

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Черноухов Иван Владимирович

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

1.4.1 Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Верченко Валерий Юрьевич

Москва – 2026

Оглавление

1. Введение.....	5
2. Литературный обзор.....	11
2.1. Неорганические слоистые соединения	11
2.1.1. Определение и свойства слоистых соединений.....	11
2.1.2. Классификация соединений по составу	14
2.2. Неорганические 2D-материалы	26
2.2.1. Методы получения пленок и двумерных материалов	26
2.2.2. Синтезированные 2D-материалы	33
2.2.3. Физические и функциональные свойства 2D-материалов.....	34
2.3. Семейства слоистых халькогенидов «124» и «225».....	40
2.3.1. Структурные типы и представители.....	40
2.3.2. Магнитные свойства слоистых халькогенидов «124» и «225»	46
2.4. Синтез слоистых халькогенидов.....	46
2.5. Заключение из литературного обзора.....	47
3. Экспериментальная часть.....	49
3.1. Синтез.....	49
3.1.1. Реактивы и материалы.....	49
3.1.2. Условия синтезов	49
3.2. Пробоподготовка, анализ химических и физических свойств.....	56
3.3. Результаты синтезов	59
3.3.1. Фазовый анализ поликристаллических образцов.....	59
3.3.2. Полученные монокристаллы	62
3.3.3. Уточнение кристаллических структур	64
4. Обсуждение результатов	68
4.1. $Mn_2Ga_2S_5$	68
4.1.1. Синтез, химическая стабильность и состав.....	68

4.1.2.	Кристаллическая структура $Mn_2Ga_2S_5$	71
4.1.3.	Магнитные свойства $Mn_2Ga_2S_5$	74
4.1.4.	Экслоиация	75
4.2.	$Mn_2In_2Se_5$	78
4.2.1.	Поиск новой фазы.....	78
4.2.2.	Окисление новой фазы.....	84
4.2.3.	Уточнение кристаллической структуры новой модификации $Mn_2In_2Se_5$	86
4.2.4.	Магнитные свойства двух модификаций $Mn_2In_2Se_5$	94
4.3.	$MnAl_2Se_4$ и $Mn_2Al_2Se_5$	97
4.3.1.	Синтез и стабильность	97
4.3.2.	Кристаллическая структура $MnAl_2Se_4$	98
4.3.3.	Экслоиация $MnAl_2Se_4$	101
4.3.4.	Кристаллическая структура $Mn_2Al_2Se_5$	102
4.4.	$MnAl_2S_4$ и $Mn_2Al_2S_5$	105
4.4.1.	Синтез и стабильность	105
4.4.2.	Кристаллическая структура $MnAl_2S_4$	109
4.4.3.	Экслоиация $MnAl_2S_4$	112
4.4.4.	Кристаллическая структура $Mn_2Al_2S_5$	113
4.5.	$Mn_{2-x}Cr_xGa_2S_5$ и $Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$	115
4.6.	Остальные представители	117
4.7.	Сравнительный анализ структур	118
4.8.	Заключение.....	125
5.	Основные результаты и выводы.....	127
6.	Благодарности.....	129
7.	Список сокращений и условных обозначений	130
8.	Список литературы.....	131
	Приложение А (справочное) Результаты исследования поликристаллических образцов на сканирующем электронном микроскопе	146

Приложение В (справочное) Расширенные данные термического анализа.....	153
Приложение С (справочное) Список соединений с вычисленным значением t-фактора	154
Приложение D (справочное) Спектр характеристического рентгеновского излучения для Al и Se.....	156
Приложение E (справочное) Изображения эксфолиированных частиц и агломератов соединения $Mn_2Ga_2S_5$	157

1. Введение

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 . 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 $A^{\text{II}}X-B^{\text{III}}_2X_3$: 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, 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 , $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$, $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{S}_5$, а также новая слоистая высокотемпературная модификация $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$; предложена новая модель кристаллической структуры MnAl_2S_4 и уточнена структура известного вещества $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$. Впервые произведено замещение в катионном блоке данных структур. Впервые указана химическая стабильность на воздухе для $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ и $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$, а также впервые для данных семейств получены эксфолиацией и охарактеризованы наносвертки и нанопластины. Впервые исследованы магнитные свойства высокотемпературной модификации $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$, а также анизотропные по направлению магнитные свойства монокристаллов $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$. 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 ($500\text{ }^\circ\text{C}$) 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 , $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$. 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 , $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{S}_5$, $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$, $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, и $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ кристаллизуются в структурных типах MgAl_2Se_4 и $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$, 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, Красновидово, 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).

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 <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00912>
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>

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.

2. Литературный обзор

2.1. Неорганические слоистые соединения

2.1.1. Определение и свойства слоистых соединений

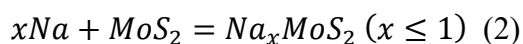
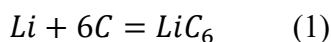
Слоистые соединения – вещества с сильной пространственной анизотропией химической связи, кристаллическую структуру которых можно представить в виде блоков, протяженных в базисной плоскости и чередующихся относительно выделенного кристаллографического направления, а также содержащих несколько атомных слоев с прочными химическими связями, как правило, ковалентного или ионного характера, при этом на границе блоков возникают менее прочные химические связи. При деструкции материала наиболее вероятен разрыв связей на границе блоков с образованием кристаллитов плоской формы, за счет чего соединения и получили свое название.

Менее прочные связи на границе блоков имеют большую длину по сравнению с межатомными расстояниями внутри блока. Эти связи образуются за счет взаимодействия между слабозаряженными частицами с близкими значениями заряда или между нейтральными частицами. Таким критериям удовлетворяют простые вещества неметаллов, соединения вида неметалл-неметалл, а также их соединения с d- или f-металлами. Элементы с высокой электроотрицательностью, например, фтор, как и элементы с низким потенциалом ионизации, в частности, s-металлы, особенно щелочные, образуют слоистые соединения значительно реже, поскольку для них характерны сильно полярные связи, при которых создается существенный кулоновский барьер на границе структурных блоков.

Слоистые соединения интересны для исследования по трем основным причинам: функциональные свойства, получение двумерных и псевдодвумерных материалов, возможность изменения химического состава с сохранением общего мотива кристаллической структуры.

Рассмотрим возможности химической модификации слоистых соединений. За счет слоистого строения, зачастую, чередующиеся блоки можно сдвинуть и поместить между ними атомы, молекулы или более крупные фрагменты:

- К простейшей (зачастую обратимой) интеркаляции можно отнести важную для литий-ионных аккумуляторов реакцию взаимодействия лития с графитом или натрия с дисульфидом молибдена (Рисунок 1) [1,2]



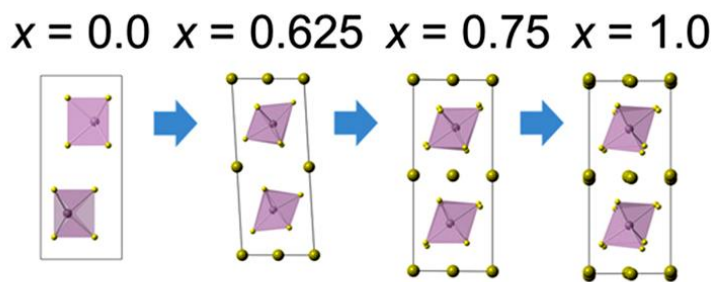


Рисунок 1 – Структура соединений Na_xMoS_2 [2]. Желтым отмечены атомы S, коричневым – Na, розовым – Mo

- Более сложный вариант – внедрение катионов определенного размера в структуру. Такое взаимодействие позволяет селективно разделять смеси или выделять редкие элементы, радиоактивные примеси или экологически опасные вещества, например в сточных водах. Слоистые двойные гидроксиды способны связывать такие ионы как Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} из растворов[3]. Группа слоистых оксогалогенидов позволяет сорбировать и окислять кислородом под действием ультрафиолета органические загрязнители в результате фотоокисления [4].
- Некоторые внедрения в структуру позволяют организовать новый функциональный структурный класс, например добавление железа в слоистый теллурид германия приводит к образованию высокотемпературных ферромагнетиков состава Fe_nGeTe_2 ($n = 3-5$)[5–7]. Внедрение лития в слоистую структуру CoO_2 приводит к образованию новой фазы $LiCoO_2$, которую используют в качестве анодного материала в Li-ионных аккумуляторах [8]. Организация «гибридных» слоистых перовскитов на основе иодида свинца за счет внедрения крупных органических катионов, например $CH_3NH_3^+$ с образованием структур, схожих с фазами Диона–Якобсона, активно изучается уже несколько лет с точки зрения создания солнечных элементов с повышенным коэффициентом полезного действия относительно кремниевых ячеек [9].

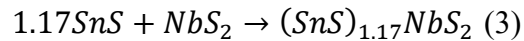
Зачастую крупные блоки слоистых соединений являются устойчивыми структурными фрагментами, которые не разрушаются даже при сильном искажении, поэтому на их основе могут быть получены твердые растворы и отдельные фазы с помощью методов замещения, внедрения и образования дефектов:

- Перовскитоподобные купраты (высокотемпературные сверхпроводники), например $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [10].
- Неизоэлектронные твердые растворы в структуре « $BaFe_2As_2$ », которые позволили повысить критическую температуру сверхпроводимости с максимумом в соединении $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ [11].

- Слоистый перовскит $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: существование прочного фрагмента позволяет сохранять структуру с кислородными дефектами и осуществлять ионный транспорт, кроме того, подобные искажения в структуре позволяют повышать сегнетоэлектрические характеристики[12].
- Некоторые тройные халькогениды и оксиды, например, Sr_2FeO_4 и CrSiTe_3 , в которых за счет прочности структуры возможна стабилизация нестандартных повышенных (Fe^{+4}) и пониженных (Si^{+3}) степеней окисления[13,14].

За счет наличия блоков с двумерным строением возможно их чередование вдоль выделенного кристаллографического направления (при условиях соразмерности решеток и небольшом изменении энергии поверхности) с образованием структур срастания. К примерам таких взаимодействий можно отнести:

- Неизоструктурные слоистые халькогениды $\text{MX} + \text{MX}_2$ [15]:



- Группы сверхпроводящих пниктидов (Рисунок 2)[16]:

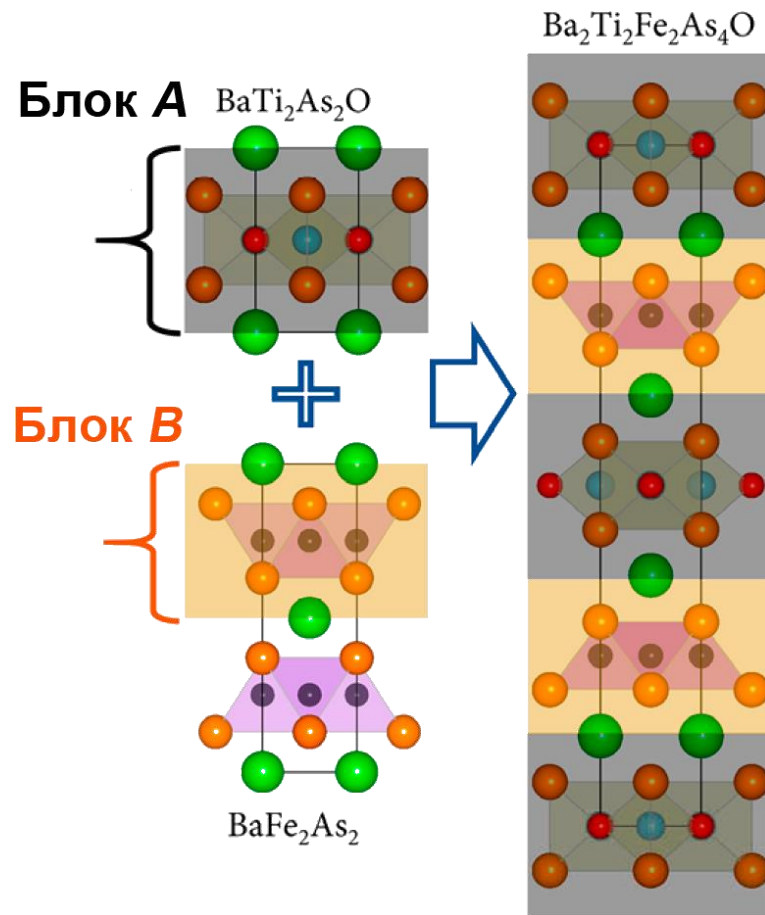
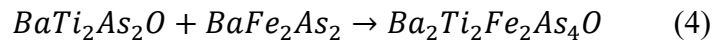
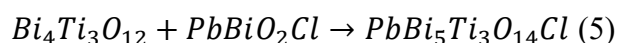


Рисунок 2 – Схема образования структуры срастания $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ [16]

- Оксидные слоистые соединения, например фазы Ауривиллиуса и фазами Силена[17]:



За счет блочной структуры у многих соединений появляется анизотропия электропроводности, поэтому такие соединения могут рассматриваться и как полупроводниковые материалы, а за счет такого разнообразия варьирования химического состава можно в широких пределах управлять шириной запрещенной зоны и концентрацией носителей заряда[18].

Благодаря низкой энергии связи между блоками слоистые соединения рассматриваются как удобные кандидаты для эксфолиации и получения двумерных материалов из объемных фаз. Вещества с незаряженными или слабозаряженными блоками оказываются более перспективными для эксфолиации, так как для них не требуется дополнительная зарядовая стабилизация поверхности вспомогательными ионами, что также сказывается на устойчивости таких структур в пленочном виде. Получение пленок в слабозаряженных халькогенидных (S, Se, Te) и пниктидных системах оказывается более перспективным по сравнению с оксидными или галогенидными (F, Cl) системами. Высокий интерес к двумерным материалам обусловлен и поиском различных магнитных материалов. В подобных системах ожидаются улучшенные физические характеристики, например, диэлектрической проницаемости/тока пробоя, которые могут позволить оптимизировать современные транзисторные технологии, а новые физические эффекты, присущие наноматериалам, могут позволить получить качественно новые материалы, например для технологий спинполяризованного тока (спинтроники)[19,20].

2.1.2. Классификация соединений по составу

Объемные слоистые соединения известны в многочисленных семействах. К простым веществам со слоистой кристаллической структурой можно отнести аллотропную модификацию углерода – графит (C-a,hP4,194), структура которого состоит из гексагональных слоев атомов углерода, чередующихся вдоль направления [001] со сдвигом: половина атомов углерода расположена под центрами шестиугольников соседнего слоя[21]. Также известна слоистая модификация кремния (Si-4H), построенная наложением гексагональных слоев атомов кремния друг над другом[22]. Слоистые полиморфные модификации есть и у пниктогенов: черный фосфор – гофрированные гексагональные слои атомов фосфора (P,oS8,64) в конформации «кресло», располагающиеся друг над другом; серый мышьяк (As,hR6,166) – графитоподобная структура с гофрированными шестиугольниками в конформации «кресло»; сурьма и висмут изоструктурные серому мышьяку (Рисунок 3)[23–25].

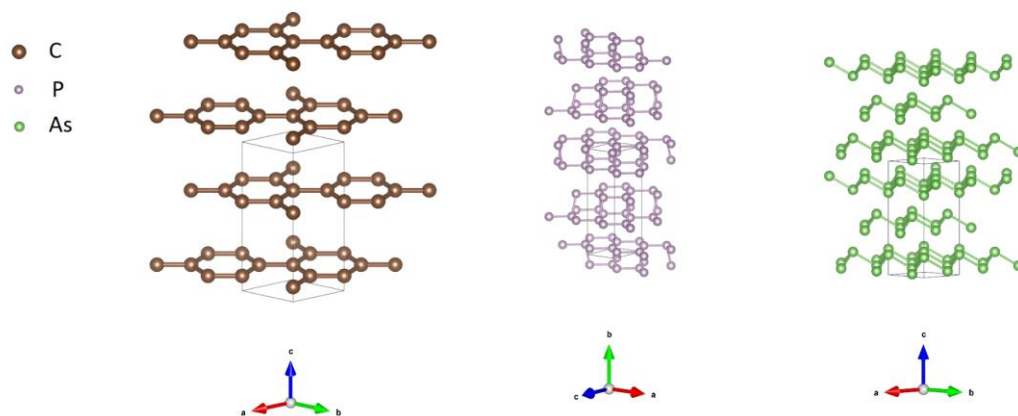


Рисунок 3 – Структура графита (слева), черного фосфора (по центру) и серого мышьяка (справа)

Среди бинарных соединений неметаллов можно найти графитоподобную структуру нитрида бора BN (BN-b,hP4,194) с заменой соседних атомов углерода на B и N, соответственно, а также подобную серому мышьяку модификацию карбида кремния SiC (ZnO,hP4,186) (с заменой соседних атомов мышьяка на Si и C, соответственно, т.е. со структурой вюрцита)[26,27]. В SiC присутствует межслоевая ковалентная связь C-Si, которая приводит к «сшиванию» слоев с образованием более прочных межблочных взаимодействий. Пример SiC показывает, что уменьшение анизотропии химической связи внутри и вне блока приводит к кристаллической структуре, протяженной по всем трем направлениям (Рисунок 4).

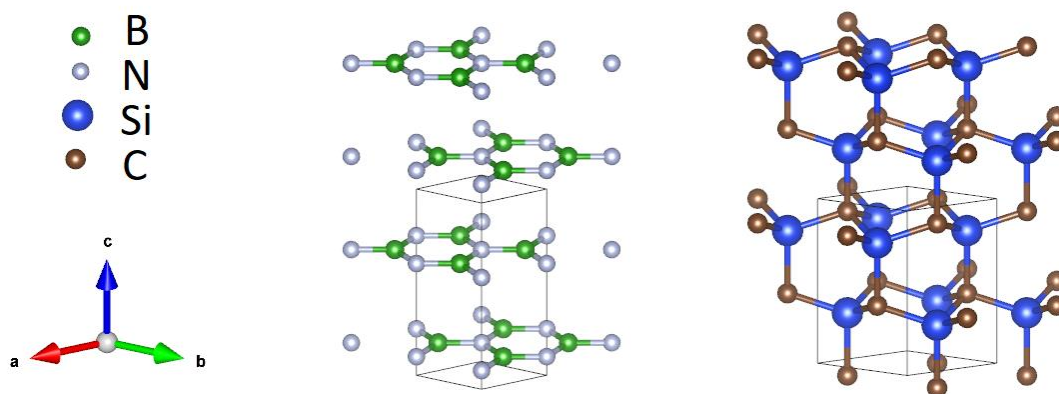


Рисунок 4 – Слоистая модификация BN (слева) и трехмерная протяженная кристаллическая структура SiC (справа)

Существенно большее разнообразие слоистых структур существует у бинарных соединений с металлами, среди которых преимущественно образуется одна из трех стехиометрий: MX , MX_2 , MX_3 (M – металл, X – неметалл или более крупный анионный блок, например OH-группа). Одним из прототипов структуры со стехиометрией MX является литаргит PbO (PbO,tP4,129) – гранецентрированная кубическая решетка из атомов свинца с послойным

заполнением половины тетраэдрических пустот атомами кислорода (Рисунок 5 слева), а также его инвертированный аналог – LiOH, к ним относятся такие соединения как FeS, FeSe [28–30]. Другим известным прототипом структуры соединений MX является α -GaS (GaS-a,hP8,194), кристаллическая структура которого содержит блоки из двойных гофрированных слоев как в сером мышьяке с заменой соседних атомов на Ga и S, соответственно (Рисунок 5 справа). Среди представителей данного структурного типа известны такие соединения, как InSe, GaTe[31–33].

