

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.711.681.682.24

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $\text{MnTe-Ga}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ MnGaInTe_4 НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

© 2022 г. Ф. М. Мамедов^{a, *}, Н. Н. Нифтиев^b, Я. И. Джафаров^c, Д. М. Бабанлы^{d, e},
И. Б. Бахтиярлы^a, М. Б. Бабанлы^a

^aИнститут катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана,
пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

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

^cБакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ-1148 Азербайджан

^dАзербайджанский государственный университет нефти и промышленности, пр-т Азадлыг, 20,
Баку, AZ-1010 Азербайджан

^eАзербайджано-французский университет, ул. Низами, 183, Баку, AZ-1010 Азербайджан

*e-mail: faikmamadov@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2022 г.

После доработки 08.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

Фазовые равновесия в системе $\text{MnTe-Ga}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$ экспериментально исследованы методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов. Построен ряд политермических сечений и изотермическое сечение при 800 К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса. Определены поля первичной кристаллизации пяти фаз, типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Установлено, что непрерывный ряд твердых растворов, существующий в граничной системе $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$, значительно (до 30 мол. %) проникая вглубь концентрационного треугольника, образует широкую полосу гомогенности. Выявлены широкие области твердых растворов на основе тройных соединений MnGa_2Te_4 и MnIn_2Te_4 . Изучена электропроводность MnGaInTe_4 на переменном токе. Установлено, что при температурах 295–363 К в интервале частот $10^2\text{--}10^6$ Гц для электропроводности (σ) выполняется закономерность $\sigma \sim f^S$ ($0.1 \leq S \leq 1.0$) и показано, что проводимость в этом кристалле характеризуется зонно-прыжковым механизмом. На основе температурных зависимостей $\lg \sigma \sim \frac{10^3}{T}$ определены энергии активации.

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

DOI: 10.31857/S0044457X22100142

ВВЕДЕНИЕ

Среди сложных халькогенидов на основе переходных элементов важное место занимают тройные соединения типа MB_2X_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $\text{B} = \text{Ga, In, Sb, Bi}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$). Этим соединениям присущи явления электронно- или оптически управляемого магнетизма, их используют при создании лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем [1–9].

В последние годы некоторые слоистые соединения (MnBi_2Te_4 , MnSb_2Te_4 и MnBi_2Se_4) стали предметом интенсивного исследования как новый уникальный класс функциональных материалов — магнитные топологические изоляторы,

которые сочетают в себе свойства антиферромагнетика и топологического изолятора [10–24]. Варьирование состава указанных соединений путем получения твердых растворов различного типа замещения может привести к разработке многофункциональных электронных и спинтронных компонентов с перспективой улучшения энергоэффективности и вычислительных возможностей [25–28].

Все это показывает актуальность исследования, направленных на получение и изучение свойств твердых растворов на основе соединений типа MB_2X_4 . Разработка методик и оптимизация условий синтеза и выращивания кристаллов многокомпонентных халькогенидных соединений и

Таблица 1. Кристаллографические данные бинарных и тройных соединений системы $\text{MnTe}-\text{Ga}_2\text{Te}_3-\text{In}_2\text{Te}_3$

Соединение	Сингония, пространственная группа, параметры решетки, нм	Источник
MnTe-rt	Гексагональная, $P6_3/mmc$, $a = 0.41498$, $c = 0.67176$	[15]
	Гексагональная, $P6_3/mmc$, $a = 0.41488(4)$, $c = 0.67166(6)$	Наст. работа
MnTe-ht	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.634$	[48]
MnTe-it	Гексагональная, $P6_3/mmc$, $a = 0.4148$, $c = 0.6721$ нм	[48]
Ga_2Te_3	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.58980$	[38]
	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.58975(6)$	Наст. работа
In_2Te_3	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.616$	[37]
	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.61621(7)$	Наст. работа
MnGa_2Te_4	Псевдотетрагональная, $a = b = 0.847$, $c = 4.83$	[46]
	Псевдотетрагональная, $a = b = 0.8486$, $c = 4.84$	[40]
	Псевдотетрагональная, $a = b = 0.84851(8)$, $c = 4.8402(4)$	Наст. работа
	Моноклинная, $C/2c$, $a = b = 1.1999$, $c = 2.4922$, $\beta = 104.01(2)^\circ$	[47]
MnIn_2Te_4	Тетрагональная, $I\bar{4}2m$, $a = 0.619490(5)$, $c = 1.23956(2)$	[34]
MnGaInTe_4	Тетрагональная, $I\bar{4}2m$, $a = 0.610293(7)$, $c = 1.21766(2)$	[34]

фаз переменного состава базируются на данных фазового равновесия и термодинамических свойствах соответствующих систем [29–31].

Настоящая работа является продолжением исследований сложных систем на основе халькогенидов переходных металлов [32–35] и посвящена изучению фазовых равновесий в системе $\text{MnTe}-\text{Ga}_2\text{Te}_3-\text{In}_2\text{Te}_3$ (А). Кроме того, с целью определения механизма электропроводности промежуточной фазы MnGaInTe_4 изучена ее электропроводность на переменном токе.

Характеристики исходных соединений и граничных квазибинарных систем. Исходные соединения исследуемой системы подробно изучены в работах [36–38]. Соединение MnTe плавится с разложением по перитектической реакции при 1425 К и претерпевает полиморфные переходы при 1270 и 1305 К [36]. Кристаллографические данные различных модификаций MnTe приведены в табл. 1. Соединения Ga_2Te_3 и In_2Te_3 плавятся конгруэнтно при 1065 и 940 К [36] соответственно и кристаллизуются в кубической структуре.

Граничная квазибинарная система $\text{MnTe}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ изучена в работах [39–41]. Учитывая несоответствие некоторых результатов более ранних исследований [40, 41], в [39] проведено повторное исследование и представлен новый уточненный вариант фазовой диаграммы этой системы (рис. 1а). В работе [43] по результатам исследования тщательно гомогенизированных сплавов построена новая версия T - x -диаграммы граничной системы $\text{MnTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$ (рис. 1б), несколько отличающаяся от ранее представленной [42]. Характерной

особенностью обеих систем является образование широких областей гомогенности на основе тройных (MnGa_2Te_4 , MnIn_2Te_4) и исходных бинарных соединений. В работах [39, 43] проведен подробный сравнительный анализ всех имеющихся данных по указанным системам и обоснована достоверность предложенных уточненных вариантов их фазовых диаграмм.

