

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Черноухов Иван Владимирович

**Тройные слоистые халькогениды марганца: синтез, структура и
магнитные свойства**

Специальность

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена на кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный

руководитель

– ***Верченко Валерий Юрьевич***
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

**Официальные
оппоненты**

– ***Илюхин Андрей Борисович***
*доктор химических наук
Институт общей и неорганической химии имени
Н.С. Курнакова Российской академии наук, лаборатория
кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа,
ведущий научный сотрудник*

Титов Александр Натанович

*доктор физико-математических наук, профессор
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук,
лаборатория электрических явлений, главный научный
сотрудник*

Чернышев Владимир Васильевич

*доктор физико-математических наук
Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра
общей химии; лаборатория структурной химии, ведущий
научный сотрудник*

Защита диссертации состоится «19» мая 2026 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, ауд. 446.

E-mail: klimashinaes@my.msu.ru (диссертационный совет МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3881/>

Автореферат разослан «___» апреля 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8,

кандидат химических наук

_____ Е. С. Климашина

Общая характеристика работы

Слоистые халькогениды и галогениды переходных металлов в современности активно изучаются в рамках неорганической химии и физики конденсированного состояния ввиду наличия вандерваальсовой щели. У таких соединений возникают полупроводниковые свойства, наблюдаются эффекты двумерного магнетизма, появляется возможность для механической эксфолиации[1]. Из представителей создаются гетероструктуры с эффектом туннельного магнетосопротивления и топологические изоляторы [1,2]. На текущий момент найдено несколько десятков двумерных слоистых халькогенидов, системы, состоящие из 3 и более элементов, насчитывают всего несколько семейств[1].

Актуальность.

Основой исследований в неорганической химии как эмпирической науки можно назвать поиск новых соединений, который сопряжен как с изучением условий синтеза, термодинамических и кинетических свойств рассматриваемой системы, так и с модификацией соединений различными методами с целью получения необходимых прикладных свойств, например, для применения в электронике, энергетике, оптике и магнитных устройствах. Среди таких материалов особое место занимают соединения со слоистой кристаллической структурой, наличие которой приводит к многогранным приложениям, в том числе в качестве сорбентов для очистки и селективного выделения, материалов для аккумуляторных технологий, полупроводников, двумерных магнетиков. Основными особенностями слоистых халькогенидов является легкая механическая эксфолиация и возможность стабилизации низких степеней окисления катионов за счет невысокой электроотрицательности анионной составляющей. Кроме того, структуры, состоящие из крупных блоков, оказываются устойчивыми при изменении химического состава в широком диапазоне, что позволяет проводить грубую и тонкую «настройку» физических свойств или создавать новые межклассовые объекты – структуры срастания или неорганические блок-сополимеры. В настоящее время некоторые низкоразмерные двумерные магнетики с интересными магнитными свойствами уже изучают с точки зрения создания гетероструктур с применением эффекта туннельного магнетосопротивления для спинтроники, например, CrI_3 , Fe_3GeTe_2 [3]. Такие исследования создают перспективы дальнейшей интеграции материалов в наноразмерные устройства с приложением для энергоэффективного хранения данных и создания магнитных сенсоров и квантовых вычислительных систем.

Среди слоистых галогенидов и халькогенидов существуют семейства тройных соединений $A^{\text{II}}X\text{-}B^{\text{III}}_2X_3$: AB_2X_4 , $A_2B_2X_5$ (в качестве катионов A могут выступать двухзарядные

Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pb и др., в качестве катионов B – трехзарядные Al, Ga, In, Sb, Bi), к представителям которых относятся FeGa_2S_4 , MnBi_2Te_4 , $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ и другие соединения. С одной стороны, представители этих семейств обладают интересными физическими свойствами, например, PbBi_2Te_4 является топологическим изолятором[2], с другой – данные семейства насчитывают всего несколько десятков соединений и в них возможен химический поиск новых представителей. Таким образом, актуальным оказывается как поиск новых соединений и исследование их физических свойств, так и изучение механической и химической стабильности, повышение устойчивости материалов к внешним воздействиям, получение наноматериалов, разработка методов синтеза и постсинтетической обработки с потенциалом промышленной масштабируемости.

Кристаллические структуры соединений семейств AB_2X_4 («124») и $A_2B_2X_5$ («225») можно представить как плотнейшие упаковки анионов, состоящие из нескольких чередующихся слоев, внутри которых послойно заполняются тетраэдрические или октаэдрические пустоты. Блок кристаллической структуры таких соединений обычно состоит из 1-2 слоев катионов в октаэдрическом окружении, которые снаружи ограничены слоями катионов другого типа в тетраэдрическом или октаэдрическом окружении, хотя могут наблюдаться и смешанные заселенности катионных позиций. Между блоками расположена вандерваальсова щель, за счет наличия которой и проявляются различные низкоразмерные эффекты. Выбор данных объектов исследования также обусловлен возможностью возникновения различных двумерных магнитных подрешеток, основой для которых могут быть катионы переходных металлов с большим числом неспаренных электронов, например высокоспиновые Mn^{2+} , Fe^{3+} .

Ввиду перспективности изучения указанных семейств, данная работа направлена на поиск новых представителей тройных слоистых халькогенидов марганца, изучение их химических и физических свойств, установление взаимосвязи между их составом, структурой и свойствами.

Цель. Разработка методов синтеза для получения новых тройных слоистых халькогенидов марганца из семейств «124» и «225», демонстрация их химической стабильности на воздухе и эксфолиации; установление их кристаллических структур и типов магнитных упорядочений; синтетический поиск их высших «гомологов», а также определение областей существования структур полученных соединений в зависимости от химического состава.

Задачи.

1. Систематический поиск слоистых соединений из семейств «124» и «225» базовых составов MnA_2B_4 , $Mn_2A_2B_5$ ($A = Al, Ga, In, B = S, Se, Te$). Поиск высших «гомологов» данных семейств $Mn_3Ga_2S_6$, $Mn_4Ga_2S_7$, $Mn_5Al_2S_8$. Оптимизация условий синтеза целевых соединений. Установление возможности получения монокристаллов данных соединений методом химического транспорта через газовую фазу.
2. Идентификация и характеристика полученных соединений с помощью различных физико-химических методов: определение фазового и элементного состава, стабильности на воздухе; возможности выполнения жидкостной эксфолиации для получения наноматериалов различной морфологии; магнитных свойств по данным температурных и полевых зависимостей намагниченности.
3. Модификация состава известного представителя из семейства «225» магнитоактивными катионами: поиск твердых растворов (фаз) $Mn_2(Ga_{2-x}Cr_x)S_5$, $(Mn_{2-x}Cr_x)Ga_2S_5$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$); Определение области гомогенности поликристаллических соединений семейств «124» и «225» в системе Mn-Al-S с предполагаемыми составами $Mn_{1-x}Al_{2+x}S_4$ и $Mn_{2-x}Al_{2+x}S_5$ ($x = -0.4, -0.2, 0, 0.2, 0.4$).
4. Определение кристаллических структур полученных соединений, определение области существования слоистых структур в зависимости от состава. Выявление закономерностей в структурообразовании соединений марганца с трехзарядными катионами (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) и халькогенид-анионами (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}).

Научная новизна работы. В данной работе получены новые слоистые соединения и определены их кристаллические структуры: $MnAl_2Se_4$, $Mn_2Al_2Se_5$, $Mn_2Al_2S_5$, а также новая слоистая высокотемпературная модификация $Mn_2In_2Se_5$; предложена новая модель кристаллической структуры $MnAl_2S_4$ и уточнена структура известного вещества $Mn_2Ga_2S_5$. Впервые произведено замещение в катионном блоке данных структур. Впервые указана химическая стабильность на воздухе для $Mn_2Ga_2S_5$ и $Mn_2In_2Se_5$, а также впервые для данных семейств получены эксфолиацией и охарактеризованы наносвертки и нанопластины. Впервые исследованы магнитные свойства высокотемпературной модификации $Mn_2In_2Se_5$, а также анизотропные по направлению магнитные свойства монокристаллов $Mn_2Ga_2S_5$. Определена область существования структурного типа $MgAl_2Se_4$ в зависимости от химического состава.

Практическая и теоретическая значимость. В данной работе показана возможность получения наночастиц различной морфологии: наносвертки и нанопластины, на основе

которых могут быть сформированы гетероструктуры с применением в области спинтроники. Показанная относительно простая механическая жидкостная эксфолиация в различных растворителях и химическая стабильность на воздухе в течение недели и до высоких температур (500 °С) увеличивает перспективность приложения данных материалов в дальнейшем.