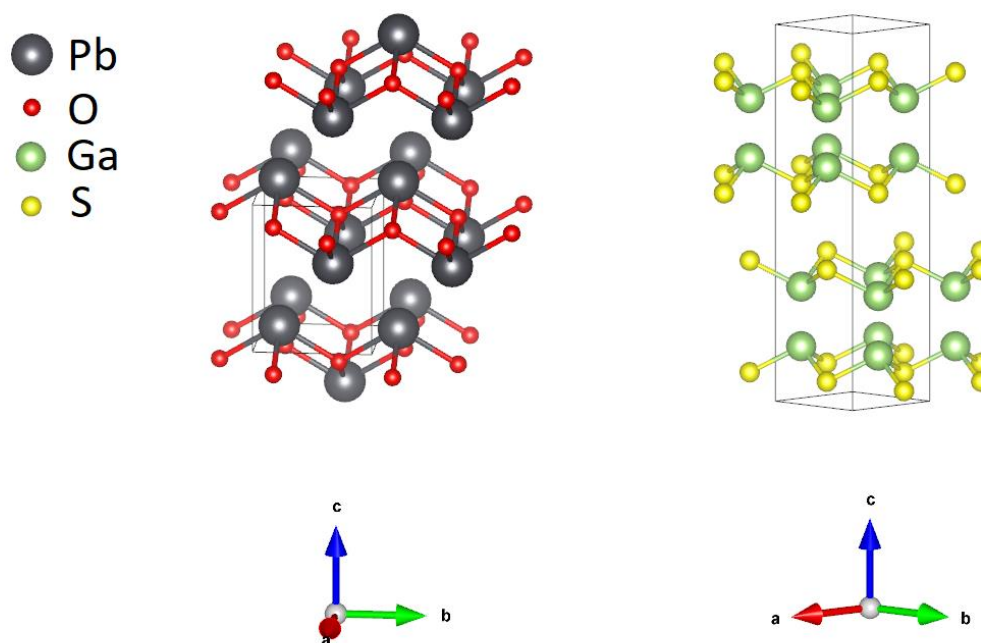


Рисунок 5 – Структура соединений MX : PbO слева и α -GaS справа

Для стехиометрического состава MX_2 важным слоистым структурным типом является CdI_2 (CdI_2 ,hP3,164) – ГПУ иодид-ионов с послойным заполнением половины октаэдрических пустот катионами металла, среди представителей которого PtS_2 , $CrSe_2$, $MnBr_2$, CoO_2 (Рисунок 6 слева)[34–38]. Другим структурным типом является $CdCl_2$ ($CdCl_2$,hR9,166) – ГЦК решетка хлорид-анионов, в которой катионы кадмия послойно заполняют половину октаэдрических пустот (Рисунок 6 по центру), включающий представителей $CoCl_2$, Ca_2N , $TaSe_2$ [39–42]. Еще одна крупная группа слоистых соединений кристаллизуется в структурном типе $2H$ - MoS_2 (MoS_2 ,hP6,194), структуру которого можно представить как чередующиеся гексагональные слои, где один из слоев состоит из атомов Mo, а другие два – из атомов серы с идентичной треугольной решеткой сверху и снизу относительно слоя молибдена (Рисунок 6 справа). Представителями данного класса являются $NbSe_2$, WS_2 [43–45]. За счет различного расположения слоев можно добиться и существенно большего числа комбинаций подобных структур, некоторые из которых были обнаружены в реальных соединениях[46].

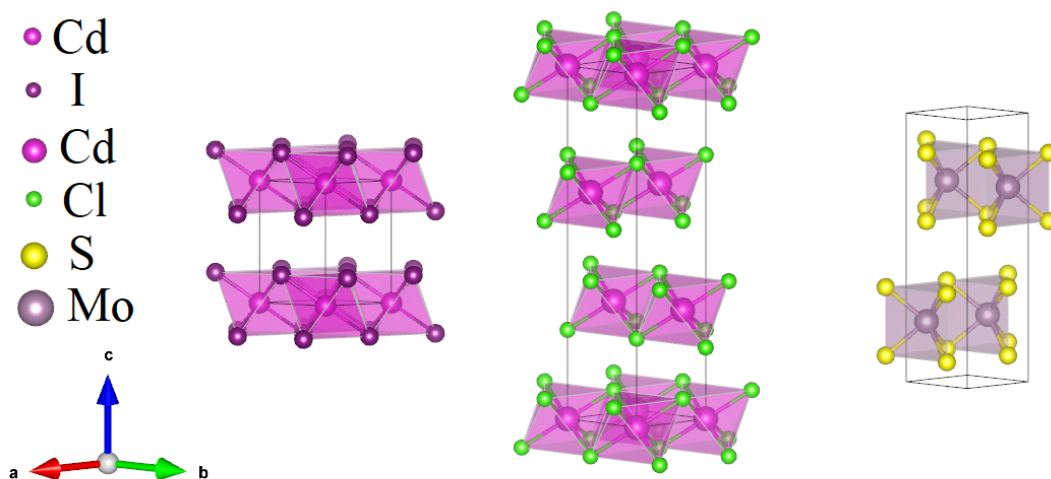


Рисунок 6 – Основные структурные типы соединений MX_2 : CdI_2 (слева), $CdCl_2$ (по центру), MoS_2 (справа)

Для соотношения элементов MX_3 важнейшим структурным типом является BiI_3 (BiI_3 , hR24, 148), кристаллическая структура которого представляет собой ГПУ анионов, в которой послойно заполняется $2/3$ октаэдрических пустот катионами по мотиву корунда (Рисунок 7). К числу представителей этого структурного типа можно отнести многие галогениды переходных и редкоземельных металлов, например, $FeCl_3$, $CrCl_3$ [47–49]. Небольшая группа слоистых халькогенидов со стехиометрией MX_3 кристаллизуется в структурном типе $NbSe_3$ ($NbSe_3$, mP24, 11). Данный прототип обладает несколько более сложной кристаллической структурой: блок состоит из двух катионных слоев, построенных из искаженных полиэдров в форме тетрагональной антипризмы (тригональная призма из селенид-анионов, две вершины которой представлены димерами Se_2), а сами катионные слои состоят из 4-атомных литаргитоподобных фрагментов, соединенных между собой димерами Nb-Nb, причем такие цепочки в перпендикулярной плоскости находятся точно друг под другом. К представителям данного структурного типа можно отнести $NbSe_3$, TaS_3 [50,51].

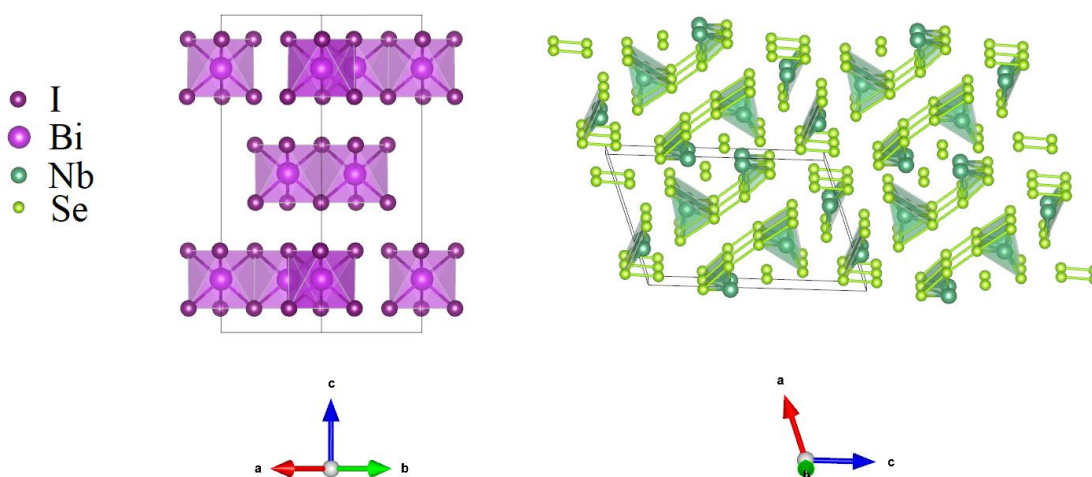


Рисунок 7 – Структура прототипов MX_3 : слева BiI_3 , справа $NbSe_3$

Менее распространенная группа слоистых соединений имеет стехиометрический состав M_2X_3 . К ней можно отнести прототип Bi_2Te_3 (Bi_2Te_3 , hR15,166), блок кристаллической структуры которого представлен ПШУ атомов теллура с двумя слоями катионов в октаэдрическом окружении, при этом в соседних блоках катионы располагаются друг над другом (Рисунок 8). Представителями данного структурного типа являются халькогениды элементов 15-ой группы, такие как Sb_2Te_3 [52,53].

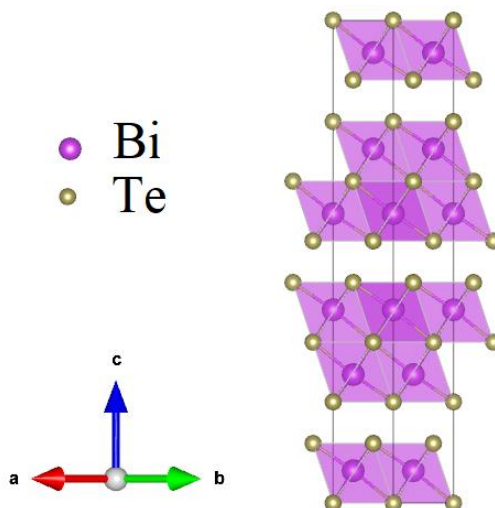


Рисунок 8 – Кристаллическая структура одного из прототипов M_2X_3 : Bi_2Te_3

Среди тройных (и более сложных) слоистых соединений существует множество различных семейств, в которых зачастую прослеживаются строительные блоки, характерные для бинарных слоистых соединений. Среди них можно выделить следующие группы:

- Глины, слоистые бокситы, слюды, серпентины (Рисунок 9). Общее наименование минералов и природных объектов, состав которых можно формально представить как

набор из основных компонентов SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O , с возможным дополнительным анионным составом в виде OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} и катионным из щелочных, щелочноземельных элементов, железа и других распространённых в земной коре элементов (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , $\text{Fe}^{2+/3+}$). В качестве структурного блока выступает либо слой тетраэдров кремния, либо октаэдров алюминия/магния, в вершинах которых находятся атомы кислорода, гидроксильные группы или атомы галогена. Основным представителем глин является каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5[\text{OH}]_4$, aP13,1), в кристаллической структуре которого блок состоит из одного кремниевого и одного алюминиевого слоя, а сам катионный мотив представляет собой шестиугольную гофрированную сетку, при этом каждый блок ограничен гидроксильными группами[54,55]. Ярким представителем алюминиевого слоистого материала (слоистого боксита) является гиббсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ($\text{Al}[\text{OH}]_3$ -b,mP32,14), структуру которого можно представить в виде чередующихся блоков, каждый из которых представлен одним слоем катионов Al^{3+} в октаэдрическом окружении гидроксильных групп[56]. Одним из наиболее распространенных слоистых силикатных минералов является лизардит $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5[\text{OH}]_4$, hP20,157), кристаллическая структура которого схожа с каолинитом, где структурный блок состоит из слоев катионов магния в октаэдрическом окружении и атомов кремния в тетраэдрическом окружении кислорода и гидроксильных групп[57].

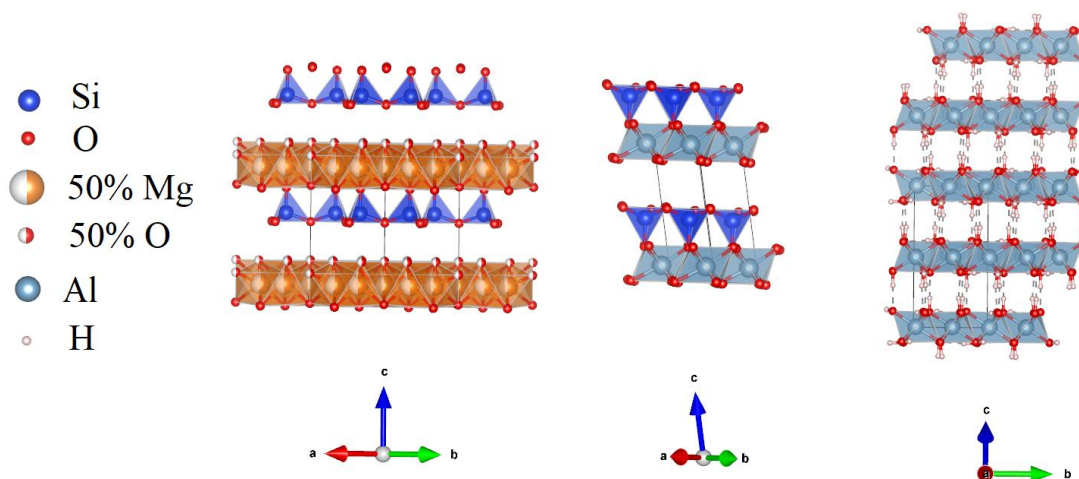


Рисунок 9 – Кристаллические структуры минералов – основных представителей слоистых глин: (слева направо) лизардит $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (атомы водорода не показаны), гиббсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$

- Слоистые гидроксиды переходных металлов (Рисунок 10). Общим для данной группы соединений является вид чередующегося блока: внутри него находятся катионы в тетраэдрическом (двухзарядные) или октаэдрическом (трехзарядные) окружении

гидроксид-анионов. К данным соединениям можно отнести анионные глины состава $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, с типичными катионами $M^{II}=Mg$, $M^{III}=Al$. Внутренний блок совместно занимают разнозарядные катионы, а чередующиеся блоки разделены крупными, зачастую комплексными, анионами A и молекулами воды, например $Mg_4Al_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot 3H_2O$ [58,59]. Кристаллическая структура слоистых гидроксидов и гидроксо-солей двухзарядных переходных металлов обычно состоит из однослойных катионных блоков в октаэдрическом окружении гидроксильных групп или других анионов (реже в тетраэдрическом, квадратном или пирамидальном). Состав таких соединений можно записать общими формулами $M^{II}(OH)_2$, $M^{II}(OH)X$, $M^{II}_2(OH)_3X$ и т.д. ($M^{II} = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$, $X = Cl^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, CH_3COO^-$), например, $Cu(OH)_2$ (Cu[OH]₂, oS12,36), $Zn(OH)(NO_3)$ (Zn[NO₃][OH][H₂O], mP56,14), $Co_2(OH)_3Cl$ (Co₂Cl[OH]₃, hR36,166), $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ [60–63].

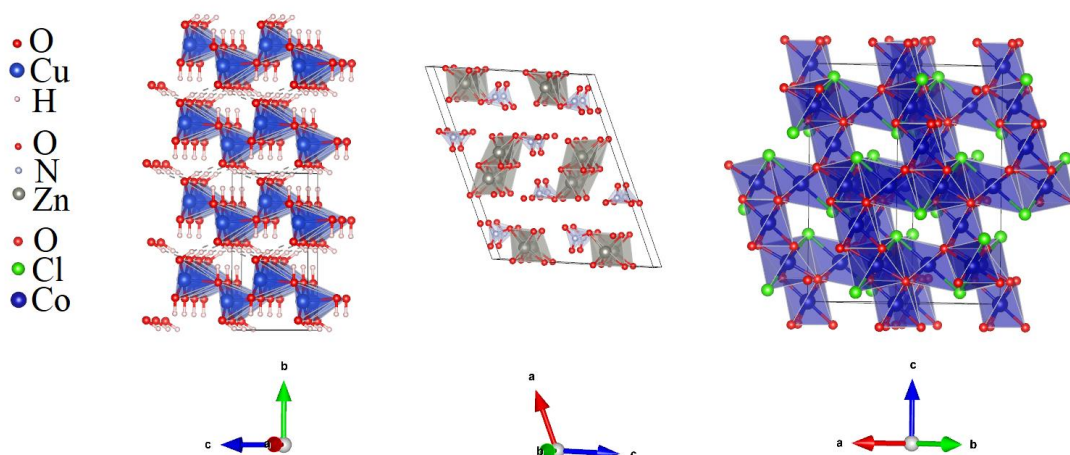


Рисунок 10 – Кристаллические структуры слоистых гидроксидов и основных солей: (слева направо) $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)NO_3 \cdot H_2O$ (атомы водорода не показаны) и псевдослоистого $Co_2(OH)_3Cl$ (атомы водорода не показаны)

- Слоистые гидроксиды f-элементов (Рисунок 11). К слоистым гидроксидам РЗЭ относятся 3 группы соединений: $Ln_2(OH)_5(A^{m-})_{1/m} \cdot nH_2O$, $Ln(OH)_2(A^{m-})_{1/m} \cdot nH_2O$, $Ln_2(OH)_{5-x}(A^{m-})_{(1+x)/m} \cdot nH_2O$ ($Ln=РЗЭ$, A^{m-} – анион, обычно галогенид, нитрат, карбонат, $n = 0-2$, $0 < x < 1$) [64]. Строение блока у всех групп схожее: катионы находятся внутри полиэдров с координационным числом 7-9, в вершинах которых расположены анионы A , молекулы воды или гидроксид-анионы, при этом полиэдры соединяются между собой, как правило, общими ребрами, образуя слои. В первой группе ближайшее окружение катиона образуют гидроксильные группы и вода с суммарным координационным числом = 8-9, примером соединения с такой структурой является $Eu_2(OH)_5Cl \cdot 1.6H_2O$ (oP40, 18) [65]. Во второй группе координационным полиэдром

катиона РЗЭ является двухшапочная тригональная призма из шести гидроксид-анионов и двух анионов в виде «вершин-шапок» у смежных граней (Рисунок 11, по центру). Представителем такой группы соединений является $\text{Eu}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (mP8, 11) [66]. Особенностью третьей группы является наличие большого числа независимых катионных позиций с к.ч. от 7 до 9 с полиэдрами: пятиугольная бипирамида, искаженная тетрагональная антипризма и трехшапочная тригональная призма, примером такого соединения является $\text{Y}_3(\text{OH})_7A$ (aP82, 2) (A = нафталин-1,5-дисульфат-анион)[67].