Система $\text{Ga}_2\text{Te}_3-\text{In}_2\text{Te}_3$. Известны два варианта T - x -диаграммы этой системы [44, 45]. Авторы указанных работ указывают на существование в системе непрерывного ряда твердых растворов с кубической структурой. Однако результаты этих работ значительно отличаются от температур ликвидуса и особенно солидуса. Кроме того, кривая солидуса проходит через точку минимума [44], или имеет странную зигзагообразную форму [45]. С учетом этого готовили выборочные сплавы с составами 25, 50, 75 мол. % In_2Te_3 , которые подвергали гомогенизирующему отжигу при 800 К в течение 500 ч и исследовали методом дифференциального термического анализа (ДТА). Кривые ликвидуса и солидуса построены с учетом этих данных (рис. 1в). Согласно нашим данным, кривая солидуса, в отличие от таковой в работах [44, 45], не проходит через точку минимума.

В работе [34] представлен квазибинарный разрез $\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ (рис. 1г) системы А, который характеризуется наличием дистектического и эвтектического равновесий, а также образованием широких областей твердых растворов на основе исходных соединений.

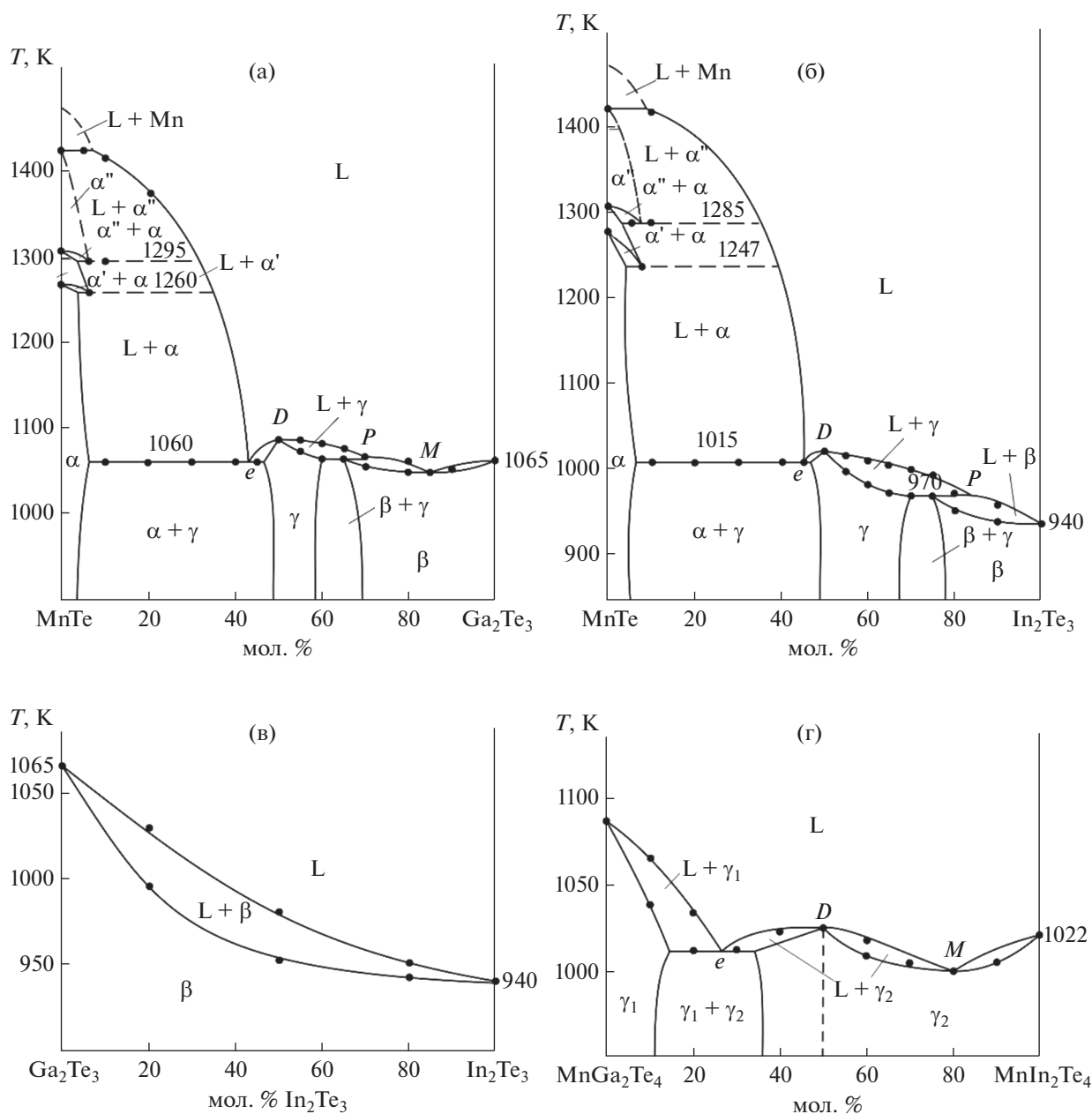


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем: а – MnTe–Ga₂Te₃ [39], б – MnTe–In₂Te₃ [43], в – Ga₂Te₃–In₂Te₃ [44, 45], г – MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄ [34].

Фаза состава MnGaInTe₄ плавится с открытым максимумом при 1028 К. В [34] с использованием порошковой рентгеновской дифракции методом Ритвелда определена кристаллическая структура MnGaInTe₄ (рис. 2). Установлено, что эта фаза кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I\bar{4}2m$). Сравнение кристаллических решеток MnGaInTe₄ и изоструктурного с ним тройного соединения MnIn₂Te₄ показывает, что они существенно различаются по характеру заселения кристаллографических позиций и MnGaInTe₄ мо-

жет быть охарактеризован как индивидуальная упорядоченная фаза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Для проведения исследований из элементарных компонентов (марганец – 99.995%, индий – 99.999%, галлий – 99.999% и теллур – 99.9999%) фирмы Alfa Aesar получали соединения MnTe, Ga₂Te₃, In₂Te₃, MnGa₂Te₄ и MnIn₂Te₄. Синтез осуществляли сплавлением элементарных компо-

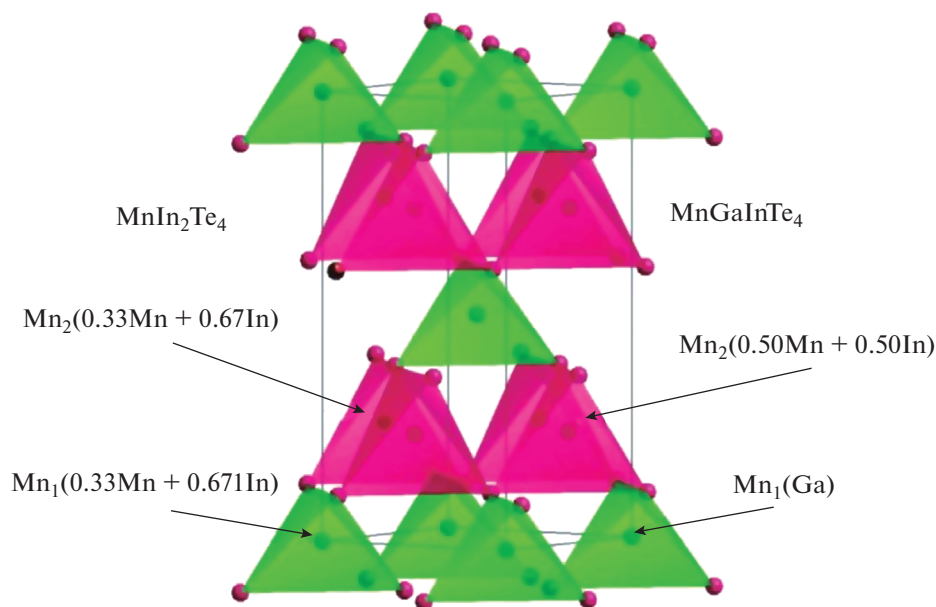


Рис. 2. Заселенность позиций металлов в кристаллической структуре MnIn_2Te_4 и MnGaInTe_4 [34].