Данные магнитной восприимчивости от температуры позволяют судить о возможном применении и объемных фаз за счет эффектов магнитной подрешетки, которая является двумерной в данных соединениях, при этом на магнитных данных наблюдаются эффекты, характерные для неупорядоченного состояния магнитной подсистемы – фрустрации.

Структурные данные позволяют оценить существование неизвестных кандидатов в слоистые соединения по размеру ионов для структурных типов $MgAl_2Se_4$, $Mg_2Al_2Se_5$. Успешные эксперименты с твердыми растворами замещения позволяют расширить область поиска в большом интервале химических составов, которая предоставляет широкие рамки для получения материалов с модифицированными физическими свойствами, например, полупроводниковыми или магнитными.

Положения, выносимые на защиту.

1. Новые полученные соединения $MnAl_2S_4$, $MnAl_2Se_4$, $Mn_2Al_2S_5$, $Mn_2Al_2Se_5$, $Mn_2Ga_2S_5$, и $Mn_2In_2Se_5$ кристаллизуются в структурных типах $MgAl_2Se_4$ и $Mg_2Al_2Se_5$, соответственно. В кристаллических структурах всех соединений наблюдается смешанная заселенность катионных позиций. Доля трехзарядного иона в тетраэдрической позиции для всех целевых соединений составляет 75-80%. Область существования слоистых соединений со структурой $MgAl_2Se_4$ ограничена значениями размерного фактора t (фактора толерантности) от 0.54 до 0.66.
2. Соединения $Mn_2Ga_2S_5$ и $Mn_2In_2Se_5$ являются химически стабильными на воздухе, в то время как $MnAl_2S_4$, $MnAl_2Se_4$, $Mn_2Al_2S_5$, $Mn_2Al_2Se_5$ гидролизуются. Жидкостная эксфолиация $MnAl_2S_4$, $MnAl_2Se_4$ и $Mn_2Ga_2S_5$ позволяет получать наноматериалы с различной морфологией: наноллисты и наносвертки, обладающие стабильной атомарно гладкой поверхностью и пригодные для дальнейшего создания гетероструктур и устройств спинтроники.
3. В результате частичного замещения марганца на хром в соединении $Mn_2Ga_2S_5$ образуется твердый раствор замещения, содержащий не менее 37.5% хрома, пригодный для дальнейшей модификации магнитных и транспортных свойств соединения. В системе Mn-Al-S не наблюдается протяженной области гомогенности при изменении соотношения катионов в целевых соединениях.

4. Ионы марганца в кристаллической структуре соединений $Mn_2Ga_2S_5$ и $Mn_2In_2Se_5$ проявляют сильное взаимодействие антиферромагнитного типа в парамагнитном состоянии, при этом сопряженная система магнитных моментов является в значительной степени фрустрированной.

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов обеспечивается с помощью высокоточных методов с калибровками (образцами сравнения), независимыми измерениями величин различной физической природы. В данной работе использовались методы рентгеновской порошковой дифракции, произведенные в различных геометриях (Брэгга-Брентано и Дебая-Шеррера) с различными держателями (капилляры, пленки, лак) и в различной среде (воздух, аргон), из которых извлекалась основная структурная информация о соединениях. Данный метод дополняла электронная просвечивающая микроскопия, которая также позволяла независимо подтвердить образование целевых структур из семейств «124» и «225». Растровая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия позволяли определить состав и однородность распределения элементов, термогравиметрия в воздушной среде также позволила подтвердить состав соединений. Дифференциальная сканирующая калориметрия вместе с гравиметрией позволили определить фазовые переходы, которые подтверждались данными терморентгеновской дифракции. Морфология наноматериалов, определенная методом атомно-силовой микроскопии, подтверждалась эффектами, наблюдаемыми с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Структурные данные о распределении магнитоактивных катионов качественно подтверждались данными температурных и полевых магнитных измерений. Кроме того, часть этих экспериментов согласуется с литературными данными по схожим или идентичным объектам исследования. Результаты, полученные в данной работе, были представлены в виде докладов на российских и международных конференциях, а также опубликованы в международных рецензируемых журналах.

Личный вклад соискателя. Работа выполнялась соискателем в период с 2021 по 2025 год. Автором осуществлялась разработка и оптимизация условий всех произведенных в данной работе синтезов, а именно, монокристаллов, поликристаллических фаз и наноматериалов, полученных из них. Смоделировано и выполнено исследование химической стабильности. Выполнены все эксперименты и обработаны результаты по рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии. Принято участие в эксперименте на просвечивающем электронном микроскопе и атомно-силовом микроскопе, выполнена обработка всех данных, полученных с помощью данных методов; обработаны результаты измерений магнитных свойств. В частности, произведены уточнения параметров

элементарной ячейки и кристаллических структур, выполнены расчеты основных параметров шероховатости, аппроксимации магнитных кривых. Систематизированы и обработаны данные о различных структурных типах для определения области существования слоистых соединений в зависимости от состава. Написаны совместно с соавторами научные статьи в журналах по теме диссертации.

Публикации и апробация работы. Основные идеи и положения работы изложены в 3 статьях (объемом 2,3125 п.л.) в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук. По материалам данной работы были представлены доклады на международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2022-2024, Москва, грамота призера), всероссийской конференции молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии» (2022, 2023, Красновиново, Московская обл., диплом победителя), конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (2023, 2024, Москва, диплом победителя), национальной кристаллохимической конференции (2024, Нальчик), всероссийской конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы» (2024, Санкт-Петербург).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения (в том числе заключения), выводов, благодарностей, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и приложений (А, В, С, D, E). Материалы изложены на 157 страницах машинописного текста, содержат 72 рисунка (в том числе 9 в приложениях) и 49 таблиц (в том числе 9 в приложениях). Список литературы включает 195 источников.

Основное содержание работы

Структура работы.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель и определены задачи исследования, обозначена научная новизна, изложена теоретическая и практическая значимость работы, выделены положения, выносимые на защиту, изложена степень достоверности исследования, отмечен личный вклад автора и приведены публикации по теме данной работы.

В 1-м разделе обзора литературы представлена информация о существующих неорганических слоистых соединениях: кристаллическая структура, свойства, сферы применения. 2-я часть обзора рассматривает неорганические двумерные материалы: методы получения, морфологию, низкоразмерные эффекты. В 3-м разделе рассмотрены семейства слоистых халькогенидов «124» ($A^{II}B^{III}_2X_4$) и «225» ($A^{II}_2B^{III}_2X_5$): структура, исследованные представители. 4-я глава посвящена методам синтеза целевых соединений. В конце обзора литературы аргументирован выбор объектов исследования, сформулированы цель и задачи.

В экспериментальной части представлены условия синтеза тройных слоистых халькогенидов марганца семейств «124» и «225», их прекурсоров в виде сводных таблиц для поликристаллических образцов и монокристаллов, включая значения варьируемых параметров синтеза. Указаны особенности сбора эмпирических данных и пробоподготовка. Описаны эксперименты по исследованию химической стабильности и эксфолиации. Приведены используемые модели для обработки данных электронной и рентгеновской дифракций, атомно-силовой микроскопии, термического анализа и данных магнитных измерений.

В обсуждении результатов рассмотрены исследования по каждому полученному слоистому соединению $Mn_2Ga_2S_5$, $Mn_2In_2Se_5$, $MnAl_2Se_4$, $Mn_2Al_2Se_5$, $MnAl_2S_4$ и $Mn_2Al_2S_5$: синтез, химическая стабильность и кристаллическая структура. Для $Mn_2Ga_2S_5$ и $Mn_2In_2Se_5$ представлены результаты обработки магнитных кривых, для $Mn_2Ga_2S_5$, $MnAl_2Se_4$ и $MnAl_2S_4$ – морфология эксфолиированных частиц. Указаны результаты синтеза образцов $Mn_{2-x}Cr_xGa_2S_5$ и $Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$, и определения областей гомогенности для соединений $MnAl_2S_4$ и $Mn_2Al_2S_5$. Описаны воспроизведенные соединения и не образующиеся в предложенных условиях синтеза. Описан сравнительный анализ новых слоистых представителей: катионное распределение, области существования структур.