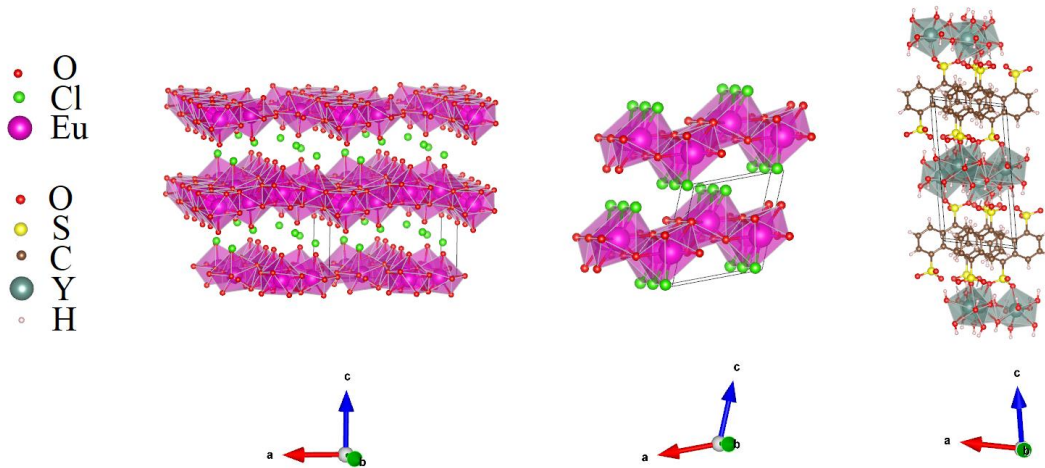


Рисунок 11 – Кристаллические структуры слоистых гидроксидов РЗЭ групп I, II, III: (слева направо) $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (атомы водорода не показаны), $\text{Y}_3(\text{OH})_7$ (нафталин-1,5-дисульфат-анион)

- Фазы Силена (Рисунок 12) – группа оксогалогенидов с общей формулой $[\text{M}_2\text{O}_2]\text{X}_n$ и $[\text{M}_3\text{O}_4]\text{X}_n$ ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$, $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$, $n = 1-3$). Кристаллические структуры фаз Силена можно представить как чередование блоков из 2-3 литаргитоподобных слоев с несколькими слоями анионов. Среди представителей данного семейства можно выделить $[\text{PbBiO}_2]\text{Cl}$ (PbSbClO_2 , oS20,63), $[\text{Bi}_2\text{O}_2]\text{Cl}_2$ (PbClF , tP6,129), $[\text{Bi}_2\text{LaO}_4]\text{Cl}$ ($\text{NdBi}_2\text{ClO}_4$, tP8,123)[68–70]. Кристаллической структурой, подобной $[\text{Bi}_2\text{O}_2]\text{Cl}_2$, обладает и группа соединений структурного типа FeOCl (FeOCl , oP6,59), однако в данных соединениях хлорид-анион расположен ближе к катиону и образует с ним прочную связь. Представителем данного структурного типа является TiNCl [71,72].

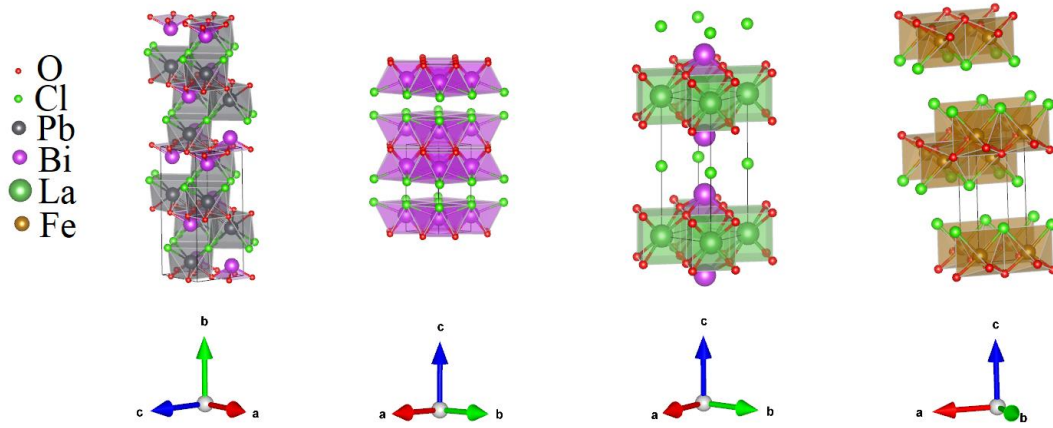


Рисунок 12 – Кристаллические структуры фаз Силена и $FeOCl$: (слева направо) $PbBiO_2Cl$, $Bi_2O_2Cl_2$, $[Bi_2LaO_4]Cl$, $FeOCl$

- Фазы Раддлесдена-Поппера, Ауривиллиуса, Диона-Якобсона – крупные семейства оксидных соединений с общим перовскитоподобным блоком (Рисунок 13). Особенностью данных семейств является наличие большого числа структурных гомологов. Структурный блок имеет перовскитный мотив расположения атомов ABX_3 (A – крупный катион, например Sr^{2+} , Ba^{2+} , B – небольшой катион, чаще всего, переходного металла, например, Ti^{4+} , Nb^{5+} , X – анион, чаще всего O^{2-} , встречается F^-) без центрального атома на границе блока и дополнительным анионом, завершающим координационную сферу катионов B : $[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ (Рисунок 13 слева). Фазы Раддлесдена-Поппера можно описать общей формулой $[A_2][A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ (чередование катионов по мотиву α -Fe с перовскитоподобным блоком), например Sr_2TiO_4 , $Sr_3Ru_2O_7$ [73,74]. Представителями фаз Ауривиллиуса с общей формулой $[Bi_2O_2][A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ (чередование литаргитоподобного блока с перовскитоподобным блоком) являются Bi_2WO_6 , Bi_3TiNbO_9 , $Bi_4Ti_3O_{12}$ [75–77]. К фазам Диона-Якобсона с общей формулой $[A'][A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ (чередование значительно отличающихся по размерам катионов $A - A'$, например, Rb^+ , Cs^+ , Pb^{2+} , $CH_3NH_2^+$, где катион A входит в состав перовскитоподобного блока) относятся $AgLaTiO_4$, $CsBiNb_2O_7$, $CsLa_2Ti_2NbO_{10}$ [78–80]. К данным семействам также относят гибридные перовскиты, например, $(BA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$ (BA – бутиламин, MA – метиламин), которые представляют интерес для применения в солнечной энергетике[81].

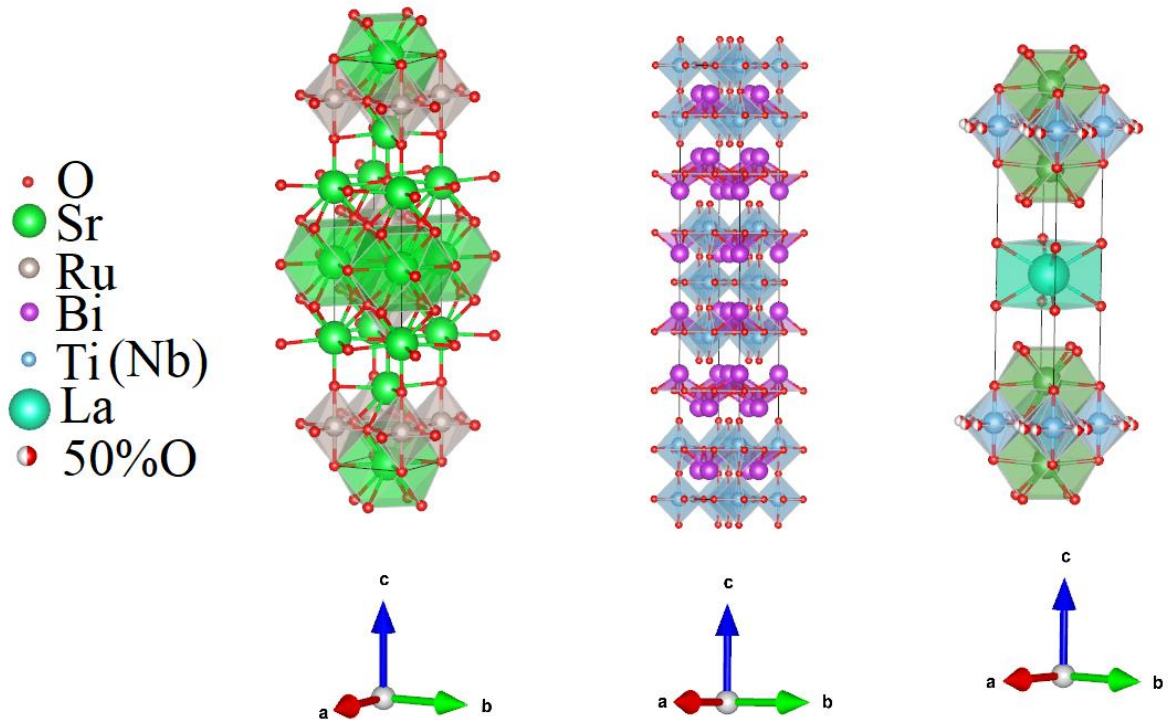


Рисунок 13 – Кристаллические структуры слоистых перовскитов трех крупных оксидных семейств (слева направо) Раддлесдена-Поппера, Ауривиллиуса, Диона-Якобсона: $Sr_3Ru_2O_7$, $Bi_4Ti_3O_{12}$, $CsLa_2Ti_2NbO_{10}$

- Слоистые тройные халькогениды (Рисунок 14) состава ABX_3 ($A = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, In, B = Si, Ge, P, X = S, Se$). Кристаллическая структура данных соединений построена блоков, в которых анионы образуют ПШУ, и катионы A заполняют часть октаэдрических пустот, а димеры B_2 находятся в центре шестиугольников вдоль направления $[001]$ (аналогично S_2 в MoS_2). Такие блоки могут располагаться друг над другом, как в структурном типе $FePS_3$ ($FePS_3, mS20, 12$), либо образовывать трехслойную ПШУ $ABCA...$ в структурном типе $FePSe_3$ ($FePSe_3, hR30, 148$)[82,83]. К первой группе относятся $MnPS_3$, $NiPS_3$, $PdPS_3$, $Ag_{0.5}Cr_{0.5}PSe_3$ [83–86]. Представителями второго структурного типа являются $CrGeTe_3$, $CrSiTe_3$, $MnPSe_3$, $Cu_{0.5}Al_{0.5}PSe_3$ [82,87–90].

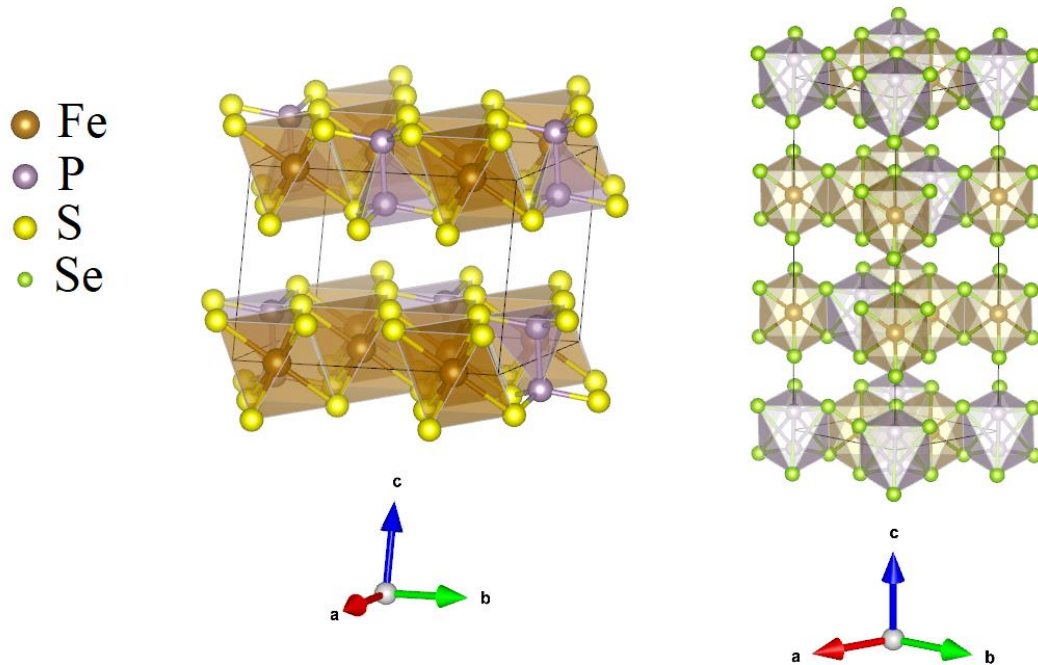


Рисунок 14 – Кристаллическая структура представителей слоистых соединений ABX_3 :
(слева направо) $FePS_3$ и $FePSe_3$

- Группа семейств слоистых пниктидов-халькогенидов, структурный блок многих представителей которых включает фрагмент слоистых халькогенидов или пниктидов MX ($M = Fe^{2+/3+}$, Cu^{2+} , Mn^{2+} , $X = S^{2-}$, As^{3-} , P^{3-}), с условными названиями, соответствующими стехиометрии соединений: «1111», «122», «2322» (Рисунок 15). Объединяет эти семейства общий строительный блок MX , организованный по мотиву антифлюорита, который разделяется одиночными атомами по типу CsCl в «1111», литаргитоподобными блоками в «122», и перовскитоподобным фрагментом без центрального атома в «2322» [91,92]. Прототипом семейства «1111» можно считать $AgLaSO$ ($AgLaSO$, tP8,129) с представителями $LaOFeAs$, $BaCuSF$, $CuEuSF$ [93–95]. Семейство «122» обладает структурой $CeAl_2Ga_2$ ($CeAl_2Ga_2$, tI10,139) с представителями $BaAs_2Pd_2$, $EuFe_2P_2$, $ThCr_2Si_2$ [96–99]. Семейство «2322» может быть представлено структурным типом $Ba_2Mn_3As_2O_2$ ($Ba_2Mn_3As_2O_2$, tI18,139) с представителями $Sr_2Mn_3Sb_2O_2$, $Ba_2Zn_2MnAs_2O_2$ [100–102].

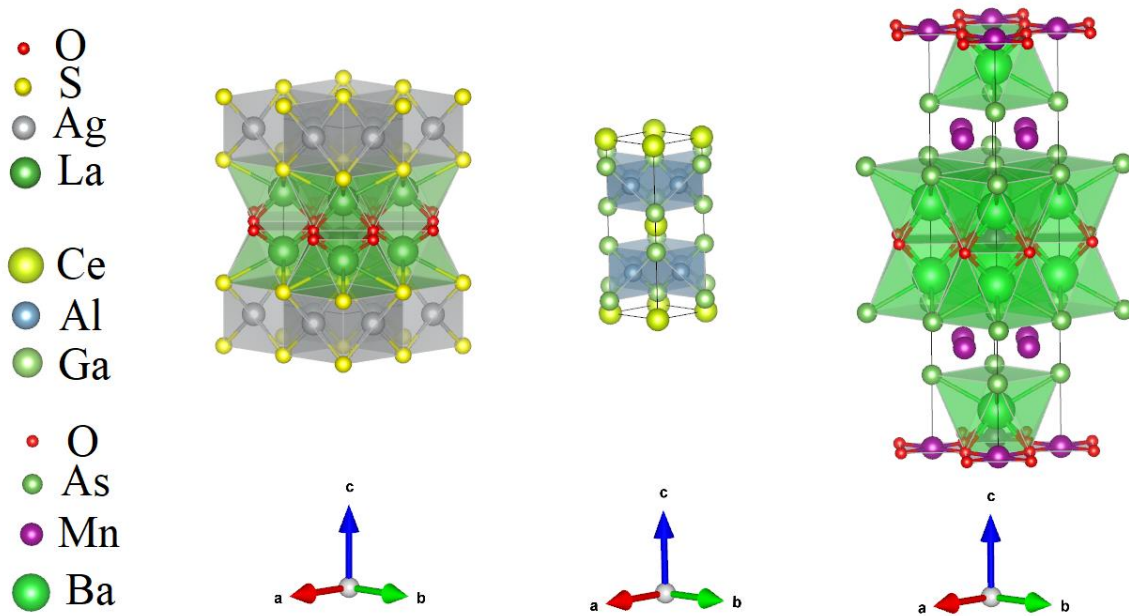


Рисунок 15 – Прототипы структур «1111», «122», «2322»: (слева направо) $AgLaOS$, $CeAl_2Ga_2$, $Ba_2Mn_3As_2O_2$, соответственно

- Группа слоистых халькогенидов со стехиометрическими составами AB_2X_4 и $A_2B_2X_5$ (Рисунок 16) – «124» и «225» (A – двухзарядный катион Mg, Mn, Fe, B – трехзарядный Al, Ga, In, X – двухзарядный анион S, Se). Кристаллическую структуру данных соединений можно представить чередованием блоков, каждый из которых образован ПШУ анионов и ограничен атомами халькогена. Внутренняя часть блока состоит из одного (для «124») или двух (для «225») слоев двухзарядных катионов A в октаэдрическом окружении, а внешняя часть – из двух ограничивающих слоев трехзарядных катионов B в тетраэдрическом окружении. Халькогениды «124» и «225» являются членами гомологического ряда. Прототипами данных структур являются $FeGa_2S_4$ ($FeGa_2S_4$, hP7,164) и $Fe_2Ga_2S_5$ ($Fe_2Ga_2S_5$, hP18,194), соответственно, с представителями $CoNb_2S_4$ и Zn_2FeInO_5 [103–106]. Более подробно эти семейства будут рассмотрены в одной из следующих глав.

