. %), а при 1065 К кристаллизуется тройная эвтектика E<sub>2</sub> (82–89 мол. %). Эти процессы приводят к образованию в субсолидусе трехфазных областей β<sub>1</sub> + γ<sub>1</sub> + γ<sub>2</sub>, β<sub>1</sub> + γ<sub>2</sub> + δ и β<sub>2</sub> + γ<sub>2</sub> + δ соответственно. Ниже 1120 К в интервале концентраций 25–35 мол. % 2In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> наблюдаются фазовые области β<sub>1</sub> + γ<sub>2</sub> + ε, γ<sub>2</sub> + δ + ε и γ<sub>2</sub> + ε, связанные с образованием ε-фазы в боковой системе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [39–43].

Из сопоставления рассмотренных выше политермических разрезов друг с другом и с рис. 1 и 3 видно, что все элементы на рис. 4–6 находятся в полном соответствии с общей T–x–y-диаграммой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые экспериментальные данные по фазовым равновесиям в квазитройной системе  $\text{FeSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$ , включающие политермические разрезы  $\text{FeSe}-\text{GaInSe}_3$ ,  $2\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  и  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4-2\text{In}_2\text{Se}_3$ , изотермическое сечение при 1000 К фазовой диаграммы, а также проекцию поверхности ликвидуса. Установлено, что поверхность ликвидуса состоит из шести полей первичной кристаллизации. Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. В системе выявлены широкие области твердых растворов по разрезу  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4-\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  ( $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -фазы), а также на основе  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  и промежуточная  $\delta$ -фаза. Полученные фазы переменного состава могут быть использованы для разработки новых магнитных материалов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории “Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений”, созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана и Международного физического центра Доностиа (Испания), и при частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант EİF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kane C.L. // Nature Physics. 2008. V. 4. P. 348. <https://doi.org/10.1038/nphys955>
2. Moore J.E. // Nature. 2010. V. 464. P. 194. <https://doi.org/10.1038/nature08916>
3. Kanatzidis M.G. // Semiconductors and Semimetals. Academ. Press, 2001. V. 69. P. 51. [https://doi.org/10.1016/s0080-8784\(01\)80149-6](https://doi.org/10.1016/s0080-8784(01)80149-6)
4. Shevelkov A.V. // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. P. 1. <https://doi.org/10.1038/ncomms1638>
5. Ereemeev S.V., Landolt G., Menshchikova T.V. et al. // Nature Comm. 2012. V. 3. № 7. P. 635. <https://doi.org/10.1038/ncomms163>
6. Pacile D., Ereemeev S.V., Caputo M. et al. // Phys. Status Solidi (RRL) – Rapid Res. Lett. 2018. V. 12. P. 1800341. <https://doi.org/10.1002/pssr.20180034>
7. Niesner D., Otto S., Hermann V. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 081404-1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.081404>
8. Papagno M., Ereemeev S., Fujii J. et al. // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 3518. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b07750>
9. Viti L., Coquillat D., Politano A. et al. // Nano Lett. 2016. V. 16. P. 80. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02901>
10. Pesin D., MacDonald A.H. // Nature Mater. 2012. V. 11. № 5. P. 409. <https://doi.org/10.1038/nmat3305>
11. Haueseler H., Srivastava S.K. // Z. Kristallogr. 2000. V. 215. № 4. P. 205. <https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.4.205>
12. Ranmohotti K.G.S., Djieutedjeu H., Lopez J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 2. P. 691. <https://doi.org/10.1021/ja5084255>
13. Djieutedjeu H., Makongo J., Rotaru A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. V. 26. P. 3969. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100364>
14. Torres T., Sagreda V., L.M. de Chalbauda et al. // Physica B. 2006. V. 384. P. 100. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.162>
15. Боднар И.В., Викторов И.А., Павлюковец С.А. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 6. С. 681. [Bodnar I.V., Viktorov I.A., Pavlyukovets S.A. // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 6. P. 604. <https://doi.org/10.1134/S0020168510060087>]
16. Боднар И.В., Труханов С.В. // ФТП. 2011. Т. 45. № 7. С. 890. [Bodnar I.V., Trukhanov S.V. // Semiconductors. 2011. V. 45. № 7. P. 861. <https://doi.org/10.1134/S1063782611070050>]
17. Нифтиев Н.Н., Мамедов Ф.М., Гусейнов В.И., Курбанов С.Ш. // ФТП. 2018. Т. 52. № 6. С. 535. [Niftiyev N.N., Mamedov F.M., Quseynov V.I., Kurbanov S.Sh. // Semiconductors. 2018. V. 52. № 6. P. 683. <https://doi.org/10.1134/S1063782618060167>]  
<https://doi.org/10.21883/FTP.2018.06.45911.8588>
18. Myoung B.R., Lim J.T., Kim C.S. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 438. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.056>
19. Otkov M.M., Klimovskikh I.I., Bentmann H. et al. // Nature. 2019. V. 576. P. 416. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
20. Aliev Z.S., Amirasanov I.R., Nasonova D.I. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 789. P. 443. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.030>
21. Jahangiri Z.A., Alizade E.H., Aliev Z.S. et al. // J. Vacuum Sci. Technol. B. 2019. V. 37. P. 062910. <https://doi.org/10.1116/1.5122702>
22. Ranmohotti K.G.S., Djieutedjeu H., Poudeu P.F.P. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 14033. <https://doi.org/10.1021/ja303952w>
23. Moroz N.A., Lopez J.S., Djieutedjeu H. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 8570. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03293>
24. Боднар И.В., Труханов С.В. // ФТП. 2011. Т. 45. № 11. С. 1464. [Bodnar I.V., Trukhanov S.V. // Semiconductors. 2011. V. 45. № 11. P. 1408. <https://doi.org/10.1134/s106378261111008x>]
25. Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Осипова М.А., Боднар И.В. // ФТП. 2010. Т. 44. № 1. С. 48. [Rud V.Y., Rud Y.V., Osipova M.A., Bodnar I.V. // Semiconductors. 2010. V. 44. № 1. P. 45.] <https://doi.org/10.1134/S1063782610010070>

26. *Djiewtedjeu H., Zhou X., Chi H. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 6199.  