нентов в стехиометрических соотношениях в вакуумированных до $\sim 10^{-2}$ Па кварцевых ампулах с последующим медленным охлаждением в выключенной печи. Для MnTe температура сплавления составляла ~ 1400 К, а для других соединений — Ga_2Te_3 , In_2Te_3 , MnGa_2Te_4 и MnIn_2Te_4 — она была на $30\text{--}50^\circ\text{C}$ выше точки их плавления. Во избежание взаимодействия кварца с марганцем синтез Mn-содержащих соединений и сплавов проводили в графитизированных ампулах. Размеры ампул

выбирали с таким расчетом, чтобы их свободный объем не превышал 20% от общего объема. После синтеза образцы в ампулах имели вид плотного слитка.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и рентгенофазового анализа (РФА). Температуры плавления MnTe , Ga_2Te_3 , In_2Te_3 , MnGa_2Te_4 и MnIn_2Te_4 , определенные методом ДТА, были равны 1425 ± 3 , 1065 ± 3 , 940 ± 3 , 1083 ± 3 и 1025 ± 3 К соответственно, что совпадает с данными [36, 39, 43]. При расшифровке порошковых рентгенограмм получены кристаллографические данные, хорошо согласующиеся с литературными (табл. 1).

Сплавы исследуемой системы (рис. 3) готовили сплавлением вышеуказанных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах. Все сплавы подвергали термическому отжигу при 800 К в течение 500 ч. С целью построения изотермического сечения фазовой диаграммы при 800 К сплавы, предназначенные для РФА, после выдерживания при 800 К закачивали в холодной воде.

Исследования проводили методами ДТА и РФА. ДТА-кривые снимали на установке Netzsch STA 449 F3 (платина-платинородиевые термопары) в интервале температур от комнатной до ~ 1450 К со скоростью нагрева 10 град/мин.

Порошковые дифрактограммы получали на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия; $\text{CuK}\alpha$ -излучение, интервал углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$), данные обрабатывали с помощью программ EVA и TOPAS 4.2.

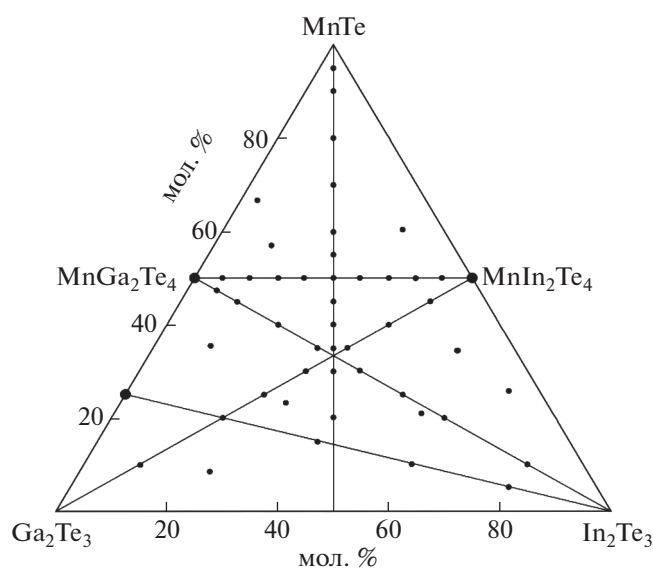


Рис. 3. Исследованные разрезы и составы образцов в системе А.

Для измерения электрических свойств из полученных кристаллов вырезали пластинки (крупноблочные) толщиной ~ 1 мм; конденсаторы готовили при помощи нанесения серебряной пасты на противоположные поверхности. Сопротивление измеряли с помощью цифрового измерителя иммитанса Е7-20 (частота 25 МГц). На образец подавали измерительное напряжение 1 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка совокупности полученных экспериментальных результатов с использованием данных [34] по разрезу MnGa_2Te_4 – MnIn_2Te_4 и боковым квазибинарным системам [39, 43–45] позволила получить общую взаимосогласованную картину фазовых равновесий в системе А (рис. 4–11, табл. 3, 4).

В таблицах и на рисунках использованы следующие обозначения фаз: твердые растворы на основе высокотемпературных модификаций MnTe обозначены соответствующими формулами в скобках (MnTe -ht), (MnTe -it). Твердые растворы на основе низкотемпературной модификации MnTe -rt обозначены буквой α , а на основе Ga_2Te_3 , MnGa_2Te_4 и MnIn_2Te_4 – β , γ_1 и γ_2 соответственно.

Твердофазные равновесия в системе А

На рис. 4 приведена диаграмма твердофазных равновесий системы А при 800 К. Видно, что характерной особенностью этой системы является образование широких полей гомогенности твер-

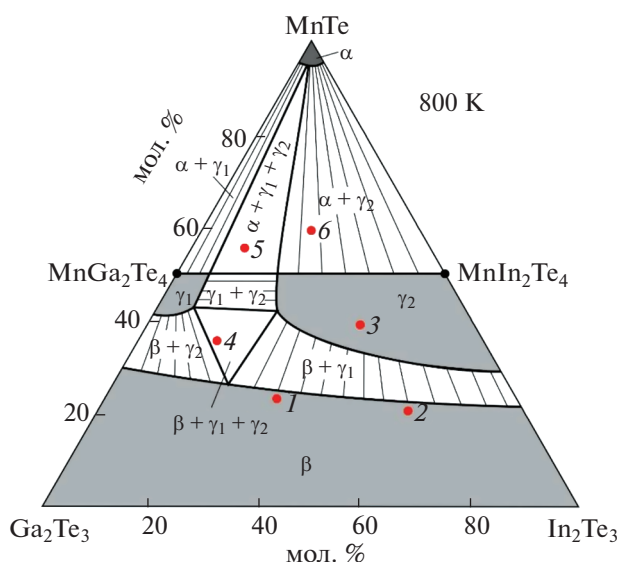


Рис. 4. Диаграмма твердофазных равновесий в системе А при 800 К. Красные точки – составы сплавов, для которых на рис. 5 приведены порошковые дифрактограммы.