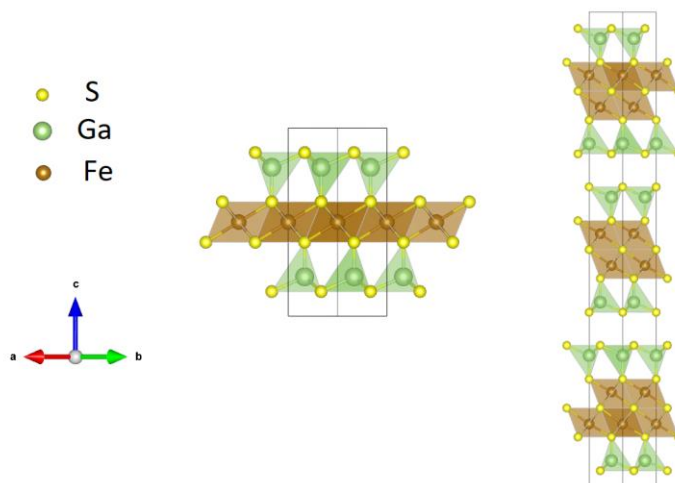


Рисунок 16 – Кристаллические структуры представителей семейств «124» и «225»: $FeGa_2S_4$ и $Fe_2Ga_2S_5$, соответственно

2.2. Неорганические 2D-материалы

2.2.1. Методы получения пленок и двумерных материалов

Для получения двумерных материалов можно использовать две группы методов: требующие предварительного получения целевой фазы и использующие в качестве прекурсоров некоторые «стандартные вещества». К группе, для которой необходим предварительный синтез вещества, относятся метод Ленгмюра-Блоджетт, жидкостная и твердотельная эксфолиация. К второй группе можно отнести молекулярно-лучевую эпитаксию (МЛЭ), атомно-слоевое осаждение (АСО), химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ). Рассмотрим данные методы:

- Суть метода Ленгмюра-Блоджетт заключается в переносе монослоев амфифильного соединения с поверхности жидкости на вертикальную подложку (Рисунок 17). При нанесении пленок данным методом можно контролировать толщину пленок, создавать гетероструктуры, покрывать поверхности сложной формы, однако метод Ленгмюра-Блоджетт удобно использовать либо для веществ, которые можно перевести в амфифильное состояние без химической деградации, либо для тех, которые растворимы в гидрофильной части. При этом метод требует оптимизации скорости нанесения, выдерживания постоянной температуры, и точного значения силы поверхностного натяжения. Важным условием является отсутствие примесей в прекурсорах, а также случайных частиц на поверхности атомно-гладких подложек. При этом метод является длительным и сложно масштабируемым. Такая технология удобна для нанесения слоев стабильных бинарных халькогенидов металлов, например, $CdSe$ или простых твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$, но реализовать сложные

блочные стабильные структуры на наноуровне, при этом контролируя вид укладки в случае наличия политипов проблематично [107–109].

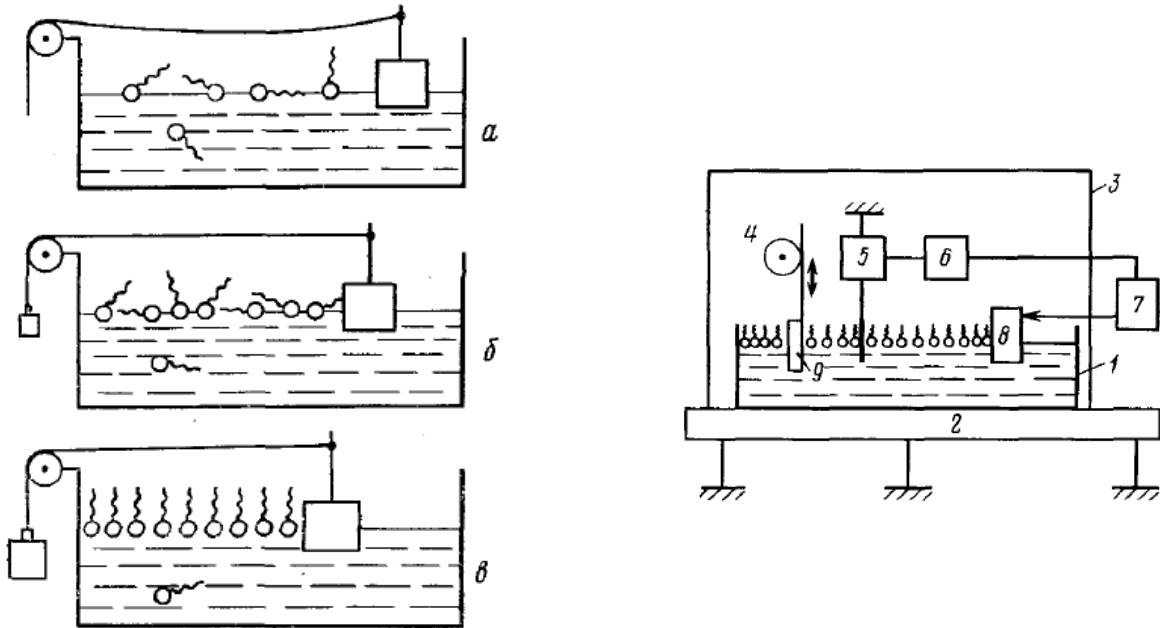


Рисунок 17 – (Слева) Три фазовых состояния монослоя в технологии Лэнгмюра-Блоджетт: а) двумерный газ, б) двумерная жидкость, в) жидкий кристалл. (Справа) Устройство для нанесения пленок Лэнгмюра-Блоджетт: 1 – ванна, 2 – устойчивое основание на амортизаторах, 3 – защитный кожух, 4 – механизм подъема и опускания подложек 9, 5 – электрические весы Вильгельми, 6 – схема управления мотором, 7 – мотор, управляющий подвижным барьером 5 [110]

- Реализация жидкостной эксфолиации (Рисунок 18 сверху) происходит за счет разрыва связей между блоками кристаллической структуры некоторым энергетическим источником, при этом материал в жидкости не агрегирует и не окисляется в процессе отслаивания. Возможны варианты механической, электрохимической, ультразвуковой или окислительной (химической) эксфолиации в зависимости от прочности связей между блоками и необходимым качеством двумерного материала. Жидкостная эксфолиация удобна тем, что позволяет подобрать любой инертный растворитель, не требует наличия крупных монокристаллов целевого соединения, позволяет контролировать толщину слоев за счет седиментации, при этом отсутствует необходимость в высокой чистоте исходной фазы, и технология может быть легко масштабирована. В качестве недостатков можно отметить наличие дисперсии как латеральных размеров частиц, так и их толщины. Кроме того, возможно повреждение двумерного материала, в том числе создание различных дефектов во время процесса эксфолиации. Данный метод можно использовать практически для любых слоистых

соединений с незаряженным блоком, если существует только одно основное направление разрыва плоскостей, например, BN, MoS₂, Na_x(Mn⁺³, Mn⁺⁴)O₄; процесс реализуем даже для очень сложных составов, наподобие природных минералов, таких как биотит K[(MgFe)₃(Si₃Al)O₁₀(OH)₂][111,112].

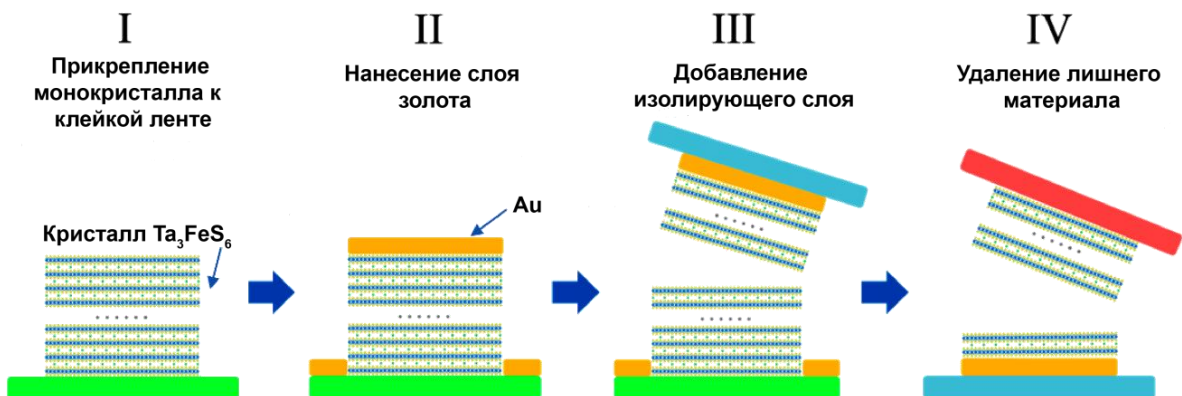
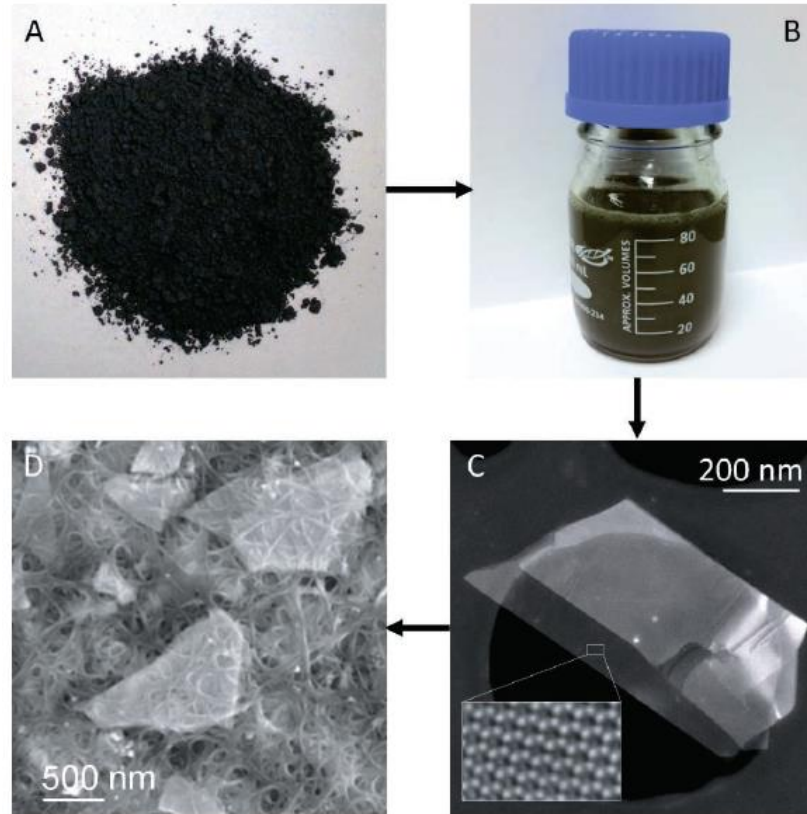


Рисунок 18 – Схема жидкостной эксфолиации (сверху) и твердотельной скотчем (снизу)[111]

- Метод твердотельной (механической) эксфолиации (Рисунок 18 снизу) может быть реализован двумя способами: с помощью помола/перетирания, в том числе с использованием шаровой мельницы, или методом скотча. Образование двумерного материала реализуется за счет разрыва химических связей между блоками при механической нагрузке. При использовании шаровой мельницы возможно

образование значительного числа дефектов, в том числе возникновение химической деструкции, например, за счет окисления. В рамках данного метода можно получать частицы толщиной в несколько десятков атомных слоев, но для этого требуется длительный процесс эксфолиации, при котором латеральный размер двумерного материала также уменьшается до долей микрометра. К положительным сторонам метода можно отнести малую дисперсию распределения частиц по размеру. В методе скотча на материал напыляют слой подложки (обычно золото), к которому прикрепляют термоскотч, в случае приложения нагрузки, происходит разрыв химических связей между блоками за счет большей адгезии к напылённой подложке. После этого двумерный материал прикрепляют к новой подложке, с помощью нагревания удаляют термоскотч и вытравливают напылённый слой (в случае Au – раствором KI/I₂). Преимущества метода практически совпадают с жидкостной эксфолиацией: возможен быстрый процесс отслаивания практически любых слоистых соединений с незаряженным блоком, существует возможность нанесения двумерных материалов на любые подложки. В качестве дополнительных возможностей можно отметить получение сверхтонких образцов эксфолиированного материала. Однако данный метод обладает и недостатками: возможно образование дефектов при эксфолиации, в методе расходуются дорогие реактивы, есть сложности с масштабируемостью процесса. Данным методом были получены атомно-тонкие слои различных оксидов и халькогенидов, например, MoS₂ и Ta₃FeS₆[113,114].

- Молекулярно-лучевая эпитаксия (Рисунок 19) представляет собой осаждение частиц из газовой фазы на подложку, для чего выполняют поочередное или синхронное термическое испарение необходимых компонентов в виде мишеней в высоком вакууме. Метод требователен к чистоте мишеней, для успешной реализации необходима атомно-гладкая подложка, при этом рост пленки происходит крайне медленно. Метод позволяет осуществлять контроль состава непосредственно во время роста, является сложно масштабируемым и экономически и энергетически затратным. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии является одним из наиболее универсальных и точных методов, которым можно получать достаточно сложные по составу структуры, однако для получения подобных материалов требуются значительные ресурсы и время, что не позволяет его использовать для промышленного применения. В литературе известны примеры получения соединений различных классов, однако наибольшее внимание уделяется полупроводниковым материалам, например, была синтезирована малодефектная пленка WSe₂ и точный твердых растворов замещения Cd_xHg_{1-x}Te[18,115].

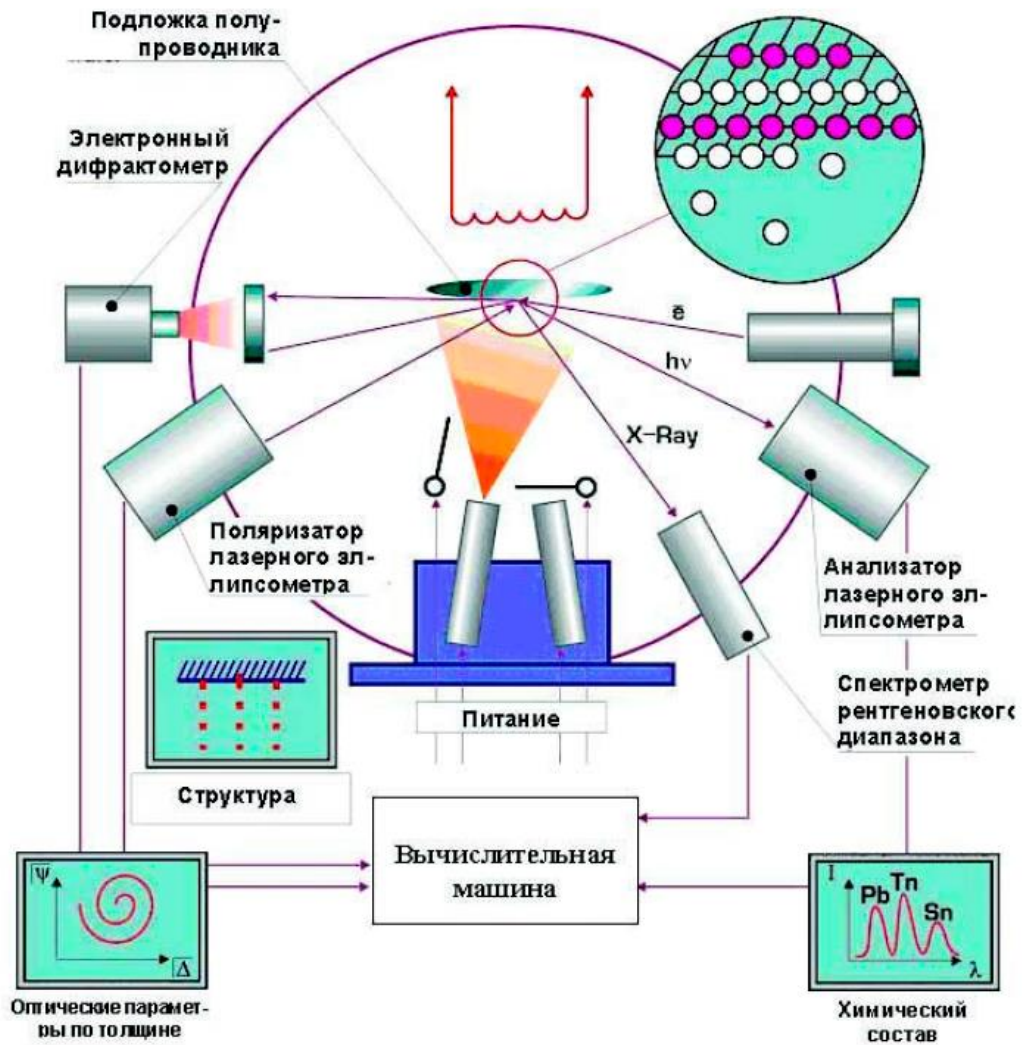


Рисунок 19 – Схема установки по созданию двумерных материалов методом молекулярно-лучевой эпитаксии[116]

- В реализации атомно-слоевого осаждения (Рисунок 20) необходима возможность взаимодействия текущего слоя подложки со следующим. При циклической смене реактивов на поверхности образуются слои толщиной в один атом, которые ограничивают возможность дальнейшего протекания реакции, таким образом контролируя толщину пленки. Обычно в данной технологии используются газообразные прекурсоры, однако существует и электрохимическая вариация, в которой протекание реакции с раствором контролируется с помощью электродного потенциала. Преимущества данного метода состоят в возможности контроля толщины, отсутствии дефектов в двумерных материалах, воспроизводимости результата, при этом метод является длительным по времени и крайне ограничен составом получаемой пленки. Для атомно-слоевого осаждения требуется подготовка прекурсоров, способных взаимодействовать между собой с пассивацией поверхности, например, для d-металлов используют пару высший галогенид-карбонил. С помощью

данной технологии можно получать бинарные халькогениды, пниктиды или металлы, например, Cu, MoS₂, CoS_x[117–119].

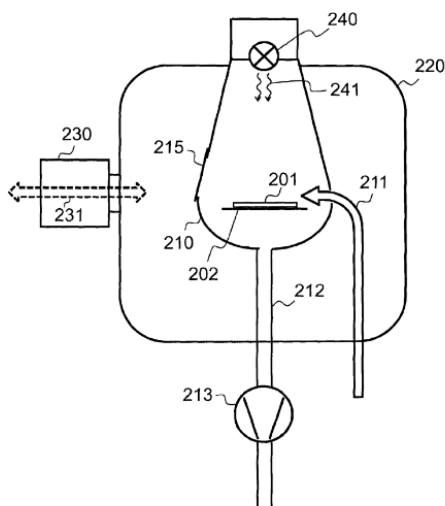


Рисунок 20 – Схема установки по атомно-слоевому осаждению. Подложка 201 удерживается в реакционной камере 210 с помощью держателя 202. Подложка 201 может быть помещена в реакционную камеру 210 и извлечена из нее, как показано стрелкой 231 через люк 230, присоединенный к внешней камере 220. Реакционная камера 210 имеет дверцу 215. Установка включает по меньшей мере одну линию 211 подачи паров прекурсора, вакуумный насос 213, расположенный на линии откачки 212 для поддержания потока, извлекаемого из реакционной камеры 210. Установка снабжена источником фотонов 240, расположенным над подложкой. Источник фотонов 240 может представлять собой УФ лампу, светодиодную лампу или источник рентгеновского, лазерного или инфракрасного излучения. Он необходим для испускания фотонов 241 и взаимодействия с образцом [120]

- Метод химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) (Рисунок 21) возможен за счет реакции между газообразными (распыленными) прекурсорами, которые в результате взаимодействия формируют 2D-материалы на поверхности подложки. Наиболее распространены две вариации данного метода: термическое разложение металлоорганических прекурсоров (МОСVD) и плазменно-химическое осаждение из газовой фазы (ПХО, PECVD). В первом случае летучие металлоорганические соединения термически распадаются, либо при контакте с горячей подложкой, либо за счет сгорания в газе-носителе. Во втором случае высокочастотная плазма вызывает диссоциацию реагентов, и поверхность подложки бомбардируют образовавшиеся радикалы или ионы. К преимуществам метода можно отнести возможность масштабирования и контроля состава двумерного материала с помощью парциальных давлений исходных компонентов. К недостаткам – образование дефектов в целевом

материале при плазменном нанесении, влияние подложки, неоднородность толщины пленки в стационарном режиме нанесения, сложность подбора близких по летучести реактивов. Прекурсоры металлов подбирают преимущественно в виде карбониллов, высших галогенидов или алкил-металлорганических соединений, неметаллов – в виде водородных соединений, при этом при напылении важно выбрать режим с близкими парциальными давлениями этих компонентов, исходя из химического состава целевого соединения, что не всегда достижимо. При правильном подборе прекурсоров данным методом можно получать пленки и двумерные материалы на основе почти любых галогенидных, халькогенидных и пниктидных соединений, например, CoP_2 , SiN_x ($x = 1-1.5$), Fe_3GeTe_2 и даже более специфичные материалы – углеродные нанотрубки[121–125].