<https://doi.org/10.1039/C4TC00672K>
27. *Orujlu E.N.* // Phys. Chem. Solid State. 2020. V. 21. P. 113.  
<https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.113-116>
28. *Zlomanov V.P., Khoviv A.M., Zavrzhnov A.Yu.* // Tech. Mater. Sci. Adv. Topics 2013. P. 103.
29. *Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B., Babanly M.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 13. P. 1704.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
30. *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>
31. *Alverdiyev I.J., Aliev Z.S., Bagheri S.M. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 691. P. 255.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>
32. *Mashadiyeva L.F., Kevser J.O., Aliev I.I. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 724. P. 641.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.338>
33. *Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Imamaliyeva S.Z. et al.* // J. Phase Equilib. Diffus. 2019. V. 40. P. 787.  
<https://doi.org/10.1007/s11669-019-00768-2>
34. Binary alloy phase diagrams / Ed. Massalski T.B. Ohio: ASM Int., Materials park, 1990. 3875 p.
35. *Okamoto H.* // J. Phase Equilib. Diffus. 1991. V. 12. № 3. P. 383.  
<https://doi.org/10.1007/BF02649932>
36. *Izawa H., Tanaka Y., Mizuguchi Y., Miura O.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. V. 55. P. 053101-1.  
<https://doi.org/10.7567/JJAP.55.053101>
37. *Maheshwari P.K., Joshi L.M., Gahtori B. et al.* // Mater. Res. Express. 2016. V. 3. № 7. P. 076002.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/7/076002>
38. *Абрикосов Н.Г., Банкаина В.Ф., Порецкая Л.В. и др.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
39. *Olekseyuk I.D., Ivanchenko I.A., Gulay L.D., Danulyk I.V.* // Научный вестник Волынского национального университета им. Л. Украинки. Сер. Химические Науки. Неорган. химия. 2010. № 16. С. 42.  
<https://esnuir.eenu.edu.ua/handle/123456789/1657>
40. *Ye J., Soeda S., Nakamura Y., Nittono O.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 4264.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.37.4264>
41. *Аллазов М.Р., Бабаева П.К., Рустамов П.Г.* // Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 7. С. 1177.
42. *Pardo M.P., Flahaut J.* // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. P. 1043.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90063-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90063-X)
43. *Mammadov F.M.* // Azerb. Chem. J. 2018. № 3. P. 47.
44. *Pauliukavets S.A., Bychek I.V., Patapovich M.P.* // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2018. V. 9. № 2. P. 207. [Павлюковец С.А., Бычек И.В., Патанович М.П. // Перспективные материалы. 2017. № 12. С. 26.]  
<https://doi.org/10.1134/S2075113318020223>
45. *Koneshova T.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 5. P. 852.
46. *Reil S., Haeuseler H.* // J. Alloys Compd. 1998. V. 270. P. 83.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00351-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00351-X)
47. *Мамедов Ф.М., Имамалиева С.З., Амирасланов И.Р., Бабанлы М.Б.* // Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 20. № 4. С. 604.  
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/633>
48. *Бабаева Б.К., Рустамов П.Г.* Исследования в области неорганической и физической химии. Баку: Элм, 1977. С. 264.
49. *Bodnar I.V., Viktorov I.A., Pavlyukovets S.A.* // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 6. P. 604. [Боднар И.В., Викторов И.А., Павлюковец С.А. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 6. С. 681.]  
<https://doi.org/10.1134/S0020168510060087>
50. *Mammadov F.M.* // Azerb. Chem. J. 2019. № 3. P. 62.  
<https://doi.org/10.32737/0005-2531-2019>
51. *Emsley J.* The Elements. Oxford: Clarendon Press, 1998. 270 p.