В заключении кратко сведены результаты данной работы, показаны перспективы дальнейших исследований. В разделе «основные результаты и выводы» приведены выводы работы в соответствии с поставленными задачами.

Обзор литературы

Блок в структуре соединений семейств «124» и «225» состоит из 1 или 2 слоев катионов *A* в октаэдрическом окружении и двух слоев катионов *B* в тетраэдрическом или октаэдрическом окружении на границе блока (Рисунок 1, Рисунок 2). Анионная подрешетка образует ПШУ с послойным заполнением пустот катионами внутри блока и одинарными незаполненными плоскостями между блоками.

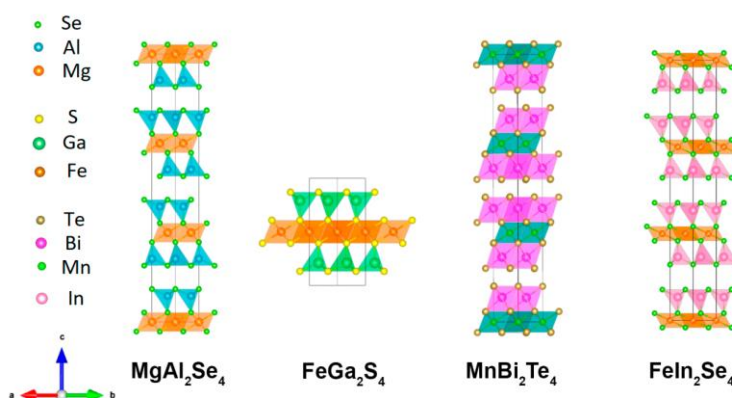


Рисунок 1 – Структурные типы слоистых соединений семейства «124»

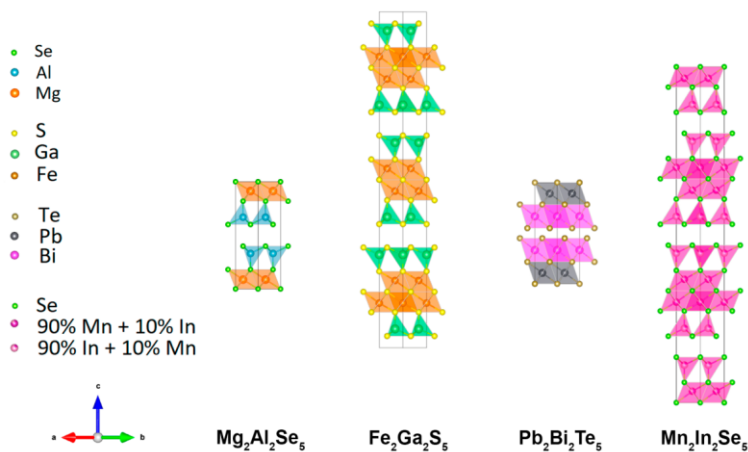


Рисунок 2 – Структурные типы слоистых соединений семейства «225»

Экспериментальная часть

Синтез поликристаллических образцов производили традиционным ампульным методом, монокристаллов – методом химического транспорта через газовую фазу.

Жидкостную эксфолиацию выполняли ультразвуковым облучением в гексане, гептане, диоксане или тетрагидрофуране.

Измерения порошковой дифракции выполняли на рентгеновских дифрактометрах: STOE STADI IP (Cu $K\alpha_1$, Ge111, image plate), STOE STADI P (Co $K\alpha_1$, Ge111, сцинтилляционный детектор), Huber G670 Гинье камера (Cu $K\alpha_1$, Ge111, image plate), Bruker D8 Advance (Cu $K\alpha_{1,2}$, $K\beta$ фильтр, детектор LYNXEYE), оснащенный нагревающей приставкой XRK900 (25-900 °C) для «*in situ* эксперимента».

Для исследования использовали электронные микроскопы: растровые JSM JEOL6490-LV и Carl Zeiss Leo SUPRA 50 VP с энергодисперсионными детекторами INCA; просвечивающий JEOL JEM-2100 UHR.

Атомно-силовая микроскопия выполнялась на NTEGRA Aura (НТ-МДТ) в полуконтактном режиме.

Дифференциальную сканирующую калориметрия выполняли на синхронном тепловом анализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (Ar, 240мл/мин., 400-900 °C, нагрев 3, 10 °C/мин). Окислительную термогравиметрию проводили на дериватографе Q-1500 D (25-900 °C, нагрев 10 °C/мин, воздушная среда).

Намагниченность образцов измеряли на магнитометре MPMS-XL5 SQUID (Quantum Design) при температурах 2-300 К в магнитных полях 0.01-5 Тл.

Обсуждение результатов

Mn₂Ga₂S₅

Соединение Mn₂Ga₂S₅ является химически стабильным в воздушной среде >7 дней. Состав по данным РСМА Mn_{2.02(8)}Ga_{1.96(11)}S_{5.00(5)}. Кристаллическая структура соединения изоморфна Mg₂Al₂Se₅[4], заселенность двухзарядного катиона в октаэдрической позиции составляет 80 %. Для монокристаллов Mn₂Ga₂S₅ наблюдается антиферромагнито-подобный переход с температурой Нееля T_N = 12.7 К, который подавляется в больших магнитных полях (Рисунок 3). Небольшой гистерезис с коэрцитивной силой 1020(20) Э ниже температуры перехода обусловлен сильной фрустрацией магнитных моментов и вероятно связан с образованием неколлинеарного антиферромагнетика. Аппроксимация законом Кюри-Вейса привела к значению температуры Вейса $\theta = -277$ К и эффективному магнитному моменту = 6.02 μ_B . Наблюдаемое большое значение $|\theta|/T_N = 22$ указывает на высокую степень магнитной фрустрации в системе, что может быть вызвано треугольным расположением ионов Mn²⁺ и смешанным заполнением октаэдрических и тетраэдрических позиций. Эксфолиация приводит

к образованию плоских фрагментов кристаллитов толщиной в десятки нанометров и наносвертков (Рисунок 4). Толщина плоских частиц по данным АСМ <70 нм (Рисунок 5).

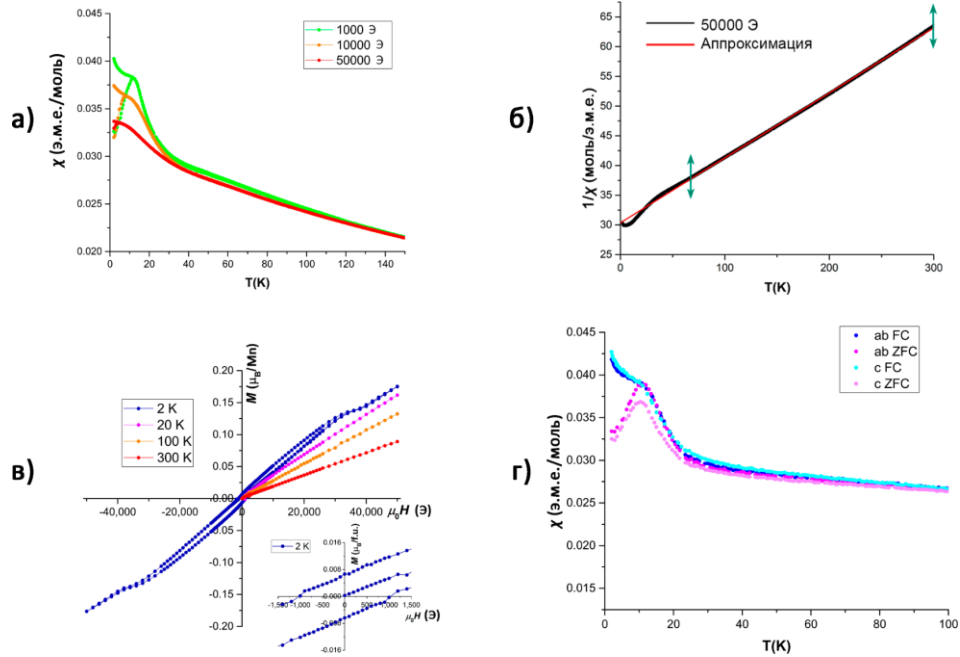


Рисунок 3 – Свойства $Mn_2Ga_2S_5$: а) магнитная восприимчивость; б) аппроксимация законом Кюри-Вейса; в) намагниченность монокристалла для $H \parallel c$; г) магнитная восприимчивость ориентированного монокристалла для $H \parallel ab$ и $H \parallel c$ в магнитном поле