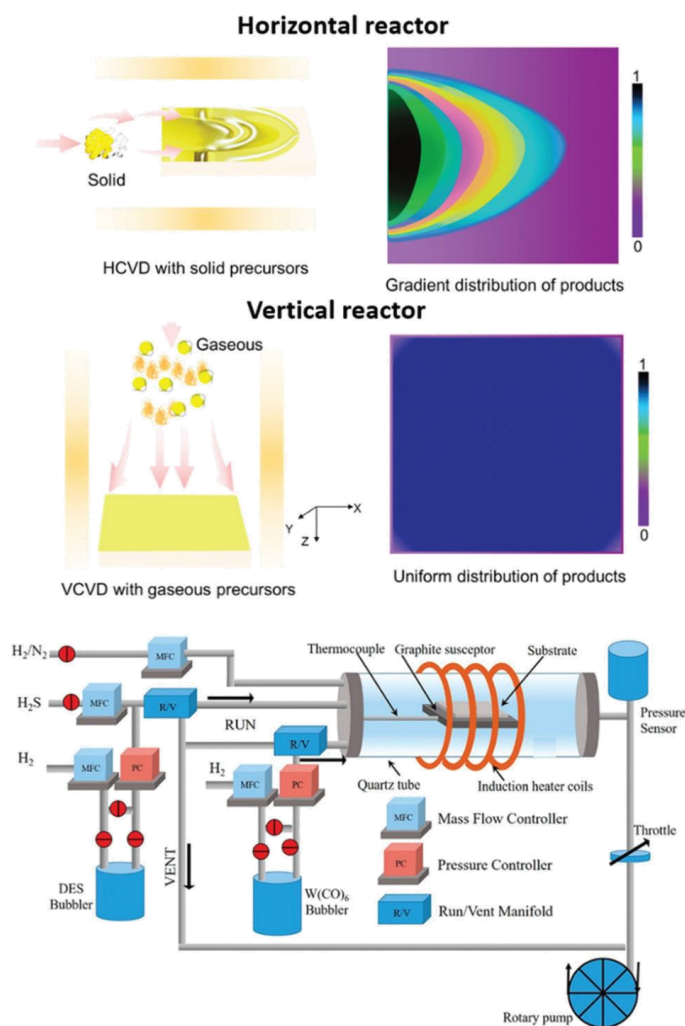


Рисунок 21 – (Сверху) Распределение элементов внутри пленки при вертикальном и горизонтальном нанесении методом ХОГФ, схема которого показана в нижней части рисунка[123]

С учетом преимуществ и недостатков рассмотренных методов для соединений со сложными структурами и при наличии полиморфных модификаций наиболее подходящими являются молекулярно лучевая эпитаксия, а также механическая эксфолиация с помощью скотча, создающие небольшое число дефектов.

2.2.2. Синтезированные 2D-материалы

Значительную долю двумерных материалов составляют эксфолиированные или полученные в виде пленок объемные слоистые соединения, однако есть и группа 2D-материалов, для которых не удалось получить объемные фазы. Рассмотрим существующие двумерные материалы.

К простым веществам можно отнести плоскую однослойную модификацию углерода – графен (однослойный мотив графита) и группу соединений с двойными/тройными ковалентными связями – графины, а также объемные в пространстве углеродные нанотрубки, многослойные нанотрубки/наносвертки[126]. Аналогично графену, существуют аллотропные модификации других элементов 14, 15 группы, а также бора и золота, не имеющие стабильных объемных аналогов: силицен, германен, станен, плюмбен, фосфорен, арсенен, антимонен, висмутен, борофен, голден[127,128].

Остальные материалы получены преимущественно в виде наноллистов (плоских фрагментов). Рассматриваемые в литературе материалы считаются двумерными, если их толщина не превышает 300-500 атомных слоев.

Среди бинарных соединений обширную группу составляют рассмотренные ранее слоистые халькогениды с различной стехиометрией, TiS_2 , $ZrSe_3$, NbS_2 , $NbSe_3$, MoS_2 , $MoSe_2$, WTe_2 , $FeSe$, PtS_2 , $GaSe$, $InSe$, Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , а также слоистые оксиды WO_3 , MoO_3 , TaO_3 . Значительное число представителей получено для упомянутых выше объемных слоистых галогенидов: CdI_2 , $CoCl_2$, $CrCl_3$, $RuCl_3$. Отдельно можно выделить группу бинарных халькогенидов и галогенидов d-металлов, интересных с точки зрения магнитных свойств, объемные фазы для которых не всегда обладают слоистым мотивом: VTe_2 , VSe_2 , V_5Se_2 , VS_2 , V_5S_8 , $CrTe_2$, Cr_2Te_3 , Cr_5Te_8 , Cr_3Te_4 , $CrTe$, $CrSe_2$, $CrSe$, CrS_2 , $MnSe_x$, $FeTe$, FeS_2 , Co_9S_8 , NiS , Ni_3S_2 , CoS_2 , CrI_3 , $CrBr_3$, $CrCl_3$, VI_3 , ϵ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . В литературе также получены 2D-материалы следующего состава: MgB_2 , BN , Ca_2N , C_3N_4 , $ZrBr$ [117,128–132].

Среди соединений с тремя и более элементами были получены следующие двумерные материалы с упомянутыми выше слоистыми структурами: $FeOCl$, $TiNCl$, $ZrNCl$, $FePS_3$, $MnPS_3$, $NiPS_3$, $SnPS_3$, $FePSe_3$, $MnPSe_3$, $AgVP_2Se_6$, $CrSiTe_3$, $CrGeTe_3$, $MnSb_2Te_4$, $MnBi_2Te_4$. Также синтезированы 2-D материалы из химически модифицированных слоистых соединений: Fe_3GeTe_2 , Fe_4GeTe_2 , Fe_5GeTe_2 , Fe_xTaS_2 , $CrPS_4$ и неслоистого $CoFe_2O_4$.

Отдельно можно рассмотреть группу максенов (MX-фазы, MXene) – двумерные материалы карбидов/нитридов d-металлов (Рисунок 22) с общей формулой $M_{n+1}X_nT_x$ ($n = 1-3$, $M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Bi}$, $X = \text{C, N}$, $T = \text{OH, F, Cl}$)[133,134]. Данные фазы получают из объемных неслоистых соединений путем вытравливания некоторого слоя с образованием двумерного материала, ограниченного анионами T в зависимости от состава раствора травления. К данному классу также относят МАХ-фазы ($A = \text{Si, Al}$, реже – другие элементы 13, 14 групп периодической таблицы химических элементов, Cd, P, As, S [135]) – объемные соединения, в которых в процессе травления разрывается связь с атомом A и образуется MX-фаза. Данные фазы обладают тремя гомологами: M_2T , M_3T_2 , M_4T_3 . Структура вытравленного блока состоит из атомов типа X в октаэдрическом окружении из M , где между блоками в структурах МАХ располагается атом A . Для $n = 1$ мотив расположения атомов X представляет собой ПШУ с представителем Ti_2C , для $n = 2$ ПШУ слоев X (по 2 в каждом блоке) с представителем Ti_3C_2 , и для $n = 3$ трехслойная ПШУ атомов X внутри блока с примером – Ta_4C_3 [133].

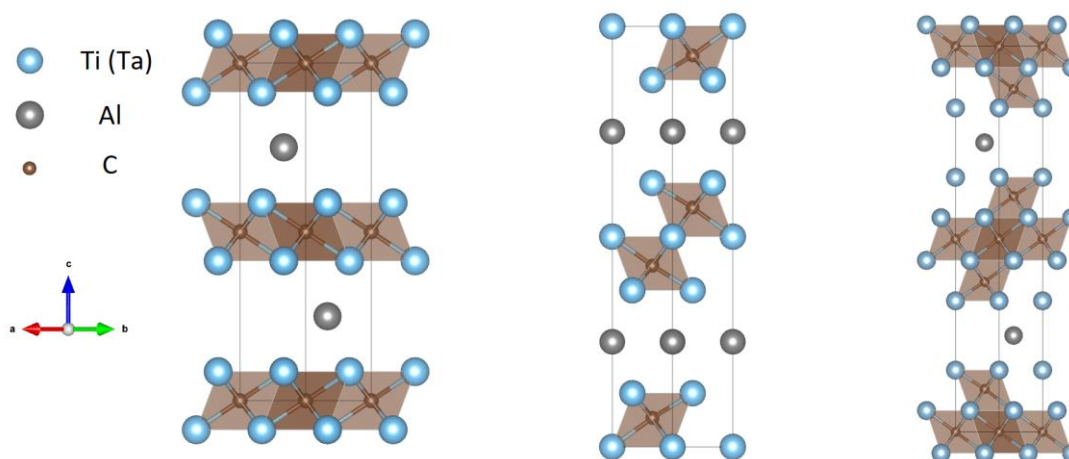


Рисунок 22 – Гомологи МАХ-структур AlCTi_2 ($n=1$ слева), AlC_2Ti_3 ($n=2$ по центру), AlC_3Ta_4 ($n=3$ справа)

2.2.3. Физические и функциональные свойства 2D-материалов

Многие двумерные материалы содержат d- и f-элементы, обладающие неспаренными электронами, поэтому такие системы интересны с точки зрения появления магнитоупорядоченного состояния в двумерном пределе. Кроме того, для объемных слоистых соединений может наблюдаться псевдодвумерное поведение, так как толщина блоков обычно превышает расстояние, необходимое для эффективного магнитного обменного взаимодействия. В таких веществах нередко наблюдается фрустрированный магнетизм. Экспериментально доказано, что магнитное упорядочение может существовать в двумерной системе, и среди двумерных материалов обнаружено большинство известных магнитно-упорядоченных

состояний: ферромагнитное, антиферромагнитное, ферримагнитное, геликоидальный магнетизм. Проявляются и эффекты более сложного поведения, например, магнитоэлектрические свойства или мультиферроизм (Таблица 1, Таблица 2). В настоящее время выполнена эксфолиация лишь нескольких десятков представителей, что свидетельствует об относительно небольшой экспериментальной базе изученных слоистых соединений.

Таблица 1 – Температура Кюри, метод получения и толщина 2D-материала для некоторых двумерных ферромагнетиков[131]. МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия, ХОГФ – химическое осаждение из газовой фазы, ЖЭ – жидкостная эксфолиация, МЭ – механическая (твердотельная) эксфолиация

Материал	Метод синтеза	T_c , К	Число слоев (элементарные ячейки) /толщина (нм)
VSe ₂	МЛЭ, ЖЭ	>300	1
V ₅ Se ₈	МЛЭ	14	3
V ₅ S ₈	ХОГФ	7	<5.4 нм
CrSiTe ₃	МЭ	17	4.2 нм
CrGeTe ₃	МЭ	<4.7	2
CrTe ₂	ХОГФ, МЛЭ, МЭ	200	1
Cr ₂ Te ₃	ХОГФ	280	5.5 нм
Cr ₅ Te ₈	ХОГФ	50	5 нм
Cr ₃ Te ₄	МЛЭ	300	1
CrTe	ЖЭ	300	10 нм
CrSe ₂	ХОГФ	65	1
CrSe	ХОГФ	280	
MnSex	МЛЭ	>300	1
MnSb ₂ Te ₄	МЭ	20	1
MnBi ₂ Te ₄	МЭ	15.2	1
Fe ₃ GeTe ₂	МЭ, МЛЭ	130	1
Fe ₄ GeTe ₂	МЭ	270	7
Fe ₅ GeTe ₂	МЭ, ХОГФ	170	1 нм
Fe ₃ GaTe ₂	МЭ	350	9.5 нм
FeTe	ХОГФ	170	4 нм
FeS ₂	ХОГФ	15	≈5
Fe-TaS ₂	Интеркаляция	20	2

Окончание таблицы 1

Материал	Метод синтеза	T_c , К	Число слоев (элементарные ячейки) /толщина (нм)
CrI_3	МЭ	45	1
CrBr_3	МЭ, МЛЭ	34	1
CrCl_3	МЭ, МЛЭ	13	1
VI_3	МЭ	60	1
AgVP_2Se_6	МЭ	19	6.7 нм
CrPS_4	МЭ	23	1
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ХОГФ	>300	7.5 нм
Fe_3O_4	ХОГФ	>400	8.1 нм
CoFe_2O_4	ХОГФ	>300	3.8 нм

Одним из возможных применений магнитных 2D-материалов является технология спинполяризованного тока. Такая технология возможна в магнитных материалах при пропускании электрического тока. В магнитном поле происходит расщепление энергетических уровней электронов с противоположно направленными спинами, поэтому при пропускании электрического тока статистическое состояние парамагнитного типа изменяется в сторону увеличения доли электронов со спином, направленным по полю, и происходит процесс поляризации электрического тока. Возможен и обратный эффект, когда спинполяризованный ток при прохождении через магнитный материал с произвольной намагниченностью создает намагниченность по направлению поляризации. Для антиферромагнетиков, которые кристаллизуются в гексагональной или тригональной сингонии, возможны разные типы упорядочения: послойное, зигзагообразное, полосчатое и неелевское, которые обычно не обсуждаются активно для объемных фаз, так как слабо влияют на их функциональные свойства. Такие состояния реализуются в близких по составу сложных сульфидах фосфора-переходного металла: зигзагообразные антиферромагнетики – это CoPS_3 (слои без чередования) и FePS_3 (слои с чередованием), а антиферромагнетик Нееля реализуется в MnPS_3 [114,136]. При переходе к двумерным материалам конкретный тип упорядочения оказывается крайне важным. Так, неелевский тип является изолятором или инертным проводником с точки зрения поляризации тока; линейчатый антиферромагнетик может быть проводником для каждого типа спинполяризованного тока, а послойный антиферромагнетик становится ферромагнетиком и может выступать в качестве проводника только для одного направления поляризации спинов (и изолятором для другого). Используя спинполяризованный ток, можно создавать различные наноструктуры, например, затвор на спинполяризованном токе из двух магнитных пластин, на

основе которого может быть создан транзистор. При антиферромагнитной конфигурации соседних электродов зона проводимости и валентная зона расположены одинаково, однако из-за различного направления намагниченности электроны со спином по полю будут располагаться в низкоэнергетической зоне одного электрода, а в другом вынуждены будут занять высокоэнергетическую зону. В результате приложения внешнего электрического поля некоторой критической величины энергетические уровни смещаются в противоположных направлениях, в результате чего происходит перекрывание энергетических зон для спинов одного направления, [137]. В таких устройствах можно наблюдать и эффект туннельного магнетосопротивления – явление, при котором сопротивление электрической цепи, содержащей два магнитных электрода, между которыми проложен слой диэлектрика, меняется скачкообразно при изменении направления магнитного поля.

Таблица 2 – Свойства некоторых групп 2D-материалов[128]

Число компонентов (слева), название (справа)		Формула (слева), примеры соединений (справа)		Свойства:			Дополнительно	
				изолятор (И), полупроводник (ПП), металл (Мет), сильные магнитные корреляции (М), сверхпроводимость (С)				
N	Название	Ф	П	ПП	М	С		
1	Графен			Мет		X	Дираковский фермион	
	Si, Ge, Sn			ПП			Нестабильны	
	P			ПП			Окисляется на воздухе	
2	Бориды		MgB ₂	Мет		X		
	Нитриды		BN	И				
			Ca ₂ N	Мет				Электрид
	Оксиды	MO ₃	MoO ₃ , WO ₃ , TaO ₃	ПП			Материалы с сильной корреляцией	
	Халькогениды	MCh		GaSe, InSe	ПП			
				FeSe	Мет	X	X	
		MCh ₂		2H-MoS ₂ , 2H-NbS ₂ , 1T-NbS ₂ , 1T-PtS ₂	ПП, Мет		X	
				T _d -WTe ₂	Мет			Гигантское магнетосопротивление Вейлевский полуметалл
		MCh ₃		NbSe ₃ , ZrTe ₃	Мет		X	Псевдо одномерный Волны зарядовой плотности
	M ₂ Ch ₃		Bi ₂ Te ₃ , Sb ₂ Te ₃	ПП			Топологический изолятор	
Галогениды	MX		ZrBr	ПП			Квантовый спиновый эффект Холла	
	MX ₂		CdI ₂ , CoCl ₂	ПП				
	MX ₃		CrCl ₃ , RuCl ₃	ПП	X		Спиновые цепочки	

Окончание таблицы 2

N	Название	Ф	П	ПП	М	С	
3	Оксогалогениды	MOX	FeOCl	ПП	X		
	Нитриды-галогениды	MNX	TiNCl, ZrNCl			X	Квантовый спиновый эффект Холла
	Три-халькогениды фосфора	MPCl ₃	FePS ₃ , SnPS ₃	ПП	X		
	Трителлуриды кремния	M(Si, Ge)Te ₃	CrSiTe ₃	ПП	X		

На основе двумерных материалов существует возможность создавать гетероструктуры, состоящие из блоков различного типа, генерируя различные логические наноустройства. Существуют теоретические работы по расчету работоспособности полевых транзисторов на основе двумерных материалов, например, на основе VSe₂[137,138]. Для реализации устройства, основанного на эффекте туннельного магнетосопротивления, используют конфигурацию из двух магнитных электродов, направление намагниченности которых можно менять, изменяя при этом сопротивление цепи. Такие устройства были реализованы экспериментально для соединений разных классов, например, для гетероструктур на основе Fe₃GeTe₂[137,139]. В некоторых более сложных устройствах удастся наблюдать и антисимметричный эффект изменения сопротивления, например, в гетероструктуре MnPS₃/Fe₃GeTe₂[140]. Другие квантовые эффекты электромагнитной природы тоже не редко проявляются в двумерных халькогенидных материалах, например, было показано, что MnSb₂Te₄ является топологическим изолятором [141].