дых растворов на основе бинарных и тройных соединений. Непрерывные твердые растворы, образующиеся в граничной квазибинарной системе Ga_2Te_3 – In_2Te_3 , значительно проникают в концентрационный треугольник, образуя широкую полосу гомогенности (β -фаза) шириной 20–30 мол. %. С другой стороны, области гомогенности твердых растворов, образующихся в квазибинарном сечении MnGa_2Te_4 – MnIn_2Te_4 (рис. 1г), сильно рас-

Таблица 2. Состав и кристаллографические параметры фаз по некоторым разрезам системы А

Состав	Фаза, тип и параметры кристаллической решетки, нм
$(\text{MnTe})_{0.25}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ – In_2Te_3	
мол. % In_2Te_3	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.58985(6)$
0	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.59413(7)$
20	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.59872(7)$
40	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.60829(7)$
60	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.61569(8)$
80	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.61621(7)$
100	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.61621(7)$
Ga_2Te_3 – MnIn_2Te_4	
мол. % MnIn_2Te_4	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.58975(6)$
Ga_2Te_3	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.59313(7)$
20	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.59472(8)$
40	Тетрагональная, $I\bar{4}2m$, $a = 0.61407(6)$; $c = 1.22232(4)$
80	Тетрагональная, $I\bar{4}2m$, $a = 0.61753(6)$; $c = 1.23026(4)$
90	Тетрагональная, $I\bar{4}2m$, $a = 0.61949(5)$; $c = 1.23956(2)$
100	Тетрагональная, $I\bar{4}2m$, $a = 0.61949(5)$; $c = 1.23956(2)$

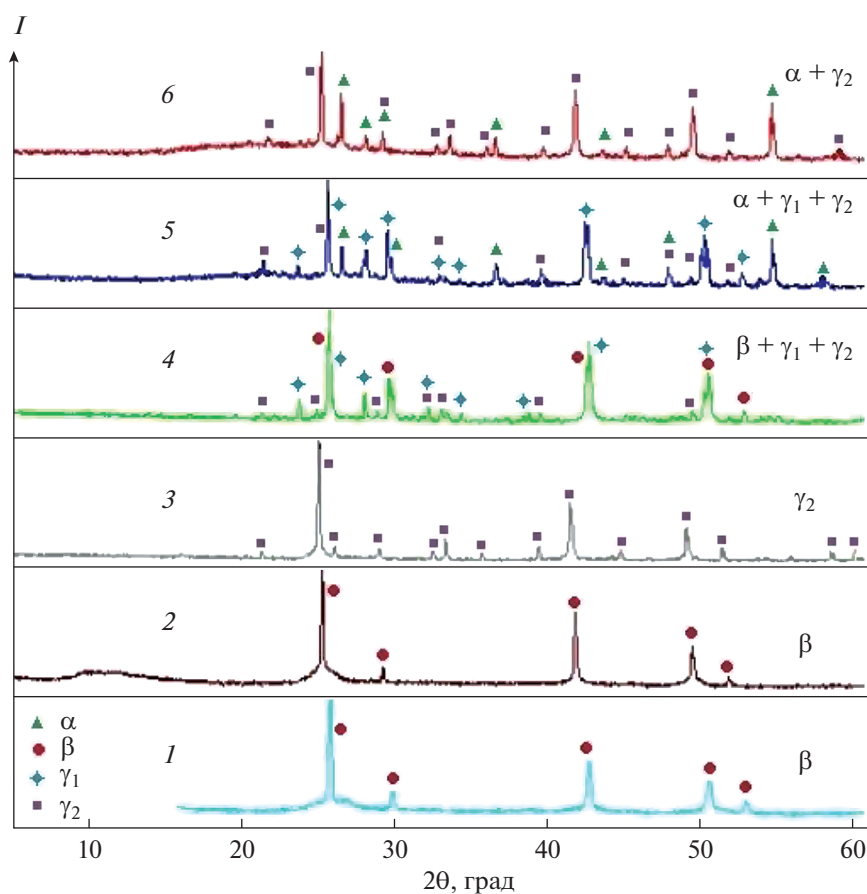


Рис. 5. Порошковые дифрактограммы сплавов 1–6 системы А, указанных на рис. 4.

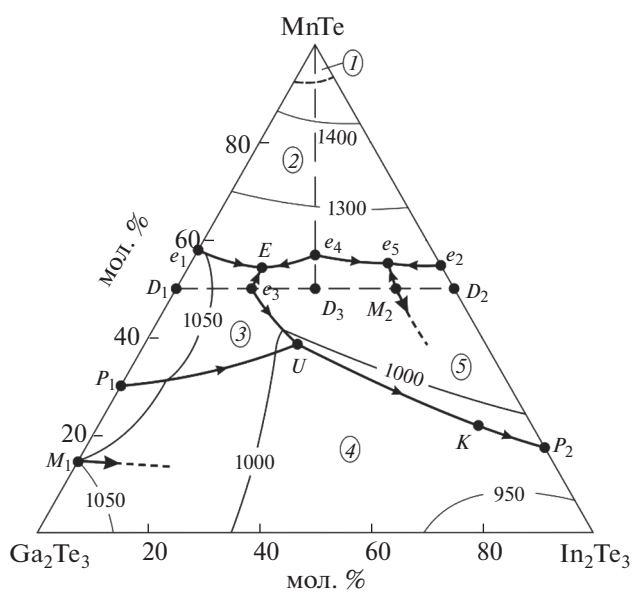


Рис. 6. Проекция поверхности ликвидуса системы А. Пунктиры — квазибинарные разрезы. Поля первичной кристаллизации фаз: 1 — Mn-ht; 2 — фазы на основе различных модификаций MnTe; 3 — γ_1 ; 4 — β ; 5 — γ_2 .