1000 Э

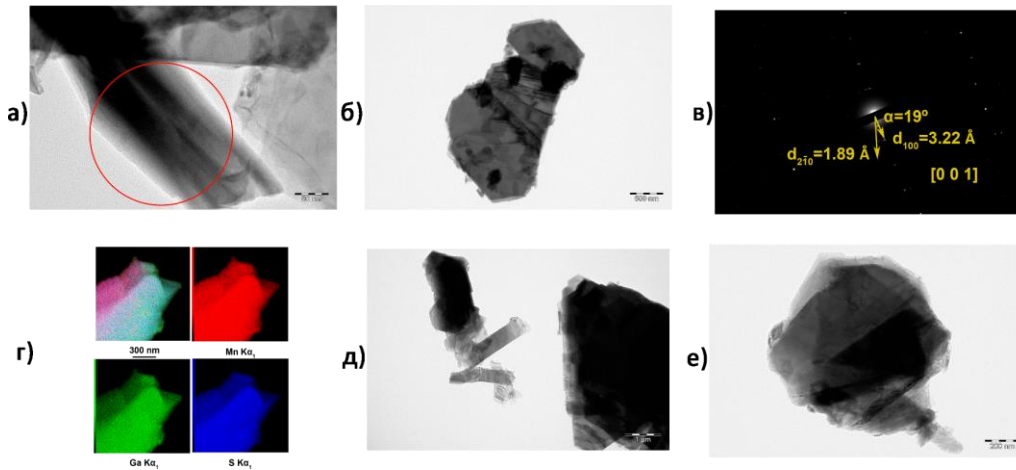


Рисунок 4 – ПЭМ и РСМА $Mn_2Ga_2S_5$. а) наносверток; б) плоский кристаллит; в) дифракция электронов с выделенной области; г) карты распределения элементов; д) Общий вид агломератов из наносвертков и нанолистов е) Частица с незаконченным процессом эксфолиации

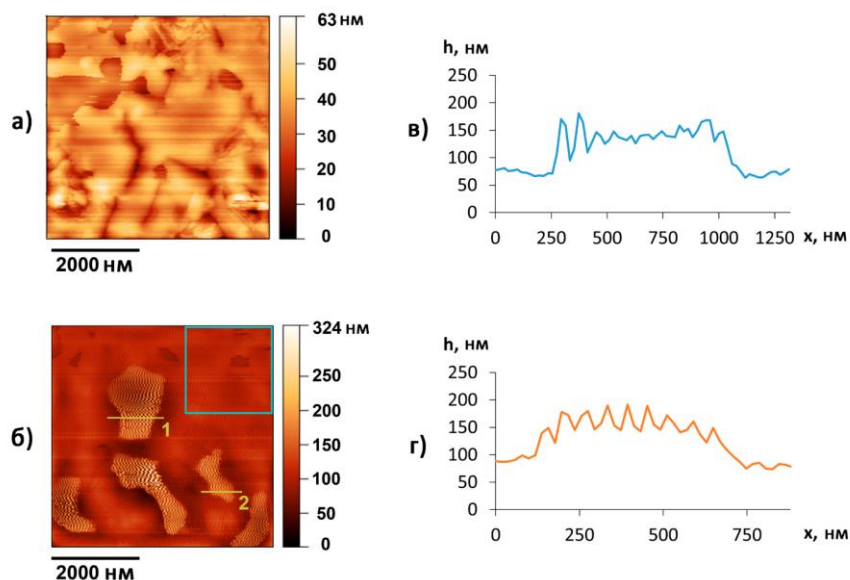


Рисунок 5 – АСМ изображения наноматериалов $Mn_2Ga_2S_5$: а) исходная подложка, б) подложка с нанесенными частицами. в) и г) Линейные профили сигнала АСМ, вдоль отрезков 1 и 2

$Mn_2In_2Se_5$

При синтезе $Mn_2In_2Se_5$ образуется «R-фаза», известная в литературе [5]. При нагревании с $200\text{ }^\circ\text{C}$ до $700\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается разложение на $MnSe$ и $MnIn_2Se_4$ (Рисунок 6). При $850\text{ }^\circ\text{C}$ появляются рефлексы новой слоистой модификации (P-фазы), изоструктурной $Mg_2Al_2Se_5$. Полученная модификация воспроизводится с помощью закалки R-фазы от температуры $900\text{ }^\circ\text{C}$. Блок структуры новой модификации можно описать анионной подрешеткой вида ПШУ по мотиву $A_{Mn}B_{In}CB_{In}C_{Mn}A\dots$ (Рисунок 7). Структура R-модификации строится иным чередованием слоев: $A_{Mn}B_{In}AC_{In}B_{Mn}C_{Mn}A_{In}CB_{In}A_{Mn}B_{Mn}C_{In}BA_{In}C_{Mn}A\dots$. Соединение стабильно на воздухе при нагреве до $500\text{ }^\circ\text{C}$. По данным магнитной восприимчивости от температуры виден антиферромагнитный переход при температуре 6.3 K , который подавляется внешним полем (Рисунок 8). Величина коэрцитивной силы составляет $420(10)\text{ Э}$ при 2 K для P- $Mn_2In_2Se_5$. Температурные и полевые зависимости совпадают для R- и P-фазы. Эффективный магнитный момент по аппроксимации законом Кюри-Вейса $\mu_{eff} = 5.82\text{ }\mu_B$ согласуется с предполагаемым для Mn^{+2} .