Определение толщины двумерных материалов имеет важное значение, так как от ее величины зачастую зависят различные свойства. Число слоев в двумерных материалах исследуют с помощью различных методов, в том числе с помощью оптической микроскопии (Рисунок 23 а)[142]. Зависимость изменения магнитных свойств от толщины материала можно продемонстрировать на примере нескольких ферромагнетиков: в общем случае наблюдается уменьшение температуры Кюри при уменьшении числа слоев (Рисунок 23 б)[143]. Полупроводниковые свойства также зависят от толщины материала, при этом, двумерные полупроводники, например, MnPS₃, могут обладать улучшенными свойствами по сравнению с используемыми в настоящее время классическими материалами на основе кремния, например, значениями напряжения пробоя $E = 5.41 \cdot 10^6$ В/см и высотой барьера $\phi = 1.31$ В для 9 и более слоев (Рисунок 23 в)[144].

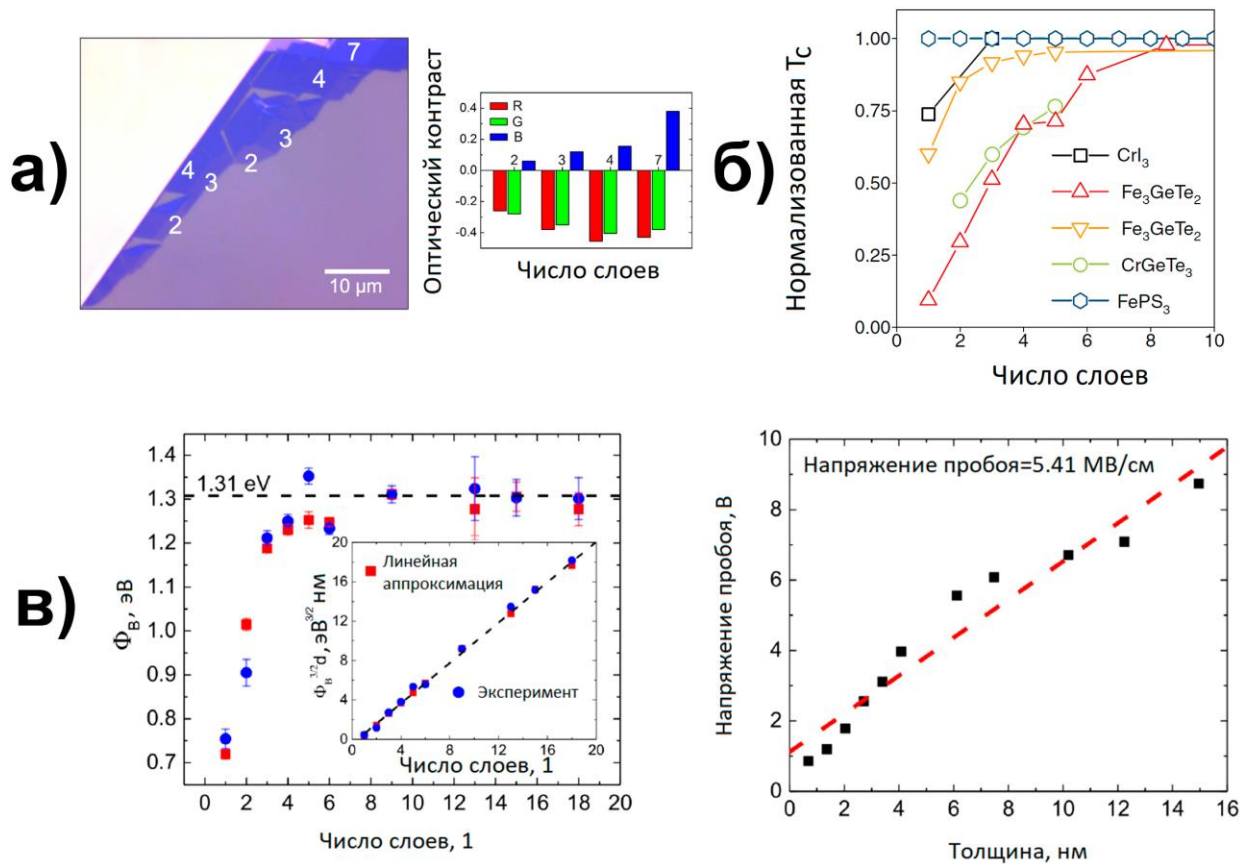


Рисунок 23 – а) Зависимость оптического контраста от числа слоев двумерного материала NiPS_3 [142]; б) Зависимость нормированной температуры Кюри от числа слоев в некоторых двумерных ферромагнетиках [143]; в) зависимость полупроводниковых характеристик MnPS_3 от числа слоев [144]

Одним из примеров материалов с управляемыми за счет изменения состава магнитными свойствами являются соединения Fe_xGeTe_2 ($x = 3, 4, 5$) [6,145,146]. Данные 2D-материалы – это ферромагнетики с рекордными значениями температуры Кюри среди слоистых халькогенидов. Кроме того они обладают значительными магнитными полями насыщения до 700 э.м.е./см^3 . По мере увеличения количества атомов железа в составе соединения происходят структурные изменения: расстояние между слоями Ge и Te увеличивается в блоке GeTe_2 , а в образовавшиеся пустоты внедряются атомы железа, при этом поле насыщения линейно растет с увеличением содержания железа (Рисунок 24).

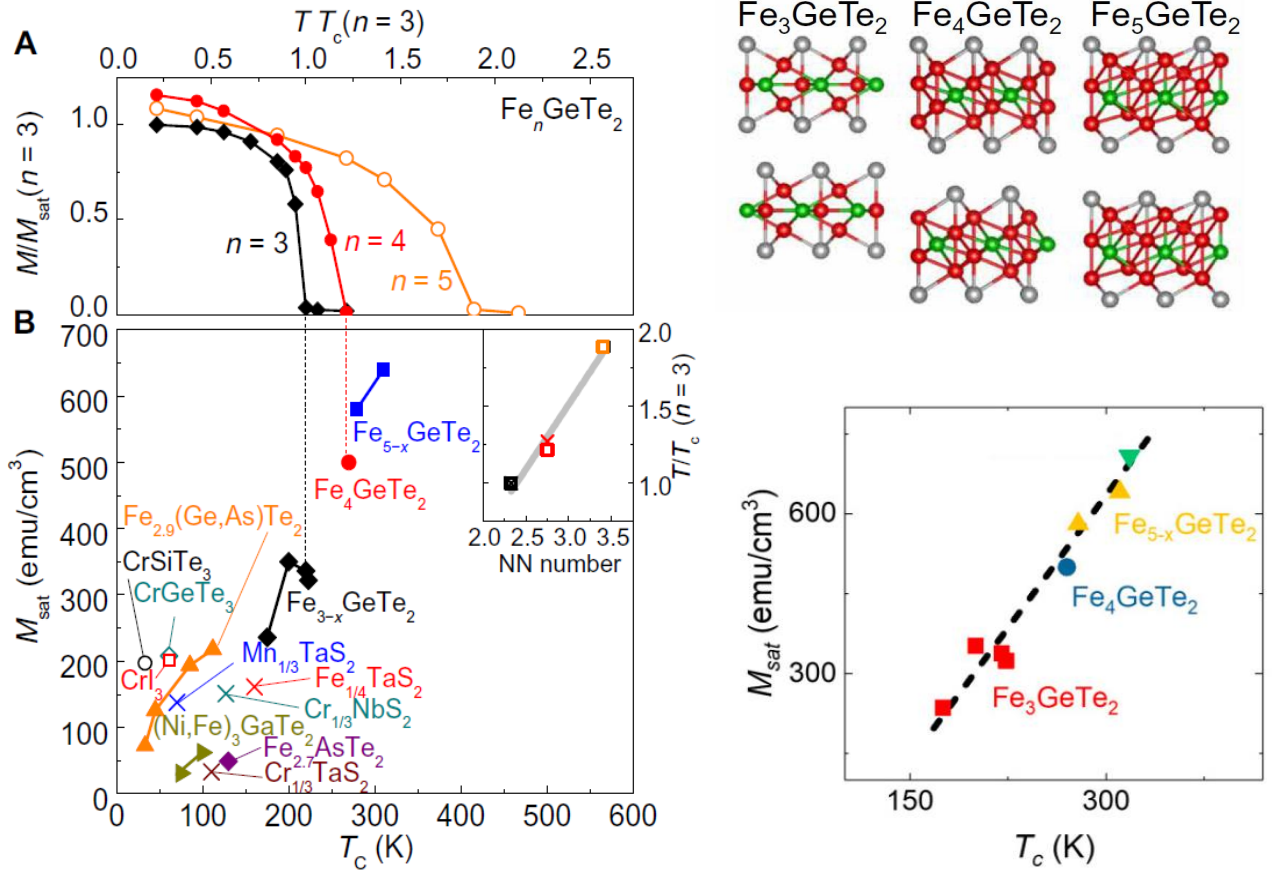


Рисунок 24 – (Слева) Зависимость намагниченности насыщения от температуры Кюри для различных двумерных ферромагнетиков; (Справа) Проекция кристаллических структур соединений Fe_nGeTe_2 вдоль направления [100] и линейная зависимость намагниченности насыщения от температуры Кюри. Атомы железа, германия и теллура показаны красным, зеленым и серым, соответственно.[6][145]

Одним из возможных применений 2D-материалов также является катализ, за счет значительной площади поверхности, например, для реакции выделения водорода в кислых водных растворах могут использоваться нанопластины CoO_2 или FeS [147,148].

Другой областью применения может быть использование высоких механических характеристик двумерных материалов. Их можно использовать как наполнители и части композитов, а наряду с прозрачностью и высокой тепло- и электропроводностью подобные материалы могут стать уникальными для получения легких и компактных электронных устройств или частей аккумуляторов энергии[149–151].

2.3. Семейства слоистых халькогенидов «124» и «225»

2.3.1. Структурные типы и представители

Для получения двумерных материалов с помощью эксфолиации необходим незаряженный блок в кристаллической структуре слоистых соединений, однако большинство оксидных и

оксогалогенидных слоистых систем не удовлетворяют данному условию. В галогенидных и халькогенидных системах подробно исследованы бинарные соединения, особенно с d-металлами, а также более сложные семейства «1111», «122», «2322». Среди остальных представителей слоистых структур можно выделить относительно слабо изученные семейства «124» и «225», рассмотренные ранее кратко, при этом включающие несколько вариантов политипов. Рассмотрим подробно кристаллические структуры этих соединений.

Семейство слоистых халькогенидов со стехиометрией AB_2X_4 («124») представлено следующими структурными типами: $MgAl_2Se_4$ ($MgAl_2Se_4$, hR21,166), $FeGa_2S_4$ ($FeGa_2S_4$, hP7,164), $MnBi_2Te_4$ ($MnBi_2Te_4$, hR7, 166) и $FeIn_2Se_4$ ($FeIn_2Se_4$, hR7, 166) (Таблица 3)[106,152–154]. Структура всех четырех представителей является блочной (Рисунок 25), при этом двухзарядный катион находится в октаэдрическом окружении халькогена в центре блока, а два слоя из трехзарядных катионов ограничивают блок снаружи, при этом в случае Al и Ga их окружение является тетраэдрическим, а у висмута – октаэдрическим. Нижний и верхний слой трехзарядных катионов образуют ПШУ, тогда общее строение блока можно описать как однослойную ПШУ блоков в $FeGa_2S_4$, и трехслойную ПШУ блоков в $MgAl_2Se_4$, $MnBi_2Te_4$, $FeIn_2Se_4$. Более формально кристаллические структуры можно представить с точки зрения анионного каркаса: у $FeGa_2S_4$ реализована ПШУ анионов серы с послойным заполнением катионов по мотиву $A_{Ga}B_{Fe}A_{Ga}BA...$ (слои Fe и Ga при этом организованы по мотиву двухслойной ПШУ $BAB...$), в случае $MgAl_2Se_4$ анионный мотив можно представить как последовательность $A_{Al}BA_{Al}B_{Mg}CA_{Al}CA_{Mg}B_{Al}CB_{Al}C_{Mg}A...$ (Al и Mg образуют при этом трехслойную ПШУ $ABCA...$ и $ACBA...$, соответственно), анионная матрица в $MnBi_2Te_4$ состоит из схожих слоев, но расположенных в другом порядке $A_{Bi}BA_{Bi}C_{Mn}B_{Bi}CB_{Bi}A_{Mn}C_{Bi}AC_{Bi}B_{Mn}A...$ (Mn образует при этом трехслойную ПШУ $ACBA...$, а Bi смешанную $CCBBAAC...$), схожий мотив и у $FeIn_2Se_4$ $A_{In}BC_{In}A_{Fe}C_{In}AB_{In}C_{Fe}B_{In}CA_{In}B_{Fe}A...$ (Fe образуют при этом трехслойную ПШУ $CBAC...$, а In смешанную $BBAACCB...$). К представителям данных семейств можно отнести соединения $FeIn_2S_2Se_2$, $CuNb_2S_4$, $MnSb_2Te_4$ [104,155–157]. Структуру $MnBi_2Te_4$ можно также представить, исходя из структурного типа In_3Te_4 (In_3Te_4 , hR21,166) с заменой 2/3 катионов In на Bi и 1/3 на Mn. Преимущественно в данном типе кристаллизуются теллуриды тяжелых металлов и неметаллов (Sb^{3+} , Pb^{2+}), например $PbBi_2Te_4$ [158,159]. Для структуры $FeIn_2Se_4$ также известно дополнительное упорядочение при замещении половины атомов индия на галлий – $FeInGaSe_4$, приводящее к производной новой структуре, в которой атомы Ga и In упорядоченно занимают позиции верхнего и нижнего слоя блока[154].

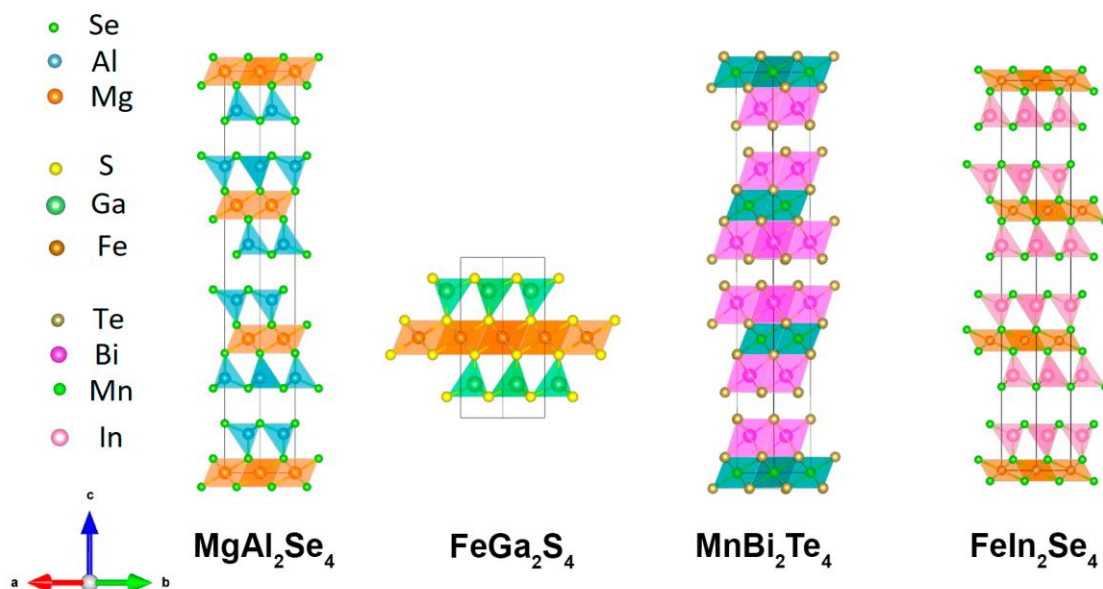


Рисунок 25 – Структурные типы слоистых соединений семейства «124»

Таблица 3 – Параметры элементарных ячеек основных структурных типов соединений семейств «124» и «225»

Состав	Пространственная группа	Число формульных единиц (Z)	Параметры элементарной ячейки		Источник
			$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
MgAl_2Se_4	$R-3m$	3	3.88(1)	38.34(5)	[152]
FeGa_2S_4	$P-3m1$	1	3.668(1)	12.093(2)	[106]
MnBi_2Te_4	$R-3m$	3	4.3338(2)	40.910(2)	[153]
FeIn_2Se_4	$R-3m$	3	4.016(4)	38.975(11)	[154]
$\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$	$P-3m1$	1	3.88(1)	16.00(3)	[152]
$\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$	$R-3m$	3	3.6508(7)	44.843(2)	[160]
$\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$	$R-3m$	3	4.016(1)	48.734(9)	[161]
$\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$	$P-3m1$	1	4.46(2)	17.5(2)	[162]

За счет разнообразия в чередовании слоев можно создавать значительное число и других слоистых политипов, которые могут образовываться, например, при росте монокристаллов в различных условиях: для соединения MnSb_2Te_4 в одной из работ была получена другая слоистая модификация[163]. Возможно и изменение катионного окружения от тетраэдрического к октаэдрическому и наоборот, смешанное заселение позиций и даже смена порядка чередования катионов, при котором слой двухзарядных катионов перемещается на границу блока. Такие эффекты активно проявляются при близких значениях радиусов катионов A и B , например для катионов Zn и In в структуре ZnIn_2S_4 , для которой наблюдали 16 слоистых политипов[164].

Область существования слоистых модификаций данного семейства может быть предсказана с помощью аналога фактора толерантности, предложенного для кристаллической структуры типа перовскита, в одной из работ были произведены такие расчеты для сульфидов AB_2S_4 (Таблица 4, Рисунок 26)[165]. В качестве координат использовали усредненное и взвешенное относительно индексов x и y катионов A и B значение длин связей R_σ и R_π в общем виде:

$$\overline{R_\sigma} = \frac{(xR_\sigma^{AS} + yR_\sigma^{BS})}{(x+y)} \quad (6)$$

$$\overline{R_\pi} = \frac{(xR_\pi^{AS} + yR_\pi^{BS})}{(x+y)} \quad (7)$$

, где длины σ - и π -связей вычислялись для s и p орбиталей через радиусы соответствующих орбиталей r_sA , r_pA , r_sB , r_pB :

$$R_\sigma^{AB} = |(r_s^A + r_p^A) - (r_s^B + r_p^B)| \quad (8)$$

$$R_\pi^{AB} = |r_s^A - r_p^A| + |r_s^B - r_p^B| \quad (9)$$

Данные параметры позволяют предсказать возможный структурный тип для неизвестных представителей семейства «124». Как видно из диаграммы (Рисунок 26), лишь небольшая часть соединений является слоистой.