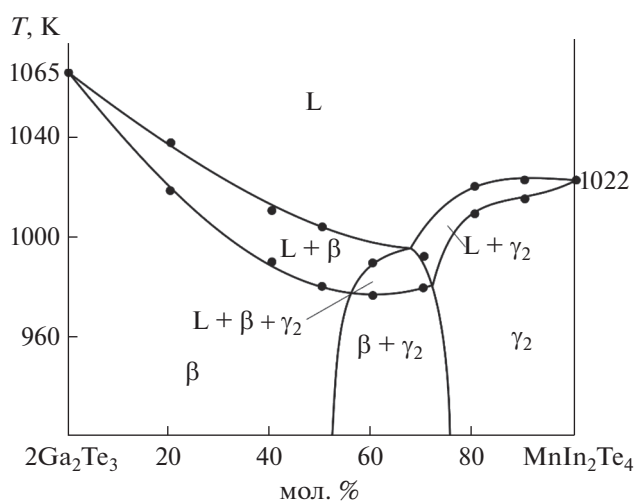
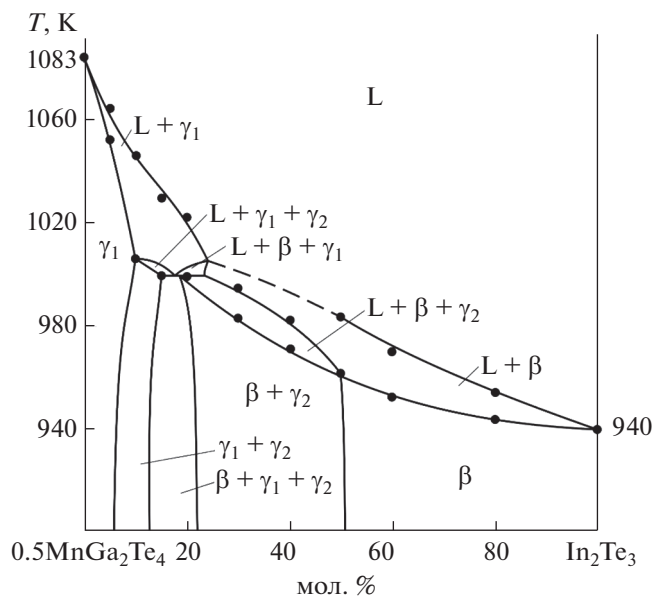


Рис. 7. Политермический разрез Ga_2Te_3 – MnIn_2Te_4 .


 Рис. 8. Политермический разрез $\text{MnGa}_2\text{Te}_4\text{--In}_2\text{Te}_3$.

ширяются в нижней части концентрационного треугольника, образуя широкие однофазные поля γ_1 - и γ_2 -фаз (рис. 3). Область гомогенности α -фазы составляет 5–6 мол. %.

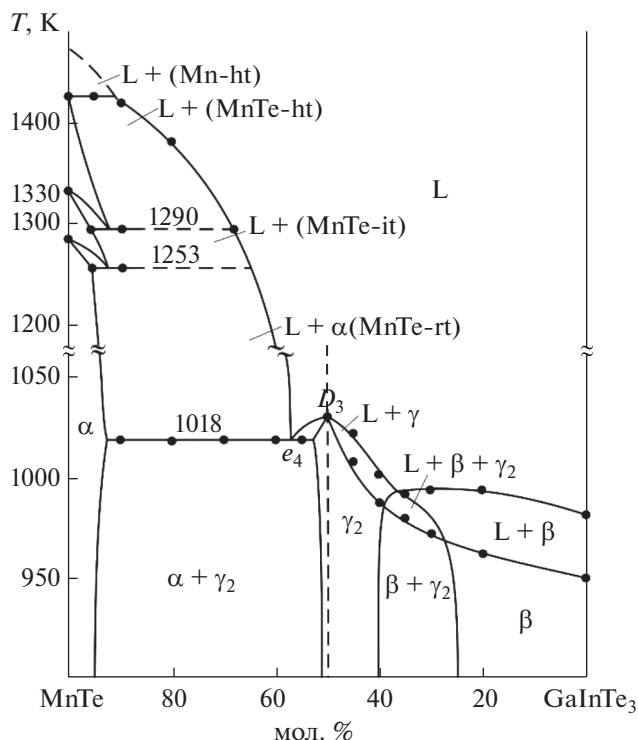
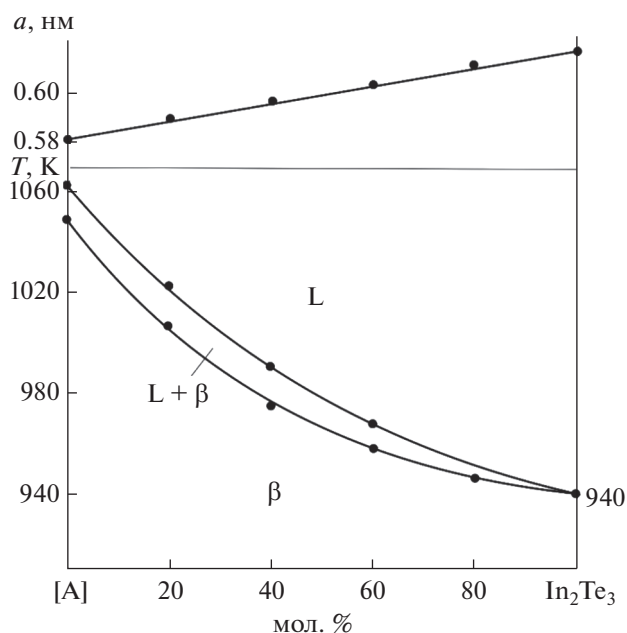
Указанные фазы переменного состава образуют между собой ряд двух- и трехфазных областей. Двухфазные поля $\alpha + \gamma_1$, $\alpha + \gamma_2$, $\gamma_1 + \gamma_2$, $\beta + \gamma_1$ и $\beta + \gamma_2$ разграничены элементарными треугольниками, соответствующими трехфазным состояниям $\alpha + \gamma_1 + \gamma_2$ и $\beta + \gamma_1 + \gamma_2$.

Все фазовые поля, показанные на рис. 4, подтверждены методом РФА. На рис. 5 в качестве примера приведены порошковые дифрактограммы нескольких сплавов из различных фазовых областей. Видно, что фазовые составы этих образцов соответствуют представленной на рис. 4 картине твердофазных равновесий.

На основе порошковых дифрактограмм образцов по разрезам $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{--MnIn}_2\text{Te}_4$ и $(\text{MnTe})_{0.25}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.75}\text{--In}_2\text{Te}_3$ рассчитаны параметры элементарных ячеек (табл. 2).

Поверхность ликвидуса

Поверхность ликвидуса системы А (рис. 6) состоит из пяти полей первичной кристаллизации. Поле 1 связано с инконгруэнтным плавлением соединения MnTe и соответствует первичной кристаллизации высокотемпературной модификации элементарного марганца, поле 2 соответствует первичной кристаллизации твердых растворов на основе различных модификаций MnTe . Остальные четыре поля принадлежат α -, β -, γ_1 - и γ_2 -фазам. Поля первичной кристаллизации фаз


 Рис. 9. Политермический разрез MnTe--GaInTe_3 .

 Рис. 10. Политермический разрез $(\text{MnTe})_{0.25}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.75}\text{--In}_2\text{Te}_3$ и зависимость периода решетки твердых растворов от состава

разграничены рядом кривых моновариантных равновесий и точек невариантных равновесий. Типы и координаты не- и моновариантных равновесий приведены в табл. 3 и 4.