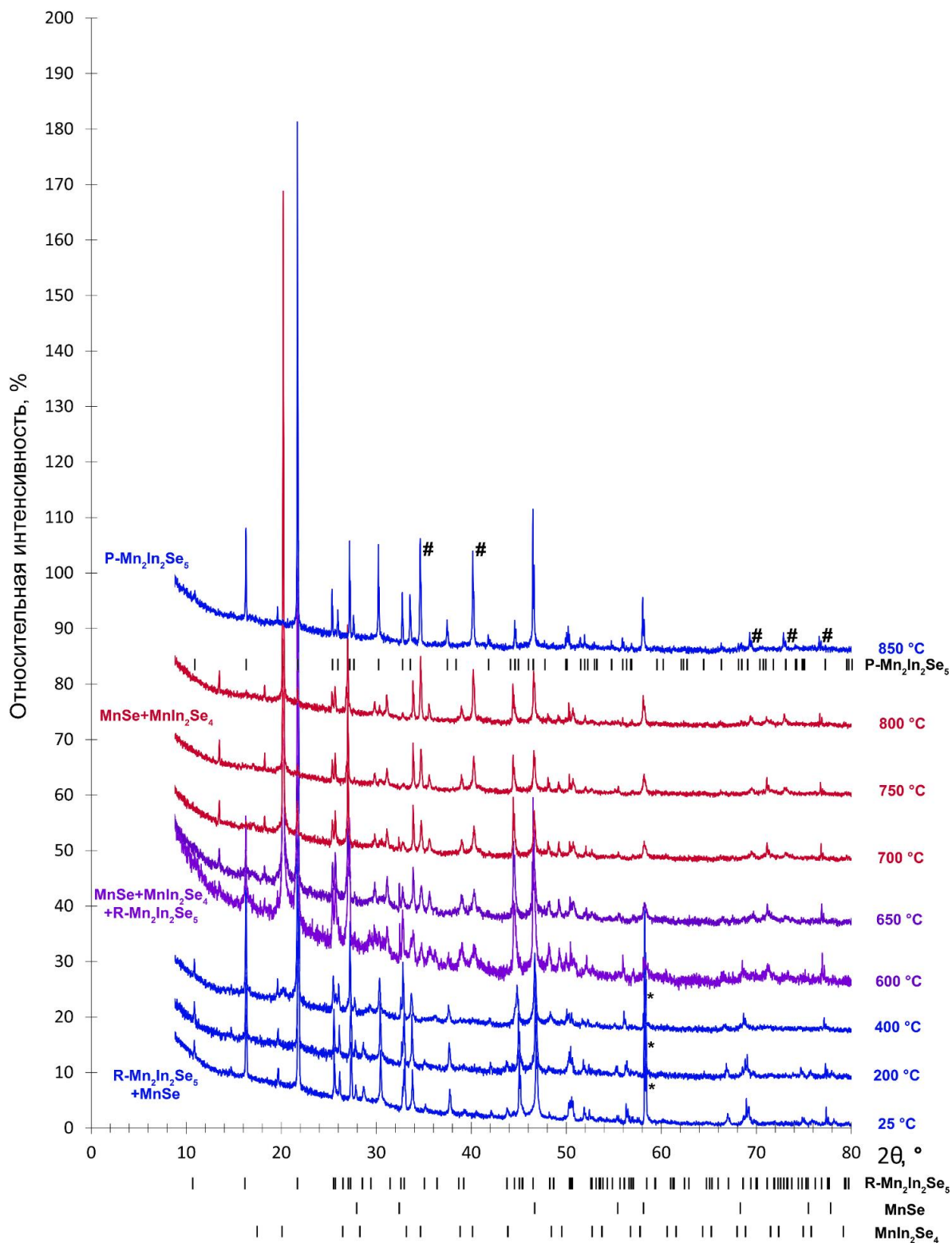


Рисунок 6 – Экспериментальные рентгенограммы образца $Mn_2In_2Se_5$ при нагревании («*in situ*»). Синим обозначены области стабильности фаз «225», красным – «124» и $MnSe$, фиолетовым – сосуществование фаз. Штрихами обозначены положения рефлексов наблюдаемых фаз. Символом # обозначены рефлексы новой неизвестной фазы. Астериском показан инструментальный пик

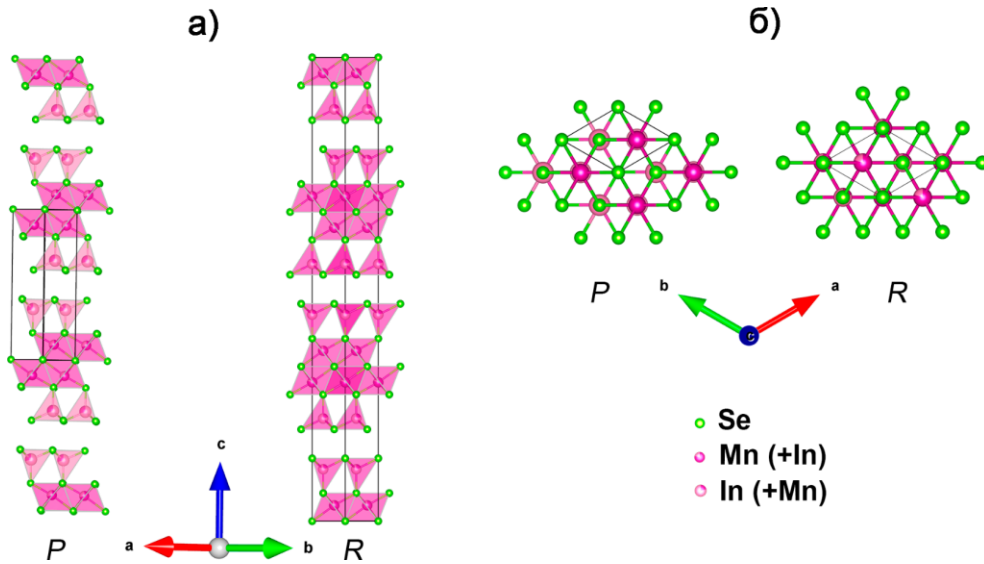


Рисунок 7 – Полиэдрическое представление кристаллических структур P - и R -модификаций $Mn_2In_2Se_5$ в различных проекциях: вдоль направления а) (110) и б) (001)

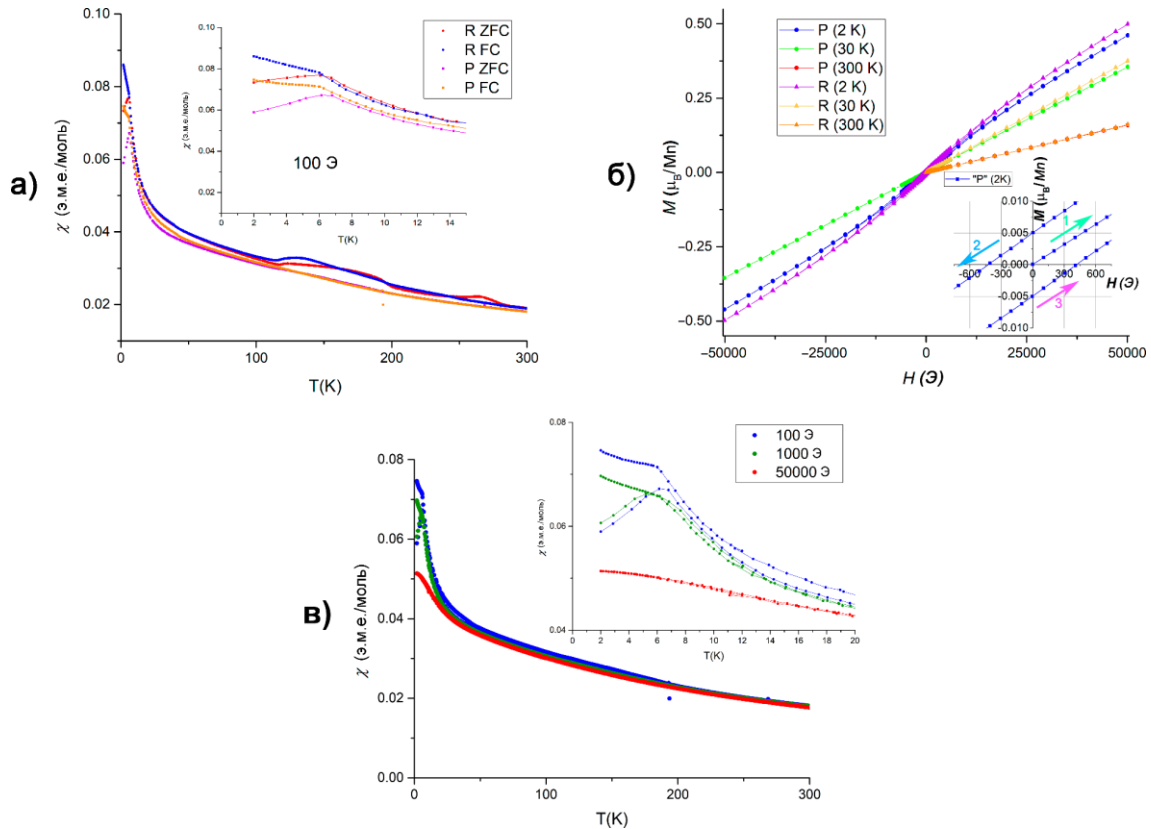


Рисунок 8 – Зависимость а) магнитной восприимчивости от температуры при приложенном поле 100 Э, б) намагниченности от величины приложенного магнитного поля для R - и P -модификаций $Mn_2In_2Se_5$, в) магнитной восприимчивости от температуры для P - $Mn_2In_2Se_5$

MnAl₂Se₄, Mn₂Al₂Se₅

MnAl₂Se₄, Mn₂Al₂Se₅ гидролизуются на воздухе. Кристаллическая структура селенидов MnAl₂Se₄, Mn₂Al₂Se₅ изоморфна MgAl₂Se₄, Mg₂Al₂Se₅[4]. По данным ПЭМ ВР морфология частиц эксфолированного образца MnAl₂Se₄ представлена наносвертками и нанопластинами (Рисунок 9).