Таблица 4 – Принадлежность соединений «124» к различным структурным типам[165]

Cr ₃ S ₄ -тип			Тиогаллатный тип			Тип ZnIn ₂ S ₄		
	R _σ	R _π		R _σ	R _π		R _σ	R _π
CrTi ₂ S ₄	1.43	0.31	CdAl ₂ S ₄	0.75	0.19	ZnIn ₂ S ₄	0.89	0.21
FeTi ₂ S ₄	1.32	0.28	HgAl ₂ S ₄	0.82	0.20	FeGa ₂ S ₄	0.73	0.21
CoTi ₂ S ₄	1.29	0.27	ZnGa ₂ S ₄	0.66	0.22	NiGa ₂ S ₄	0.76	0.22
NiTi ₂ S ₄	1.35	0.29	CdGa ₂ S ₄	0.77	0.22	CdGaInS ₄	0.89	0.22
CrV ₂ S ₄	1.33	0.29	HgGa ₂ S ₄	0.83	0.23	MnGaInS ₄	0.89	0.21
FeV ₂ S ₄	1.22	0.26	CoGa ₂ S ₄	0.70	0.20	CoGaInS ₄	0.82	0.19
CoV ₂ S ₄	1.19	0.25	MnGa ₂ S ₄	0.77	0.22	MnGa _{1.7} Cr _{0.3} S ₄	0.89	0.24
NiV ₂ S ₄	1.25	0.27				CoGa _{1.7} Cr _{0.3} S ₄	0.83	0.22
Cr ₃ S ₄	1.34	0.32						
Шпинельный тип								
	R _σ	R _π		R _σ	R _π		R _σ	R _π
MgIn ₂ S ₄	0.94	0.21	CdIn ₂ S ₄	1.00	0.21	HgIn ₂ S ₄	1.07	0.22
FeIn ₂ S ₄	0.97	0.20	CoIn ₂ S ₄	0.94	0.19	NiIn ₂ S ₄	0.99	0.22
MnIn ₂ S ₄	1.01	0.21	CrIn ₂ S ₄	1.08	0.23	CuV ₂ S ₄	1.20	0.28

Окончание таблицы 4

	R_{σ}	R_{π}		R_{σ}	R_{π}		R_{σ}	R_{π}
CuTi_2S_4	1.30	0.30	CuCo_2S_4	0.93	0.23	CuRh_2S_4	1.26	0.31
CuCr_2S_4	1.21	0.61	ZnCr_2S_4	1.15	0.30	CdCr_2S_4	1.26	0.30
HgCr_2S_4	1.33	0.31	MnCr_2S_4	1.27	0.30	FeCr_2S_4	1.23	0.29
CoCr_2S_4	1.20	0.28	ZnSc_2S_4	1.36	0.31	CdSc_2S_4	1.47	0.31
MnSc_2S_4	1.47	0.31	FeSc_2S_4	1.44	0.30			

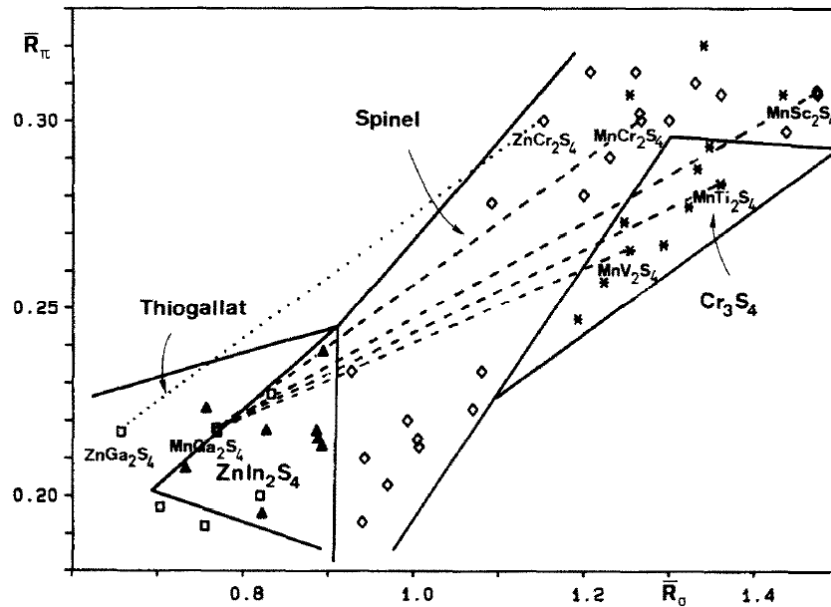


Рисунок 26 – Области существования различных поли типов «124». Обозначения: ромб – шпинельный тип, звездочка – тип Cr_3S_4 , треугольник – тип ZnIn_2S_4 , пунктир – области с возможным наличием слоистых соединений, точечный пунктир – область с найденными слоистыми представителями [165]

К семейству состава $A_2B_2X_5$ («225») можно отнести четыре основных структурных типа слоистых структур: $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$ ($\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$, hP9, 164), $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ ($\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, hP18, 194), $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ ($(\text{Mn}_{0.5}\text{In}_{0.5})_4\text{Se}_5$, hR27, 166), $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ ($\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$, hP9, 164) (Таблица 3) [105, 161, 162]. Общее строение блока в структуре данных соединений является таким же, как и в гомологах семейства «124», но с дополнительным слоем $A\text{X}$ (Рисунок 27). Внутренняя часть блока теперь состоит из двух слоев катионов A в октаэдрическом окружении (вместо одного у предыдущего семейства) и двух слоев катионов B на границе блока (как и у предыдущего семейства). Кристаллическая структура содержит один блок на элементарную ячейку и, соответственно, одну формульную единицу в случае структурного типа $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$, и три блока в остальных прототипах. По аналогии с семейством «124» анионная подрешетка образует ПШУ: по мотиву $A_{\text{Mg}}B_{\text{Al}}CB_{\text{Al}}C_{\text{Mg}}A\dots$ в

$Mg_2Al_2Se_5$ (с двуслойными ПШУ катионов Mg и Al $CBC\dots$ и $BCB\dots$ соответственно), $A_{Ga}B_{Fe}A_{Fe}C_{Ga}AC_{Ga}A_{Fe}C_{Fe}B_{Ga}CB_{Ga}C_{Fe}B_{Fe}A_{Ga}BA\dots$ в $Fe_2Ga_2S_5$ (с трехслойной ПШУ $BCAB\dots$ для Ga и смешанной ПШУ $CBBAACC\dots$ для Fe) и $A_{Mn}B_{In}AC_{In}B_{Mn}C_{Mn}A_{In}CB_{In}A_{Mn}B_{Mn}C_{In}BA_{In}C_{Mn}A\dots$ в $Mn_2In_2Se_5$ (с трехслойной ПШУ $CABC\dots$ для Mn и смешанной ПШУ для In: $BBAACCB\dots$). Если в структуре $Mn_2In_2Se_5$ изменить начало координат, то она будет практически совпадать с $Fe_2Ga_2S_5$ с точностью до порядка расположения блоков: $ABCA\dots$ заменяется на $ACBA\dots$ (то есть, с точки зрения расположения блоков эти соединения являются хиральными с осями 3_1 и 3_2 , соответственно). Структурный тип $Pb_2Bi_2Te_5$ является гомологом по отношению к $MnBi_2Te_4$, в кристаллической структуре $Pb_2Bi_2Se_5$ также все катионы находятся в октаэдрическом окружении, а мотив анионной подрешетки представляет собой ПШУ $A_{Pb}B_{Bi}CB_{Bi}C_{Pb}A\dots$. Представителем структурного типа $Mg_2Al_2Se_5$ является $Mn_2Ga_2S_5$ [166], для структуры $Fe_2Ga_2S_5$ описан представитель с инверсией по катионам (двухзарядные катионы находятся снаружи блока, а трехзарядные – внутри) Zn_2FeInO_5 [103], для прототипа $Mn_2In_2Se_5$ другие соединения в литературе не известны. В системе $Zn_2In_2S_5$ по аналогии с $ZnIn_2S_4$ найдены несколько политипов, однако иных соединений с данными структурами не обнаружено [167,168].

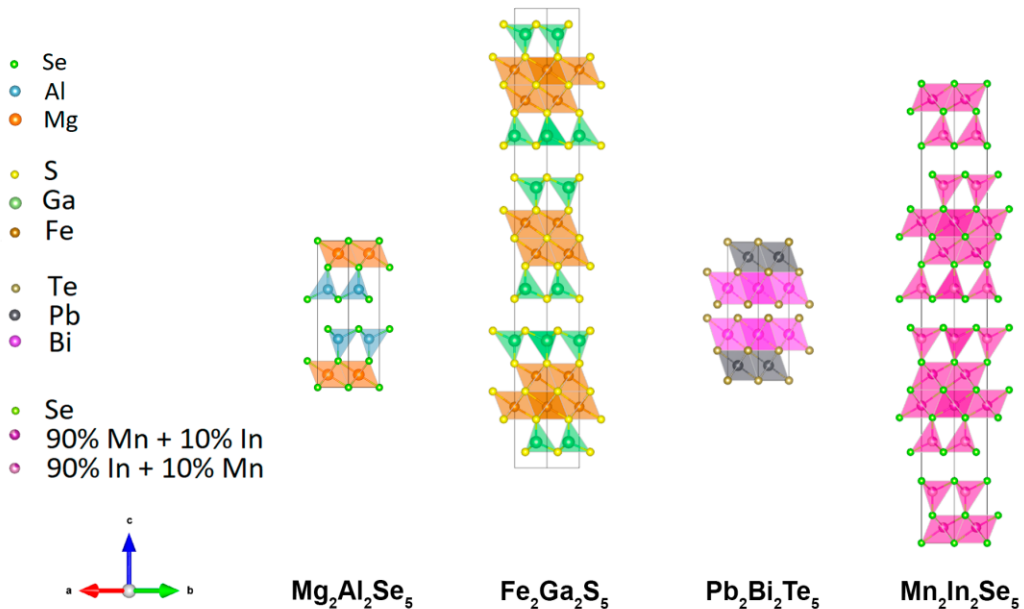


Рисунок 27 – Слоистые структурные типы в семействе «225»

В литературе упоминаются и другие гомологи более высокого порядка, образованные за счет добавления блока AX , например, в системе $MnS-Ga_2S_3$: $Mn_3Ga_2S_6$, предположение об образовании соединения основано на изменении параметров элементарной ячейки, а других достоверных подтверждений их существования не приводится[169]. Химическое усложнение структуры возможно и за счет добавления фрагмента B_2X_3 . Такие соединения наблюдались в системе $MnS-Ga_2S_3$: $MnGa_4S_7$, $MnGa_6S_{10}$, $MnGa_8S_{13}$ [170] и в системе $MnTe-Bi_2Te_3$: $MnBi_4Te_7$, $MnBi_6Te_{10}$ [171]. Однако по строению их корректнее отнести к структурам срастания или блочным

структурам (по аналогии с блок-сополимерами), так как в кристаллической структуре происходит не расширение одного чередующегося блока, а добавление новых блоков B_2X_3 , которые также упорядоченно или статистически равномерно чередуются с основным блоком и связаны лишь силами вандерваальса по типу $-(Bi_2Te_3)_n-(MnBi_2Te_4)_m-$ ($n, m \in \mathbb{N}$).

2.3.2. Магнитные свойства слоистых халькогенидов «124» и «225»

Ввиду блочной структуры в данных соединениях возможно образование двумерной магнитной подрешетки, при этом, треугольное расположение атомов d -металлов может приводит к образованию неупорядоченных (фрустрированных) магнитных подсистем (Таблица 5).

Таблица 5 – Магнитные свойства представителей слоистых семейств «124» и «225»

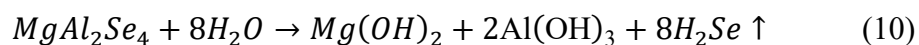
Соединение	Тип перехода	Температура перехода, К	Эффективный магнитный момент, μ_B	Магнитный ион	Источник
$MnIn_2Se_4$	ФМ	7	-	Mn^{2+}	[172]
$FeBi_2Se_4$	ФМ	125	-	Fe^{2+}	[173]
$FeAl_2S_4$	ФМ	8.6	4.9	Fe^{2+}	[174]
$FeGa_2S_4$	АФМ	16	5.45	Fe^{2+}	[160]
$NiGa_2S_4$	АФМ	10	2.86	Ni^{2+}	[160]
$Mn_2Ga_2S_5$	АФМ (возможно спиновое стекло)	14 (12)	6.4 (5.6)	Mn^{2+}	[175,176]
$Mn_2In_2Se_5$	АФМ (возможно спиновое стекло)	7	6.0	Mn^{2+}	[175]
$Fe_2Ga_2S_5$	АФМ	113	5.00	Fe^{2+}	[160]

Разнообразные типы магнитного упорядочения в схожих системах указывают на перспективы поиска новых магнитных материалов в семействах «124» и «225».

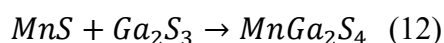
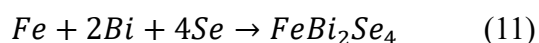
2.4. Синтез слоистых халькогенидов

Кроме прямого синтеза двумерных халькогенидов физико-химическими методами, например, ХОГФ, существуют различные химические варианты получения объёмных слоистых халькогенидов. Особенность рассматриваемого класса соединений состоит в их химической активности, которая позволяет не только производить реакции наподобие направленной

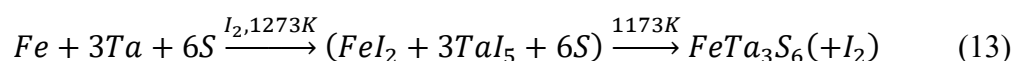
интеркаляции или окислительной эксфолиации, но и осложняет работу с лабораторными образцами: многие халькогениды гидролизуются водой или парами воды и способны окисляться кислородом в воздушной среде[177]. При этом, их химическая стабильность исследуется довольно редко, так как большинство манипуляций с образцами производится в инертной атмосфере/вакууме[113,178,179]. Пример реакции гидролиза слоистых халькогенидов:



Основные используемые методы синтеза направлены на получение либо поликристаллических образцов, либо монокристаллов. Синтез поликристаллических образцов преимущественно выполняют ампульным методом: прекурсоры запаивают в кварцевые ампулы в динамическом вакууме и подвергают термическому отжигу, при этом в качестве исходных фаз используются либо простые вещества, либо бинарные соединения[152,170]:



В результате синтезов получают однофазные или многофазные образцы, исследуя которые составляют фазовые диаграммы. Для получения монокристаллов простые вещества также запаивают в длинные ампулы, однако добавляют к ним небольшое количество вещества-переносчика, обычно в качестве него выступает сам халькоген (S, Se, Te) либо I₂, это необходимо для роста кристаллов химическим транспортом через газовую фазу. Для переноса вещества ампулы отжигают в градиенте температур (обычно с разницей температур около 100°C) в течение 1-2 недель[113,123]. Например, образование FeTa₃S₆ может протекать по следующей схеме:



2.5. Заключение из литературного обзора

Слоистые соединения и двумерные материалы на их основе обладают огромным набором разнообразных свойств, которые можно применять практически в любых сферах, например, магнитные, полупроводниковые, оптические, электрохимические, каталитические, а также функциональных свойств, включая магнеторезистивность, сверхпроводимость, высокую теплопроводность, механическую прочность. Исходя из этого, исследование слоистых соединений представляет собой крайне актуальное направление. Для того чтобы разработать пути управления функциональными свойствами, целесообразно использовать химическую модификацию, например, с помощью твердых растворов замещения или внедрения, для чего необходимы вещества с прочными блоками в структуре, состоящими из нескольких слоев. Под такой критерий подходят структуры с протяженной областью существования по составу. При этом, для возможного получения двумерных материалов наиболее оптимальным методом оказывается жидкостная эксфолиация, которая доступна в основном для систем с незаряженным

блоком в структуре, что сужает рамки выбора объектов исследования до халькогенидов или галогенидов. Для эффективных поисков необходимо также, чтобы выбранные семейства не были досконально изучены, таким образом, область выбора объектов исследования сужается к тройным слоистым соединениям, среди которых потенциал поиска велик, например, в семействах «124» и «225». Для получения магнитных материалов в большинстве случаев необходимо наличие *d*-металла. Для выбора катиона переходного металла можно рассмотреть заполнение *d*-подуровня, в котором для магнитных материалов желательно наличие большого числа неспаренных электронов, такое возможно для высокоспиновой конфигурации d^5 . Данное распределение электронов по *d*-орбиталям среди 3-*d* металлов наблюдается у Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+} ..., наиболее часто среди них в соединениях встречаются катионы Mn^{2+} и Fe^{3+} , однако исходя из химического окружения в виде халькогенидов наиболее вероятно образование Fe^{2+} , по сравнению с Fe^{3+} из за сравнительно высокого окислительного потенциала, поэтому наиболее логичным выбором оказывается катион Mn^{2+} . Кроме того, данный выбор обусловлен и возможностью изоструктурных замещений Fe^{2+} на Mn^{2+} ввиду их близких атомных радиусов, при этом большую долю исследованных соединений данного класса составляют именно железосодержащие вещества.

Исходя из вышесказанного, объектами исследования выбраны слоистые халькогениды марганца семейств «124» и «225», для которых в данной работе будет выполнен синтез поликристаллических образцов и монокристаллов ампульным методом, уточнение кристаллической структуры, исследование химической стабильности и магнитных свойств, а также выявление условий проведения жидкостной эксфолиации.

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез

3.1.1. Реактивы и материалы

В качестве прекурсоров для синтеза соединений использовали следующие простые вещества: Mn (пластины, 99 %, Sigma-Aldrich), Al (гранулы, 99 %, Sigma-Aldrich), Ga (гранулы, 99 %, химкрафт), In (куски, 99.99%, Sigma-Aldrich), S (порошок, 99.98 %, РусХим), Se (гранулы, 99.999%, Sigma-Aldrich), Te (порошок, 99.99%, Sigma-Aldrich). В качестве веществ для газового химического транспорта использовали также описанную ранее S (порошок, 99.98 %, РусХим), а также I₂ (иголки/пластины, 99.99%, Sigma-Aldrich), Hg₂Cl₂ (порошок, 99.99%, Sigma-Aldrich) и HgI₂ (порошок, 99.99%, Sigma-Aldrich). Селен предварительно обезвоживали с помощью длительного прогрева в вакууме, йод перед синтезом очищали возгонкой.