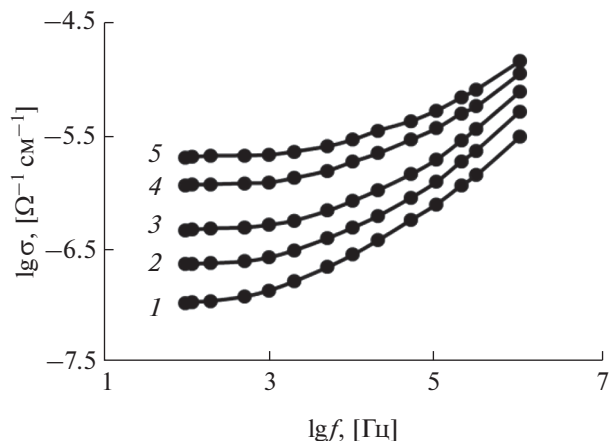


Рис. 11. Зависимости электропроводности от частоты измерений при различных температурах: 1 – 295.6, 2 – 313, 3 – 333, 4 – 353, 5 – 363 К.

Система А имеет один квазибинарный и один частично квазибинарный разрезы (рис. 6, пунктирные линии), делящие ее на три подсистемы. Первые две подсистемы характеризуются относительно несложным взаимодействием. Подсистема $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnGaInTe}_4$ относится к типу с тройной эвтектикой (e), а подсистема $\text{MnTe}-\text{MnGaInTe}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ – к моновариантному эвтектическому типу. Подсистема $\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{Ga}_2\text{Te}_3-\text{In}_2\text{Te}_3-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ может быть рассмотрена как обратимо-взаимная система $\text{Ga}_2\text{Te}_3 + \text{MnIn}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{In}_2\text{Te}_3 + \text{MnGa}_2\text{Te}_4$. Нестабиль-

ность обеих диагоналей этой системы обусловлена наличием β -, γ_1 - и γ_2 -твердых растворов с широкими областями гомогенности. Как правило, в таких системах решающая роль в формировании гетерогенных фазовых полей принадлежит не стехиометрическим составам соединений, а твердым растворам.

Следует отметить, что, согласно [34], γ_2 -фаза состава MnGaInTe_4 плавится конгруэнтно при 1030 К. По характеру заселения атомами кристаллографических позиций она может быть рассмотрена как упорядоченная фаза, т.е. химическое соединение. Учитывая, что эта фаза находится в невариантном эвтектическом равновесии с α -фазой на основе $(\text{MnTe}-\text{rt})$ (рис. 6, точка e_4), разрез $\text{MnTe}-\text{MnGaInTe}_4$ можно считать частично квазибинарным.

Политермические разрезы

Чтобы проследить за процессами кристаллизации в системе А, рассмотрим некоторые политермические разрезы в контексте с рис. 4 и 6.

Разрез $\text{Ga}_2\text{Te}_3-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ (рис. 7) проходит через поля первичной кристаллизации β - и γ_2 -фаз и пересекает фазовые поля β , $\beta + \gamma_2$ и γ_2 в субсолидусе. Из рис. 6 видно, что в интервале 0–75 мол. % MnIn_2Te_4 из жидкости первично кристаллизуется β -фаза, а в области, более богатой MnIn_2Te_4 , – γ_2 -фаза. В интервалах ~0–55 и 73–100 мол. % MnIn_2Te_4 эти процессы завершаются образованием гомогенных β - и γ_2 -фаз соответственно. В точ-

Таблица 3. Нонвариантные равновесия в системе А

Точка или кривая на рис. 5	Равновесие	T, К	Состав, мол. %	
			MnTe	In ₂ Te ₃
D_1	$L \leftrightarrow \gamma_1 (\text{MnGa}_2\text{Te}_4)$	1083	50	–
D_2	$L \leftrightarrow \gamma_2 (\text{MnIn}_2\text{Te}_4)$	1022	50	50
D_3	$L \leftrightarrow \gamma_2 (\text{MnGaInTe}_4)$	1030	50	25
p_1	$L + \gamma_1 \leftrightarrow \beta$	1070	28	–
p_2	$L + \gamma_2 \leftrightarrow \beta$	970	18	82
M_1	$L \leftrightarrow \beta$	1050	15	–
M_2	$L \leftrightarrow \gamma_2$	1005	50	45
e_1	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \alpha$	1060	58	–
e_2	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \alpha$	1015	55	45
e_3	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	1012	50	13
e_4	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \alpha$	1018	64	18
e_5	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \alpha$	1310	68	16
U	$L + \gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2 + \beta$	995	38	30
E	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_1 + \gamma_2$	997	55	10

ке пересечения кривых ликвидуса происходит эвтектическая кристаллизация $L \leftrightarrow \beta + \gamma_2$, по завершении которой система переходит в двухфазное состояние $\beta + \gamma_2$.

Разрез $\text{MnGa}_2\text{Te}_4\text{—In}_2\text{Te}_3$ (рис. 8). По этому разрезу из расплава первично кристаллизуются γ_1 - (в интервале 0–25 мол. % In_2Te_3) и β -фазы. В интервалах 0–10 и 50–100 мол. % In_2Te_3 эти процессы завершаются образованием гомогенных γ_1 - и β -фаз соответственно. В интервале составов 10–50 мол. % In_2Te_3 ниже ликвидуса (слева направо) кристаллизация протекает по моновариантным перитектической (p_1U) и эвтектическим (e_3U , UK) реакциям. Эти процессы приводят к образованию трехфазных полей $L + \gamma_1 + \gamma_2$, $L + \beta + \gamma_1$, $L + \beta + \gamma_2$ соответственно. Короткая горизонтальная линия при 995 К отражает переходную (U) реакцию. Завершение кристаллизации по указанным моновариантным эвтектическим схемам приводит к образованию в субсолидусе двухфазных полей $\gamma_1 + \gamma_2$ и $\beta + \gamma_2$, а по переходной реакции – трехфазной области $\beta + \gamma_1 + \gamma_2$.

Разрез MnTe—GaInTe_3 (рис. 9). Ликвидус состоит из четырех кривых. В области, богатой MnTe (>90 мол. %), из расплава кристаллизуется Mn-ht , а в интервале 57–90 мол. % MnTe – твердые растворы на основе различных модификаций монотеллурида марганца. Образование этих твердых растворов сопровождается понижением температур полиморфных переходов MnTe и установлением метатектических равновесий. Как отмечено выше, участок 50–100 мол. % MnTe данного сечения ниже ~1400 К можно рассматривать как квазибинарную систему эвтектического типа. Эвтектика (e_4) кристаллизуется при 1018 К. Процессы кристаллизации в области составов 0–50 мол. % MnTe качественно аналогичны таковым на рис. 7 и отражают образование в системе широких областей гомогенности β - и γ_2 -фаз.

Сечение $(\text{MnTe})_{0.25}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.75}\text{—In}_2\text{Te}_3$ (рис. 10) полностью находится в пределах области первичной кристаллизации и гомогенности β -фазы (рис. 6). По этому сечению из расплава кристаллизуется β -фаза, которая образует непрерывный ряд твердых растворов с кубической структурой. Период решетки β -фазы практически линейно меняется с составом.