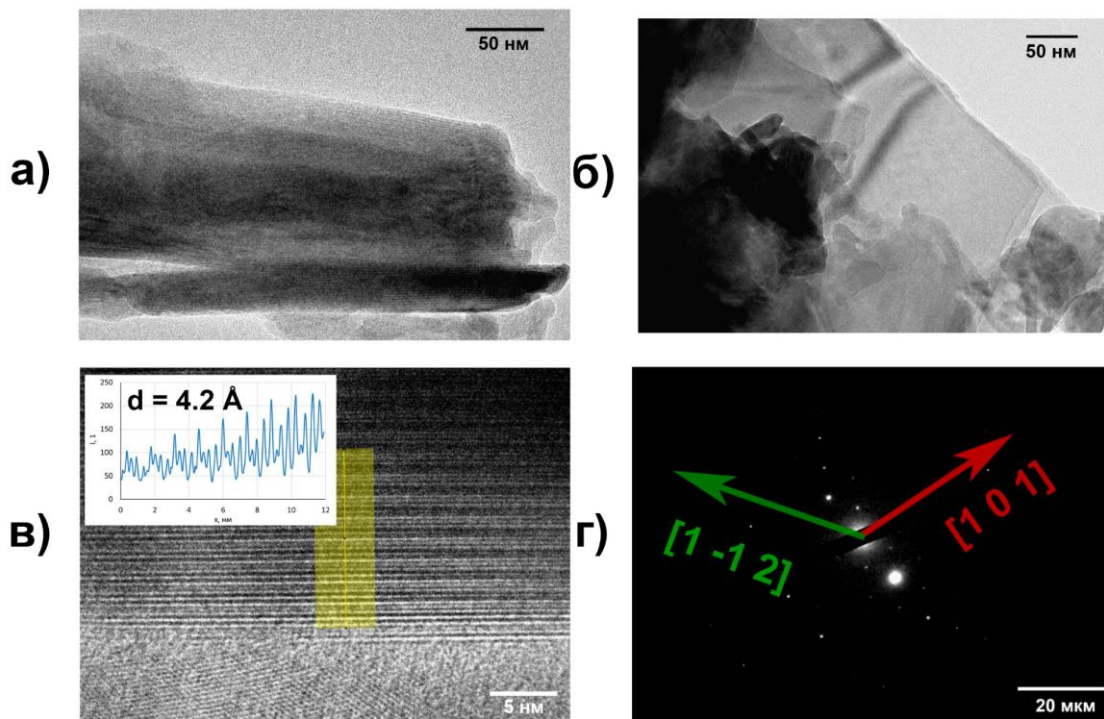


Рисунок 9 – Наночастицы эксфолированного MnAl₂Se₄ по данным ПЭМ: а) наносверток; б) нанопластины; в) изображение ПЭМ ВР зоны [001]; г) электронная дифракция с выбранной области

MnAl₂S₄, Mn₂Al₂S₅

Прямой синтез в системе Mn-Al-S приводит к взрыву кварцевых ампул, поэтому использовали горизонтальное положение ампул без прямого контакта между компонентами. Соединения гидролизуются на воздухе в течение нескольких минут. В образцах Mn_{1-x}Al_{2+x}S₄ появлялась примесь Al₂S₃ при x>0 или «225» при x<0. Для Mn_{2-x}Al_{2+x}S₅ – примеси «124» и MnS, соответственно. Средние значения областей гомогенности смещены в сторону большего содержания Al: $x_{cp.} = -0.025$ (отрезок [-0,2;0,15]) для «124» и $x_{cp.} = -0.035$ (отрезок [-0,15;0,08]) для «225», что обусловлено взаимодействием с SiO₂. При уточнении кристаллической структуры MnAl₂S₄ использовали centrosymmetric пространственную группу $R\bar{3}m$ в отличие от литературной $R3m$ (ZnIn₂S₄)[6]. Полученные соединения MnAl₂S₄, Mn₂Al₂S₅ изоструктурны MgAl₂Se₄, Mg₂Al₂Se₅[4]. Эксфолиация MnAl₂S₄ приводит к образованию плоских фрагментов и наносвертков (Рисунок 10).

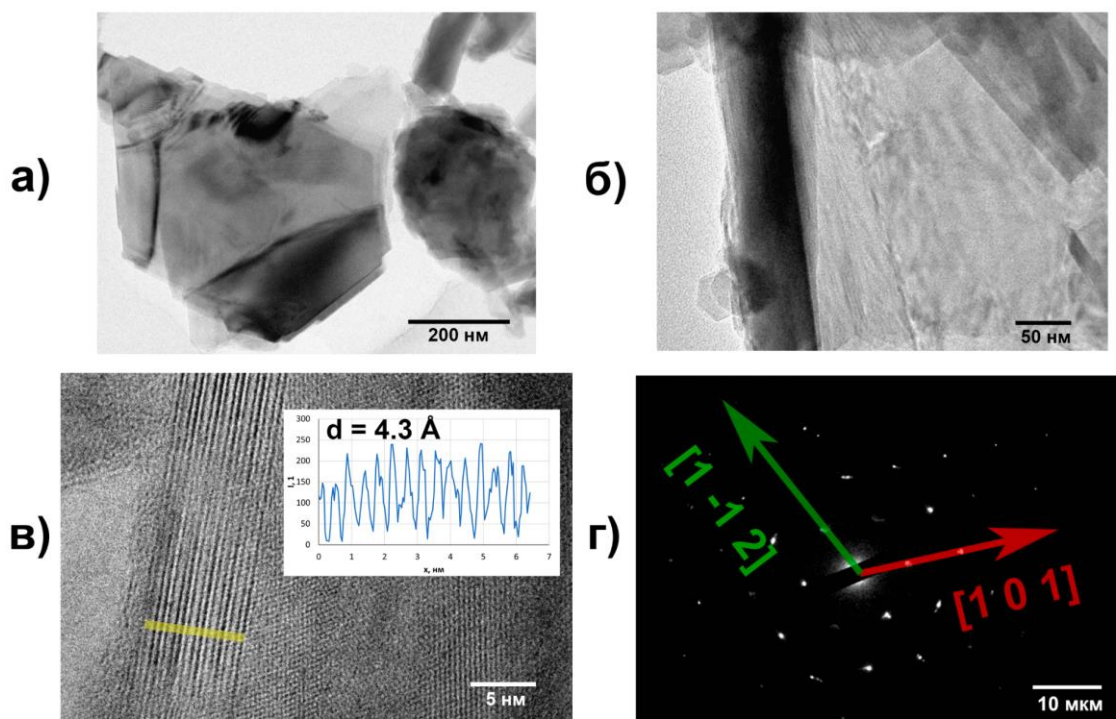
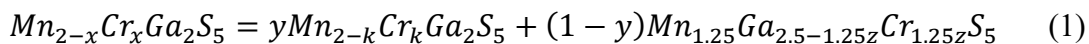


Рисунок 10 – Эксфолированный образец $MnAl_2S_4$: а) пластины; б) наносвертки; в) ПЭМ ВР зоны (001); г) электронная дифракция выбранной области

$Mn_{2-x}Cr_xGa_2S_5$, $Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$

В системах $Mn_{2-x}Cr_xGa_2S_5$ и $Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) обнаружили совместное существование фаз «225» и «124». В $Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$ наблюдалось 2 фазы «124», что связано с преимущественным замещением Cr в позиции Mn. Полученные составы в соответствии с уравнением материального баланса: $Mn_{1,84}Cr_{0,16}Ga_2S_5$, $Mn_{1,55}Cr_{0,45}Ga_2S_5$, $Mn_{1,23}Cr_{0,77}Ga_2S_5$.



Остальные представители

Воспроизведены: $MnGa_2S_4$, $MnIn_2S_4$, $MnGa_2Se_4$, $MnIn_2Se_4$, $MnGa_2Te_4$, $MnIn_2Te_4$. Найден новый неслоистый политип у $MnIn_2Te_4$ ($MnGa_2Te_4$, $C2/c$). Не наблюдались: $MnAl_2Te_4$, $Mn_2Cr_2S_5$, $Mn_2In_2S_5$, $Mn_2Ga_2Se_5$, $Mn_2Al_2Te_5$, $Mn_2Ga_2Te_5$, $Mn_2In_2Te_5$, $Mn_5Al_2S_8$, $Mn_3Ga_2S_6$, $Mn_4Ga_2S_7$.

Сравнительный анализ структур

Полученные методом валентных усилий значения доли марганца в октаэдрической позиции отличаются от данных PCA (Таблица 1).

Катионы в структурах семейства «124» располагаются в центре полиэдров. В семействе «225» катион внутри октаэдра смещен в сторону края блока во всех соединениях, кроме $Mg_2Al_2Se_5$.