Электропроводность MnGaInTe_4 на переменном токе

На рис. 11 приведены кривые зависимости проводимости MnGaInTe_4 от частоты при различных температурах. Видно, что в интервале частот $2 \times 10^2\text{—}10^6$ Гц с увеличением частоты электропроводность растет по закону

Таблица 4. Моновариантные равновесия в системе А

Кривая на рис. 5	Равновесие	Температурный интервал, К
e_1E	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_1$	1060–997
e_3E	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	1012–997
e_4E	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	1018–997
e_2e_5	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	1015–995
e_4e_5	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	1018–995
e_3U	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	1012–995
p_1U	$L \leftrightarrow \beta + \gamma_1$	1070–995
UK	$L \leftrightarrow \beta + \gamma_2$	995–980
Kp_2	$L + \gamma_2 \leftrightarrow \beta$	980–970

$$\sigma \sim f^S \quad (0.1 \leq S \leq 1.0). \quad (1)$$

В указанном интервале частот при температуре 295.6 К показатель степени (S) принимает значения в интервале 0.10–0.79, а при 363 К изменяется в интервале 0.05–0.65. Согласно [49], в кристаллических и аморфных полупроводниках зависимость изменения электропроводности от частоты подчиняется закономерности $\sigma(\omega) \sim \omega^S$ ($0.1 \leq S \leq 1.0$). Следовательно, можно предположить, что в кристаллах MnGaInTe_4 существует прыжковый механизм проводимости.

В работе [49] на основе дебаевского анализа теоретически исследованы частотная и температурная зависимости проводимости и получены следующие уравнения:

$$\sigma(\omega)_T \sim \omega \left\{ \ln \left(\frac{\nu_f}{\omega} \right) \right\}^4 \sim \omega^S, \quad S \leq 1, \quad (2)$$

$$(\sigma(T))_\omega \sim T^{-1} \exp \left(\frac{T}{T_0} \right), \quad (3)$$

где ν_f – частота фонона, T_0 – характеристическая температура. Согласно (3), температурная зависимость электропроводности в масштабе $\ln(\sigma T) \sim f(T)$ при $T > T_0$ должна изменяться линейно. На рис. 12 приведена экспериментальная зависимость $\ln(\sigma T) \sim f(T)$ при 10^5 Гц, из которой видно, что зависимость прямолинейная и соответствует прыжковому механизму проводимости.

На рис. 13 приведены температурные зависимости электропроводности кристаллов MnGaInTe_4 на переменном токе при различных значениях частоты. Видно, что при высокой частоте

(10^6 Гц) (кривая 4) на зависимости $\lg \sigma$ от $\frac{10^3}{T}$ является один линейный участок. По склону этой зависимости определена энергия активации, равная 0.22 эВ.

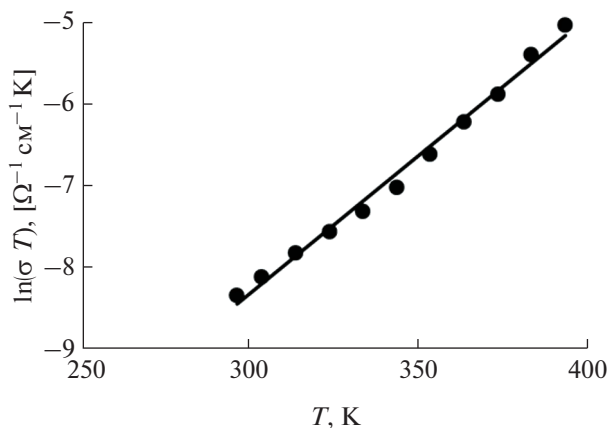


Рис. 12. Зависимость $\ln(\sigma T) \sim f(T)$ для кристаллов MnGaInTe_4 при 10^5 Гц.

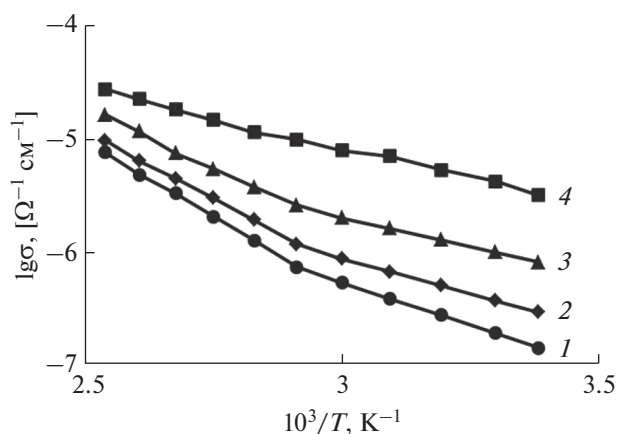


Рис. 13. Температурная зависимость электропроводности для кристаллов MnGaInTe_4 на переменном токе при различных значениях частоты f , Гц: 1 – 10^3 , 2 – 10^4 , 3 – 10^5 , 4 – 10^6 .

В интервале частот 10^3 – 10^5 Гц (кривые 1–3) зависимость $\lg \sigma \sim \frac{10^3}{T}$ состоит из двух частей с различными наклонами. На основе этих зависимостей определены энергии активации, значения которых в низкотемпературной области изменяются в интервале 0.31–0.22 эВ, а в высокотемпературной области – в интервале 0.55–0.43 эВ. Эти значения энергии активации являются функциями частоты. Зависимость энергии активации от частоты можно объяснить с помощью прыжкового механизма [49]. В работе [34] показано, что в кристаллах MnGaInTe_4 температурная зависимость электропроводности обладает активационным характером. Согласно структурным данным [34] (рис. 2), образование дефектов в MnGaInTe_4 происходит в результате взаимозамещения кати-

онов (Mn_{In} и In_{Mn}) и, возможно, из-за нарушения периодического расположения стехиометрических пустот. Таким образом, в соединении MnGaInTe_4 проводимость характеризуется зонно-прыжковым механизмом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов ДТА и РФА впервые получена полная взаимосогласованная картина фазовых равновесий в квазитройной системе MnTe – Ga_2Te_3 – In_2Te_3 . Построены проекция поверхности ликвидуса, некоторые политемпературные сечения и изотермическое сечение при 800 К фазовой диаграммы. Установлено, что поверхность ликвидуса состоит из пяти полей первичной кристаллизации. Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. В системе выявлены широкие области твердых растворов по разрезу MnGa_2Te_4 – MnIn_2Te_4 (γ_1 , γ_2), а также вдоль боковой системы Ga_2Te_3 – In_2Te_3 (β), представляющих практический интерес как потенциальные магнитные материалы. Установлено, что в MnGaInTe_4 при исследуемых температурах (295–363 К) с увеличением частоты электропроводность растет по закону $\sigma \sim f^S$ ($0.1 \leq S \leq 1.0$). Определены энергии активации носителей тока. В соединении MnGaInTe_4 проводимость характеризуется зонно-прыжковым механизмом.

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).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hyun Jung K., Anand P.T., Eunhee H. et al.* // Adv. Sci. 2018. V. 5. P. N1800068. <https://doi.org/10.1002/adv.201800068>
2. *Gao M.R., Xu Y.F., Jiang J. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 2986. <https://doi.org/10.1039/C2CS35310E>
3. *Chaki S., Chaudhary D., Deshpande M.P.* // J. Semicond. 2016. V. 37. P. 051001. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/5/053001>
4. *Ranmohotti K.G.S., Djieutedjeu H., Lopez J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 691. <https://doi.org/10.1021/ja5084255>

5. Karthikeyan N., Aravindsamy G., Balamurugan P., Sivakumar K. // *Mater. Res. Innovations*. 2018. V. 22. P. 278.
<https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1314882>
6. Niftiyev N.N., Mamedov F.M., Quseynov V.I., Kurbanov S.Sh. // *Semiconductors*. 2018. V. 52. P. 683. [Нифтиев Н.Н., Мамедов Ф.М., Гусейнов В.И., Гурбанов С.Ш. // *Физика и техника полупроводников*. 2018. Т. 52. С. 535.]
<https://doi.org/10.1134/S1063782618060167>
7. 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>
8. Yang J., Zhou Z., Fang J. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. P. 222101.
<https://doi.org/10.1063/1.5126233>
9. Hwang Y., Choi J., Ha Y. et al. // *Cur. Appl. Phys.* 2020. V. 20. P. 212.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.005>
10. Ereemeev S.V., Otrokov M.M., Chulkov E.V. // *Nano Lett.* 2018. V. 18. № 10. P. 6521.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03057>
11. Otrokov M.M., Klimovskikh I.I., Bentmann H. et al. // *Nature*. 2019. V. 576. P. 416.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
12. Zhang D., Shi M., Zhu T. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2019. V. 122. P. 206401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.206401>
13. Klimovskikh I.I., Otrokov M.M., Estyunin D. et al. // *npj Quantum Mater.* 2020. V. 5. P. 54.
<https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
14. Estyunin D.A., Klimovskikh I.I., Shikin A.M. et al. // *APL Mater.* 2020. V. 8. P. 021105.
<https://doi.org/10.1063/1.5142846>
15. 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>
16. Jahangirli Z.A., Alizade E.H., Aliev Z.S. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2019. V. 37. P. 062910.
<https://doi.org/10.1116/1.5122702>
17. Yuan Y., Wang X., Li H. et al. // *Nano Lett.* 2020. V. 20. P. 3271. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00031>
18. Zhou L., Tan Z., Yan D. et al. // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 102. P. 085114.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.085114>
19. Garrity K.F., Chowdhury S., Tavazza F.M. // *Phys. Rev. Mater.* 2021. V. 5. P. 024207.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.024207>
20. Ovchinnikov D., Huang X., Lin Z. et al. // *Nano Lett.* 2021. V. 21. P. 2544.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c05117>
21. Swatek P., Wu Y., Wang L.L. // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 101. P. 161109.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.161109>
22. Zhu T., Bishop A.J., Zhou T. et al. // *Nano Lett.* 2021. V. 21. P. 5083.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00141>
23. Huan S., Wang D., Su H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 118. P. 192105.
<https://doi.org/10.1063/5.0047438>
24. Wimmer S., Sánchez-Barriga J., Küppers P. et al. // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. P. 2102935.
<https://doi.org/10.1002/adma.202102935>
25. Djieutedjeu H., Lopez J.S., Lu R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 9249.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b01884>
26. Djieutedjeu H., Zhou X., Chi H. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2014. V. 2. P. 6199.
<https://doi.org/10.1039/C4TC00672K>
27. 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>
28. Haeuseler H., Srivastava S.K. // *Z. Kristallogr.* 2000. V. 215. P. 205.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.4.205>
29. Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1649.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
30. Kertman A.V., Ruseikina A.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 1756. [Кертман А.В., Русейкина А.В. // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. С. 1544.]
<https://doi.org/10.1134/S003602362011008X>
31. Imamaliyeva S.Z., Mekhdiyeva I.F., Babanly D.M. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 1762. [Имамалиева С.З., Мехдиева И.Ф., Бабанлы Д.М. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. С. 1550.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620110066>
32. Mammadov F.M., Amirasanov 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>
33. Mamedov F.M., Babanly D.M., Amirasanov I.R. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 1747. [Мамедов Ф.М., Бабанлы Д.М., Амирасланов И.Р. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. С. 1535.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620110121>
34. Mammadov F.M., Amirasanov I.R., Aliyeva Y.R. et al. // *Acta Chim. Slovenica*. 2019. V. 66. P. 466.
<https://doi.org/10.17344/acs.2019.4988>
35. Mammadov F.M., Babanly D.M., Amirasanov I.R. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1533. [Мамедов Ф.М., Бабанлы Д.М., Амирасланов И.Р. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. С. 1457.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100090>
36. Binary alloy phase diagrams / Ed. Massalski T.B. Ohio, 1990. 3875 p.
37. Desai R.R., Lakshminarayana D., Patel P.B. et al. // *Mater. Chem. Phys.* 2005. V. 94. P. 308.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.05.003>
38. Mukherjee A.K., Dhawan U., Kundra K.D. et al. // *Bull. Mater. Sci.* 1980. V. 2. P. 55.
<https://doi.org/10.1007/BF02748535>
39. Mammadov F.M. // *New Mater. Compoun. Applicat.* 2021. V. 5. P. 116.
40. Garbato L., Geddo-Lehmann A., Ledda F. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. V. 32. P. 389. <https://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAPS.32S3.389/pdf>

41. Бабаева П.К., Рустамов П.Г., Аждарова Д.С. // Азерб. хим. журн. 1979. С. 112.
42. Бабаева П.К., Рустамов П.Г. // Азерб. хим. журн. 1983. С. 124.
43. Mammadov F.M. // Azerb. Chem. J. . 2021. № 2. P. 37. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2021-2-37-41>
44. Woolley J.C., Lees D.G., Smith B.A. // J. Less-Common Met. 1959. V. 1. P. 199. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(59\)90027-x](https://doi.org/10.1016/0022-5088(59)90027-x)
45. Абрикосов Н.Г., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
46. Range K.-J., Hubner H.-J. // Z. Naturforsch B. 1976. V. 31. P. 886. <https://doi.org/10.1515/znb-1976-0632>
47. Cannas M., Garbato A., Garbato L. et al. // Prog. Cryst. Growth Charact. 1996. V. 32. P. 171. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(95\)00020-8](https://doi.org/10.1016/0960-8974(95)00020-8)
48. Chevalier P.Y., Fischer E., Marbeuf A. // Thermochim. Acta. 1993. V. 223. P. 51. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80119-U](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80119-U)
49. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1. 361 с.