Таблица 1 – Доли x двухзарядного катиона в октаэдрической позиции, полученные из МВУ и РСА

		MnAl ₂ S ₄	MnAl ₂ Se ₄	Mn ₂ Al ₂ S ₅	Mn ₂ Al ₂ Se ₅	Mn ₂ In ₂ Se ₅	Mn ₂ Ga ₂ S ₅
x	МВУ	0.26	0.25	0.65	0.70	1.00	0.63
	РСА	0.45	0.48	0.78	0.82	0.76	0.80

Для оценки областей существования соединений использовали фактор толерантности t , вычисленный по формуле (r – ионные радиусы A, B, X для соединений AB_2X_4):

$$t = \frac{r_{\text{окт.}}^{\text{норм.}}}{r_{\text{тетр.}}^{\text{норм.}}} = \frac{(r_A + r_X) \cdot \left(\frac{\sqrt{6}-1}{2}\right)}{(r_B + r_X) \cdot (\sqrt{2}-1)} \quad (2)$$

Значения t -фактора рассчитывали для целевых фаз (MgAl₂Se₄, hR21,166 и ZnIn₂S₄, hR21,160), шпинелей (MgAl₂O₄, cF56,227) и соединений структурного типа CdGa₂S₄ (tI14,82), строили по ним гистограммы интервальных вариационных рядов (Рисунок 11 а). На них продемонстрирована область существования слоистых соединений между крупными семействами, которая прослеживается и на карте структурных полей в зависимости от радиусов r_A и r_B (Рисунок 11 б). Это подтверждает гипотезу о влиянии форм-фактора на устойчивость целевого структурного типа, ограниченного значениями t от 0.54 до 0.66.

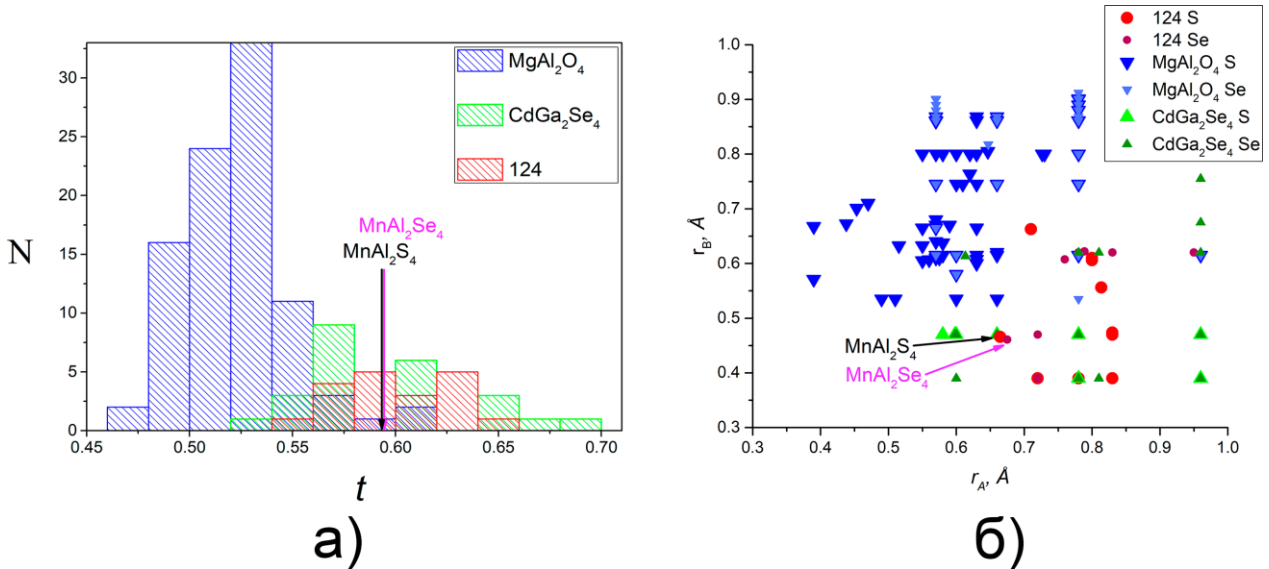


Рисунок 11 – а) Гистограмма интервального вариационного ряда t -фактора; б) карта структурных полей в зависимости от r_A и r_B . Представители шпинелей обозначены синим цветом, CdGa₂Se₄ – зеленым, MgAl₂Se₄ («124») – красным.

Заключение

Синтез тройных халькогенидов марганца позволил обнаружить несколько новых соединений и их модификаций. По результатам уточнения структуры полученные соединения кристаллизуются в структурных типах $MgAl_2Se_4$ для «124» и $Mg_2Al_2Se_5$ для «225», что свидетельствует об энергетической стабильности данных структур. При этом, изоморфность структур в рамках семейств «124» и «225» позволила выполнить сравнительный анализ соединений, обладающих разным химическим составом, а также обнаружить закономерности в свойствах полученных веществ. Так, наблюдается постоянное значение заселенности тетраэдрических и октаэдрических позиций: 75% тетраэдрической позиции занимает трехзарядный ион (соответственно 50% октаэдрической позиции в «124» и 25% – в «225»). При наличии крупных катионов наблюдается искажение октаэдрического блока со смещением катиона из центра полиэдра в сторону края блока. Выбранный нами фактор толерантности t , равный отношению нормированных радиусов октаэдрических пустот к тетраэдрическим, подтверждает существование области слоистых структур изоморфных $MgAl_2Se_4$, которая располагается между семействами $MgAl_2O_4$ и $CdGa_2Se_4$ и ограничена значением 0.54 снизу и 0.66 сверху. В данный диапазон укладываются значения t для полученных в данной работе слоистых соединений $MnAl_2S_4$, $MnAl_2Se_4$, кроме того, в этот диапазон попадает t -фактор и для представителей семейства «225»: $Mn_2Al_2S_5$, $Mn_2Al_2Se_5$, $Mn_2Ga_2S_5$. Соединения «124» и «225» в системах Mn-Ga-Se, Mn-In-S, Mn-Ga-Te, Mn-In-Te несмотря на корректное значение t -фактора не образуют слоистых структур, при этом наблюдаются соединения со структурой шпинели, $CdGa_2Se_4$, с уникальными структурными типами или отсутствуют фазы с данной стехиометрией. Общая закономерность образования данных структур с точки зрения размерного фактора: радиус аниона X^{2-} должен превышать радиус катиона A^{2+} в 2,2-2,7 раза, а катион A^{2+} должен быть несколько крупнее катиона B^{3+} ($r_A/r_B \approx 1,3-1,8$).

Обнаруженные химически стабильные соединения $Mn_2Ga_2S_5$ и $Mn_2In_2Se_5$ позволяют рассматривать данный класс веществ более перспективно в прикладной области. Практическое применение галогенидов и халькогенидов переходных металлов обычно осложняется ввиду необходимости дополнительной стабилизации/изоляции полученных соединений, однако для некоторых представителей данных семейств, как показывает наше исследование, эта проблема перестает быть актуальной. Подтверждение точечного состава фаз в системе Mn-Al-S позволяет выдерживать целевой химический состав и выполнять очистку материалов на основе представителей семейств «124» и «225», что может быть важно при масштабном создании данных материалов.

Близость наблюдаемых магнитных свойств для $Mn_2In_2Se_5$ и $Mn_2Ga_2S_5$ обнаруживает схожесть магнитных подрешеток, однако несовпадающие значения температур переходов и энергий обменного взаимодействия позволяют использовать химическое замещение немагнитных ионов как метод тонкой настройки физических свойств. Магнитные моменты в парамагнитном состоянии для обоих соединений испытывают сильное взаимодействие антиферромагнитного типа, что представляет высокий интерес для дальнейшего исследования в двумерных наноматериалах, поскольку сильные антиферромагнитные взаимодействия могут приводить к образованию скирмионов, двумерного магнетизма или других явлений, не характерных для объемных систем. Такой функционал дополнительно увеличивает перспективность поиска в данных семействах веществ с важными прикладными свойствами. Обнаруженная возможность значительного замещения катионного блока тоже позволяет ожидать значительных областей гомогенности для поиска соединений с оптимальными физическими свойствами.

Произведенная эксфолиация впервые для данных семейств указывает на перспективность исследования соединений в области наноэлектроники. Стабильный каркас с низкоэнергетическими межблочными связями позволяет легко относительно оксидных систем производить эксфолиацию, более точно управлять толщиной слоев для гетероструктур и при необходимости функционально изменять поверхность, что крайне сложно реализуется для металлов, сплавов или интерметаллидов. Кроме того, для данного класса соединений возможна организация гетероструктур и другими методами, так как соединения стабильны в неполярном растворителе после эксфолиации – их можно упорядоченно наносить, например, с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт. Полученные наносвертки открывают возможности для моделирования и функционального поиска тройных соединений в виде объемных наноматериалов.

Таким образом, проведенные эксперименты и их интерпретация подтверждают перспективность исследования данных семейств тройных слоистых халькогенидов, при этом открывая возможности для проведения целого ряда дальнейших исследований в разных областях: химический поиск, структурный анализ, физические свойства и наноматериалы.

Основные результаты и выводы

1. Получены новые представители семейств «124» и «225» на основе марганца $MnAl_2Se_4$, $Mn_2Al_2S_5$, $Mn_2Al_2Se_5$, $Mn_2In_2Se_5$ и показано, что они кристаллизуются в структурных типах $MgAl_2Se_4$ и $Mg_2Al_2Se_5$, соответственно. Подтверждено, что разнообразие соединений «124» и «225» достигается за счет гибкости структурных блоков, способных вмещать различные ионы: Mn^{2+} , $Cr^{2+/3+}$, Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} и S^{2-} , Se^{2-} . Разработана методика

получения крупных монокристаллов целевых соединений пригодных для механической эксфолиации, в системах Mn-Ga-S, Mn-In-Se. Продемонстрировано, что упомянутые в литературе высшие гомологи «326» «427» и «528» при заданных условиях синтеза не образуются.

2. Показано, что целевые соединения обладают выраженным блочно-слоистым строением с сильной анизотропией химической связи, что позволило произвести эксфолиацию соединений MnAl_2S_4 , MnAl_2Se_4 и $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ и получить коллоидные растворы двумерных частиц. Из таких растворов осаждены отдельные наночастицы с морфологией наноллистов и наносвертков, обладающие атомарно гладкой поверхностью, латеральным размером до нескольких микрометров и толщиной, не превышающей 70 нм. Установлено, что полученные объемные фазы и двумерные наночастицы, в состав которых входит галлий или индий, устойчивы к реакциям гидролиза и окисления в течение 7 дней. Соединения на основе алюминия быстро взаимодействуют с влагой воздуха.
3. Выявлено, что полученные соединения системы Mn-Ga-S модифицируются хромом с образованием твердых растворов замещения, что открывает возможности управления магнитными и транспортными свойствами как объемных фаз, так и двумерных материалов на их основе. Содержание хрома в кристаллах соединения $\text{Mn}_{2-x}\text{Ga}_2\text{S}_5$ достигает 37.5 атомных процентов относительно общего содержания атомов металлов. В системе Mn-Al-S показана точность фаз по составу, и сделан вывод о точности фаз в остальных системах с данным структурным типом.
4. В кристаллах полученных соединений катионы Mn^{2+} и B^{3+} ($B = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) совместно заселяют как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции. При этом во всех случаях трехзарядные катионы преимущественно располагаются в тетраэдрической позиции (75-80%). Для семейства «124» октаэдрические пустоты заполняются одинаковым количеством трехзарядных катионов и Mn^{2+} , а в семействе «225» – в количественном отношении 3:1. Установлено, что область существования структурного типа MgAl_2Se_4 ограничена значениями фактора толерантности t от 0.54 до 0.66.
5. Показано, что блочно-слоистое строение и треугольное расположение катионов приводят к значительной фрустрации магнитных моментов Mn^{2+} . Продемонстрированы высокие значения параметра фрустрации $|\theta|/T_N > 20$ для соединений $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ и $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$. В данных соединениях осуществляется сильное взаимодействие антиферромагнитного типа между катионами Mn^{2+} выше T_N , о чем говорят высокие по абсолютной величине отрицательные значения температуры Вейса, достигающие -277 К.

Список литературы

1. Och M.; Martin M.B.; Dlubak B.; Senor P.; Mattevi C. Synthesis of emerging 2D layered magnetic materials // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2021. vol. 13, № 4. pp. 2157–2180.
2. Karpinskii O.G.; Shelimova L.E.; Avilov E.S.; Kretova M.A.; Zemskov V.S. X-ray Diffraction Study of Mixed-Layer Compounds in the PbTe–Bi₂Te₃ System // *Inorganic Materials*, Springer, 2002. vol. 38, № 1. pp. 17–24.
3. Wang Z.; Sapkota D.; Taniguchi T.; Watanabe K.; Mandrus D.; Morpurgo A.F. Tunneling Spin Valves Based on Fe₃GeTe₂/hBN/Fe₃GeTe₂ van der Waals Heterostructures // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2018. vol. 18, № 7. pp. 4303–4308.
4. Dotzel P., Schäfer H., Schön G. Zur Darstellung und Strukturchemie Ternärer Selenide des Magnesiums mit Indium und Aluminium // *Z. Anorg. Allg. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd, 1976. vol. 426, № 3. pp. 260–268.
5. Range K. -J; Klement U.; Döll G.; Bucher E.; Baumann J.R. Dimanganese diindium pentaselenide, Mn₂In₂Se₅ // *International Union of Crystallography*, 1992. vol. 48, № 2. pp. 355–356.
6. Menard M.C.; Ishii R.; Higo T.; Nishibori E.; Sawa H.; Nakatsuji S.; Chan J.Y. High-resolution synchrotron studies and magnetic properties of frustrated antiferromagnets MA₂S₄ (M = Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺) // *Chemistry of Materials*. American Chemical Society, 2011. vol. 23, № 12. pp. 3086–3094.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю – к.х.н., в.н.с. Верченко Валерию Юрьевичу за руководство научной работой, за обучение синтезу и пробоподготовке соединений, неустойчивых к реакциям гидролиза и окисления, техническим особенностям рентгеновской дифракции, определению кристаллических структур, а также за моральную поддержку.

Автор благодарен коллективу лаборатории направленного неорганического синтеза за возможность проведения экспериментов и обсуждение результатов, а также лично заведующему – проф., д.х.н., чл.-корр. РАН Шевелькову Андрею Владимировичу.

Автор благодарен соавторам статей, выполнявшим измерения и обсуждения полученных данных: к.х.н., с.н.с. кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина Чередниченко Кириллу Алексеевичу (Просвечивающая электронная микроскопия); к.ф.-м.н., ст.н.с., заведующему лабораторией ОК ИОФ имени А.М. Прохорова РАН Богачу Алексею Викторовичу (Магнитные измерения); асп. химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Гашигуллину Руслану Айратовичу (Атомно-силовая микроскопия); к.х.н., доценту кафедры неорганической химии МГУ имени М.В. Ломоносова, Шаталовой Татьяне Борисовне (Синхронный термический анализ)

Благодарность рецензентам за обсуждение диссертационной работы и советы по редактированию текста: д.х.н., проф. лаборатории структурной химии кафедры общей химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Яценко Александру Васильевичу; д.х.н., проф., руководителю группы магнитных и электрофизических измерений кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Казину Павлу Евгеньевичу.

Автор благодарит программу развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова за использование LYNXEYE-детектора и синхронного термического анализатора STA 449 F3 Jupiter.

Благодарность Российскому научному фонду, при финансовой поддержке которого выполнена часть исследований данной работы, гранты № 21-73-10019 и 24-73-10007.

Список публикаций

Научные статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности и отрасли наук:

1. Verchenko, V. Yu., Kanibolotskiy, A. V., **Chernoukhov, I. V.**, Cherednichenko K. A., Bogach A. V., Znamenkov K. O., Sobolev A. V., Glazkova Ia. S., Presniakov I. A., Shevelkov A. V. Layered van der Waals chalcogenides FeAl_2Se_4 , MnAl_2S_4 , and MnAl_2Se_4 : Atomically thin triangular arrangement of transition-metal atoms // *Inorganic Chemistry*. – 2023. – vol. 62. – №. 19. – pp. 7557-7565.
Импакт фактор 4.3 (JIF) – 0,56 п.л. Доля участия 30%.
EDN: NVPZMZ
2. **Chernoukhov I. V.**, Bogach A. V., Cherednichenko K. A., Gashigullin R. A., Shevelkov A. V., Verchenko V. Yu. $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ and $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$ van der Waals Chalcogenides: A Source of Atomically Thin Nanomaterials // *Molecules*. – 2024. – vol. 29. – №. 9. – P. 2026.
Импакт фактор 4.2 (JIF) – 0,75 п.л. Доля участия 75%.
EDN: GMOCGO <https://doi.org/10.3390/molecules29092026>
3. **Chernoukhov, I. V.**, Pyreu, A. D., Azarevich, A. N., Samarin A. N., Bogach A. V., Znamenkov K. O., Shevelkov A. V., Verchenko V. Yu. High-Temperature Layered Modification of $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ // *Molecules*. – 2025. – vol. 30. – №. 9. – P. 1904.
Импакт фактор 4.2 (JIF) – 1 п.л. Доля участия 75%.
EDN: CTOTOS <https://doi.org/10.3390/molecules30091904>