В качестве среды для эксфолиации использовали следующие растворители: гексан (ч, русхим), гептан (ч, русхим), тетрагидрофуран (ч, рехим). В качестве подложек использовали полированное стекло и полированное стекло с напыленной золотой подложкой, а также медные сетки с поддерживающим углеродным слоем (Ted Pella).

3.1.2. Условия синтезов

Синтез соединений производили традиционным ампульным методом. Базовая методика предполагает взвешивание веществ на воздухе или в инертной атмосфере (аргон) в соответствии со стехиометрией с точностью до 10⁻⁴ г, помещение в кварцевые ампулы, откачивание воздуха на вакуумной линии до остаточного давления 5·10⁻³ мбар (0.5 Па), запаивание ампул и отжиг в программируемой электропечи. Для увеличения кинетики реакций образцы после первого отжига перетирали в инертной атмосфере (аргоновом перчаточном боксе Spectro-systems, p(H₂O, O₂) < 10⁻⁶), после чего повторно изолировали от воздушной среды с помощью кварцевых ампул и отжигали. Для различных соединений стартовую температуру выбирали равную 900°C для высокой скорости реакции, уменьшая ее, если компоненты образуют эвтектики или взаимодействуют с материалом ампулы, изменение температуры также было связано с возможными областями существования целевых соединений. Для достижения равновесия в некоторых системах использовали 3 или 4 отжига. Также для увеличения кинетики превращений к данной методике добавляли прессование образцов в таблетки диаметром 6 мм при давлении 1200 кгс/см² (118 МПа). Для предотвращения прямого контакта между веществами и ампулой использовали корундовые тигли внутри ампулы. Еще одной модификацией является закалка образцов с высокой температуры в воду. В некоторых системах для получения целевых

соединений необходимо было предварительно синтезировать бинарные прекурсоры для уменьшения химической активности компонентов. В ходе синтеза прекурсоров и целевых фаз варьировали такие условия синтеза как температуру, длительность отжига, скорость нагрева, а также использование различных прекурсоров, прессования и изоляции за счет корундовых тиглей (Таблица 6, Таблица 7).

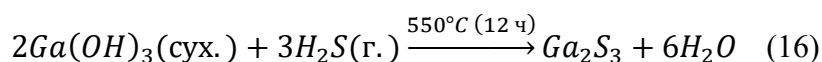
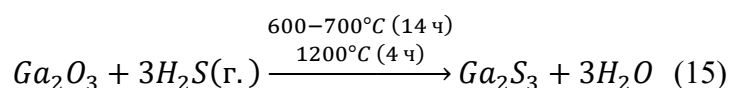
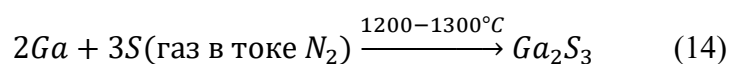
Таблица 6 – Условия синтеза бинарных прекурсоров

Соединение	Температура отжига, °С	Длительность отжига, ч	Скорость нагрева, °С/ч	Дополнительные условия
MnS	775	120	65	
	800		100	
	900		75	
MnSe	775	120	65	
	800		100	
	900		75	
Al ₂ S ₃	750	120	100	Горизонтальное расположение ампул
	775		65	Дополнительное выдерживание при температуре 500 °С в течение 18 часов
Al ₂ Se ₃	750	120	100	
	775		65	Дополнительное выдерживание при температуре 500 °С в течение 18 часов
Ga ₂ S ₃	1100	24	100	
In ₂ Se ₃	750	120	100	
	800	60	100	

Ввиду возможности химического взаимодействия простых веществ и соединений систем Al-S и Al-Se с SiO₂ (материалом ампул), синтез сульфида и селенида алюминия пришлось модифицировать. Температуру синтеза данных соединений понизили до 750-775 °С также из-за

образования плава и сложности механической обработки продуктов синтеза. Ампулы, содержащие алюминий с серой, взрывались при синтезе из-за резкого повышения парциального давления паров серы во время реакции. Для решения данной проблемы мы предложили исключить прямой твердофазный контакт между серой и алюминием, для этого располагали ампулы в горизонтальном положении, альтернативным решением является дополнительное выдерживание ампулы с реагентами при 500 °С во время отжига, при котором происходит первичная реакция на границе фаз, что исключает дальнейшее бурное протекание реакции между алюминием и серой.

В системе Ga-S также пришлось модифицировать условия синтеза. В литературе известны методы получения Ga₂S₃ исходя из разных прекурсоров по следующим реакциям [180]:



Данные реакции описаны относительно давно, поэтому с учетом современных возможностей высокотемпературный ампульный синтез из простых веществ выглядит более эффективным. Для оценки температуры реакции использовали фазовую диаграмму Ga-S[181], на которой присутствует эвтектика при температуре 900 °С для соотношения элементов 1:1, а также конгруэнтное плавление при температуре 1120 °С состава Ga₂S₃. Исходя из этих данных, температура синтеза была повышена от 900 °С до 1000-1100 °С.

Таблица 7 – Условия синтеза поликристаллических образцов целевых соединений.

Состав	Температура отжига, °С	Длительность отжига, ч	Скорость нагрева, °С/ч	Дополнительные условия
MnAl ₂ S ₄	900	120×3	100	Горизонтальное расположение ампул
	900	120	100	Бинарные прекурсоры, тигли
Mn _{1-x} Al _{2+x} S ₄ x = -0.4, -0.2, 0, 0.2, 0.4	900	120×3	100	Горизонтальное расположение ампул

Продолжение таблицы 7

Состав	Температура отжига, °С	Длительность отжига, ч	Скорость нагрева, °С/ч	Дополнительные условия
MnAlGaS ₄	900	120×3	50	Горизонтальное расположение ампул
MnGa ₂ S ₄	900	120×3	100	
	900	120	100	Бинарные прекурсоры
MnIn ₂ S ₄	900	120×2	100	
MnAl ₂ Se ₄	900	120×2	100	
		120×3	100	Тигли
		120×2	100	Прессование
	900 (950)	120×2 (72)	100	
	750 (775)	120(120)	100	Тигли
MnGa ₂ Se ₄	900	120×2	50	
MnIn ₂ Se ₄	900	120×2	100	
		120×3	100	
		120×2	100	Тигли
		120×2	100	Прессование
	900 (1000)	120×2 (120)	100	
MnAl ₂ Te ₄	750 (775)	120(120)	100	750 (775)
MnGa ₂ Te ₄	750 (775)	120(120)	100	750 (775)
MnIn ₂ Te ₄	750 (775)	120(120)	100	750 (775)
Mn ₂ Al ₂ S ₅	900	120×2	50	Горизонтальное расположение ампул
		120×3	100	Горизонтальное расположение ампул
		120×2	300	Закалка в воду
		120	75	Бинарные прекурсоры, прессование

Продолжение таблицы 7

Состав	Температура отжига, °С	Длительность отжига, ч	Скорость нагрева, °С/ч	Дополнительные условия
$Mn_2Al_2S_5$	850	120	100	Бинарные прекурсоры, прессование
	750 (775)	120(120)	100	Дополнительное выдерживание при температуре 500 °С в течение 18 часов
$Mn_{2-x}Al_{2+x}S_5$ $x = -0.4, -0.2, 0, 0.2, 0.4$	900	120×3	100	Горизонтальное расположение ампул
$Mn_2Ga_2S_5$	900	120×2	100	
$Mn_{2-x}Cr_xGa_2S_5$ $x = 0.25, 0.5, 0.75$	900	120×3	75	
$Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$ $x = 0.25, 0.5, 0.75$	900	120×3	75	
$Mn_2Cr_2S_5$	900	120×3	75	
$Mn_2In_2S_5$	900	120×3	50	
$Mn_2Al_2Se_5$	900	120×2	100	
		120×3	100	
		120×2	100	Прессование
		120×2	50	Тигли
		120×2	100	Бинарные прекурсоры
	850	120	100	Прессование Бинарные прекурсоры
	750 (775)	120(120)	100	Тигли
$Mn_2Ga_2Se_5$	900	120×3	50	
$Mn_2In_2Se_5$	900	120×2	100	
		120×3	100	

Окончание таблицы 7

Состав	Температура отжига, °С	Длительность отжига, ч	Скорость нагрева, °С/ч	Дополнительные условия
Mn ₂ In ₂ Se ₅		120×3	100	Прессование
	850	120	100	Прессование Бинарные прекурсоры
	750 (775)	120(120)	100	
	300	60	100	Закалка в воду
	600			
	700			
	800			
900				
Mn ₂ Al ₂ Te ₅	750 (775)	120(120)	100	
Mn ₂ Ga ₂ Te ₅	750 (775)	120(120)	100	
Mn ₂ In ₂ Te ₅	750 (775)	120(120)	100	
Mn ₅ Al ₂ S ₈	900	120×2	50	Горизонтальное расположение ампул
Mn ₃ Ga ₂ S ₆	900	120×2	50	
Mn ₄ Ga ₂ S ₇	900	120×2	50	

Для всех тройных халькогенидов марганца с общими формулами MnB_2X_4 и $Mn_2B_2X_5$ ($B^{III} = Al, Ga, In; X = S, Se, Te$) производились попытки синтеза. Также производился поиск дальнейших «гомологов» в наиболее стабильных системах, упоминания которых присутствуют в литературе: $Mn_3Ga_2S_6(3MnX \cdot B_2X_3)$ [182,183], $Mn_4Ga_2S_7(4MnX \cdot B_2X_3)$, $Mn_5Al_2S_8(5MnX \cdot B_2X_3)$. Твердые растворы замещения Mn и Ga на Cr $Mn_{2-x}Cr_xGa_2S_5$ и $Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$), а также потенциальное соединение полного замещения галлия на хром $Mn_2Cr_2S_5$, в наиболее химически стабильном соединении из предложенных – $Mn_2Ga_2S_5$, рассматривались ввиду интересных магнитных свойств аналогичных замещенных фаз, полученных для гомолога «124» [184]. Соединение $MnAlGaS_4$ было синтезировано для проверки возможной изоморфности $MnAl_2S_4$ и $MnGa_2S_4$ по аналогии с образованием соединения из семейства «124» $FeInGaSe_4$ [154].

По аналогии с бинарными соединениями, в тройных системах Mn-Al-S и Mn-Al-Se необходимо было предотвратить взаимодействие исходных веществ с материалом ампулы, поэтому синтез требовал либо предварительного получения бинарных соединений, либо

ступенчатого нагрева небольших масс реагентов, либо исключение контакта за счет горизонтального расположения ампул. Неизбежно часть сульфида алюминия восстанавливала кремний, поэтому необходимо было проверить возможность образования фаз со смещенной стехиометрией между катионами $Mn_{1-x}Al_{2+x}S_4$ и $Mn_{2-x}Al_{2+x}S_5$ ($x = -0.4, -0.2, 0, 0.2, 0.4$) для семейств «124» и «225». При этом большинство синтезов из бинарных соединений пришлось выполнять либо в тиглях внутри ампулы, либо используя предварительно спрессованные таблетки для уменьшения площади соприкосновения с кварцем и увеличения кинетики целевых реакций. Понижение температуры синтеза в системах Mn-Al-S и Mn-Al-Se связано с уменьшением летучести компонентов и, как следствие, влиянием побочных реакций, а также во избежание плавления, которое часто бывает перитектическим, как в системе Mn-In-Se [175].

Монокристаллы целевых соединений получали методом химического транспорта через газовую фазу. Для реализации этого метода использовали кварцевые ампулы длиной 25 см и объемом 12 мл, в которые помещали 0.3-1.7 г целевой поликристаллической фазы и добавляли 10-162 мг вещества-газового переносчика: I_2 , HgI_2 , Hg_2Cl_2 , S. Отжиг данных образцов производился в течение 7-28 дней в двухзонных электропечах, создающих на краях ампулы градиент температур 50-100°C. Был использован прямой химический транспорт, при котором исходное вещество находится при высокой температуре, а зона кристаллизации – при пониженной. Для части соединений также выполняли рост монокристаллов в стационарных условиях при постоянной температуре. При синтезе монокристаллов изменяли такие условия как температуру, градиент температур, массу вещества-переносчика, а также длительность отжига (Таблица 8).

Таблица 8 – Условия синтеза монокристаллов целевых соединений

Состав	Температуры горячей и холодной зоны печи, °C	Градиент температуры, °C/м	Соотношение масс соединения и вещества-газового переносчика, мг	Длительность отжига, дн.
$MnAl_2S_4$	850-950	400	899 + 12.7 (HgI_2)	14
$MnAl_2Se_4$	850-950	400	663 + 15.5 (HgI_2)	14
	900	0	900 + 15 (HgI_2)	14
$MnIn_2Se_4$	950-1050	400	300 + 14.9 (I_2)	7
	900	0	300 + 15.1 (HgI_2)	14
			500 + 15 (HgI_2)	14
$Mn_2Al_2S_5$	900	0	1696 + 14.9 (HgI_2)	14

Окончание таблицы 8

Состав	Температуры горячей и холодной зоны печи, °С	Градиент температуры, °С/м	Соотношение масс соединения и вещества-газового переносчика, мг	Длительность отжига, дн.
Mn ₂ Ga ₂ S ₅	700-800	400	300 + 53.1 (HgI ₂)*	14
			300 + 29 (S)*	14
			300 + 11 (Hg ₂ Cl ₂)	14
	800-850	200	400 + 15 (HgI ₂)	20
			400 + 30 (HgI ₂)*	20
			300 + 54 (HgI ₂)*	20
			300 + 108 (HgI ₂)*	14
			300 + 162 (HgI ₂)*	14
	950-1050	400	540 + 10 (HgI ₂)	7
900	0	500 + 15.1 (HgI ₂)	14	
Mn ₂ Al ₂ Se ₅	850-950	400	1111 + 18.9 (HgI ₂)	14
Mn ₂ In ₂ Se ₅	950-1050	400	300 + 15.4 (I ₂)	7
	900	0	500 + 15 (HgI ₂)	14

*Значительная доля транспортного агента (> 5%) по отношению к основной фазе связана с поиском оптимальной концентрации вещества-газового переносчика, что описано более подробно в основном тексте

3.2. Пробоподготовка, анализ химических и физических свойств

Хранение образцов осуществлялось в аргоновом перчаточном боксе для предотвращения побочных реакций с парами воды или кислородом на воздухе. Для изучения магнитных свойств и электронной дифракции с помощью просвечивающей электронной микроскопии образцы запаивали в вакуумированные кварцевые ампулы и вскрывали непосредственно перед измерением. Для измерения на рентгеновском порошковом дифрактометре для уточнения кристаллической структуры образцы закрепляли между двух майларовых пленок в инертной атмосфере на держателе или запаивали в тонкий кварцевый капилляр диаметром 0.4 мм, для фазового анализа – защищали поверхность образца с помощью цапон-лака. Эксперимент по порошковой рентгеновской дифракции с нагреванием *in situ* (далее «*in situ* эксперимент») проводили в токе аргона высокой чистоты.

Жидкостную эксфолиацию выполняли для соединения $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$. Для исследования методом атомно-силовой микроскопии тщательно перетертый поликристаллический образец массой 10 мг помещали в 10 мл гептана, диоксана или тетрагидрофурана, после чего подвергали ультразвуковому облучению (мощность 60 Вт, частота 40 кГц) в течение 20 минут при температуре 40 °С, далее выдерживали образец в течение 10 минут, разбавляли в отношении 1:25 по объему тем же растворителем, после чего повторяли процедуру ультразвукового воздействия. Полученную взвесь или коллоидный раствор накапывали порциями по 0.2 мл раз в минуту на подложки 5 раз. Аналогичная пробоподготовка выполнялась в среде гексана для образцов MnAl_2S_4 , MnAl_2Se_4 и $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ с нанесением на медные проводящие сетки с поддерживающим углеродным слоем (Ted Pella) для изучения на просвечивающем электронном микроскопе.

Измерения порошковой рентгеновской дифракции выполняли на четырех дифрактометрах:

- STOE STADI IP (Cu $K\alpha_1$ излучение $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, Ge111 монохроматор, $2\theta = 3-85^\circ$, фотolumинесцентный детектор image plate, геометрия Дебая-Шеррера, вращающийся держатель, мощность $40\text{кВ} \cdot 30\text{мА} = 1200 \text{ Вт}$)
- STOE STADI P (Co $K\alpha_1$ излучение $\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$, Ge111 монохроматор, $2\theta = 5-110^\circ$, сцинтилляционный детектор, геометрия Дебая-Шеррера, вращающийся держатель, мощность $40\text{кВ} \cdot 35\text{мА} = 1400 \text{ Вт}$)
- Huber G670 Гинье камера (Cu $K\alpha_1$ излучение $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, Ge111 монохроматор, $2\theta = 3-100.3^\circ$, фотolumинесцентный детектор image plate, качающийся держатель, мощность $40\text{кВ} \cdot 30\text{мА} = 1200 \text{ Вт}$)
- Bruker D8 Advance (Cu $K\alpha_{1,2}$ излучение $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $K\beta$ фильтр на дифрагированном пучке, $2\theta = 5-102^\circ$, позиционно чувствительный детектор LYNXEYE, геометрия Брэгга-Брентано и Дебая-Шеррера, вращающийся держатель, мощность $40\text{кВ} \cdot 40\text{мА} = 1600 \text{ Вт}$), оснащенный приставкой XRK900 для «*in situ* эксперимента» нагревания образцов в диапазоне температур 25-900 °С в выбранной газовой атмосфере. Измерения с использованием высокотемпературной приставки XRK900 проводили без вращения образца в токе аргона высокой чистоты.

Растровую электронную микроскопию с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией проводили на электронных микроскопах:

- JSM JEOL6490-LV при ускоряющем напряжении 20, 30 кВ с детекторами отраженных электронов (SE), внутрилинзовым (InLense) и полупроводниковым с возможностью детектирования топографического и химического контраста (BSD), а также с энергодисперсионным детектором INCA-xSight для регистрации характеристического рентгеновского излучения

- Carl Zeiss Leo SUPRA 50 VP при ускоряющем напряжении 20, 30 кВ с детекторами отраженных электронов для вакуума (SE) и в среде азота (VPSE), внутрилинзовым (InLense) и полупроводниковым с возможностью детектирования топографического и химического контраста (QBSD), энергодисперсионным детектором INCA

Для уменьшения вклада систематических погрешностей при расчете соотношения элементов с помощью РСМА перед измерением поликристаллические образцы спрессовывали в таблетки в инертной атмосфере. Калибровку электронной трубки выполняли по кобальтовому стандарту. Для более точных измерений перед некоторыми экспериментами предварительно регистрировали спектры стандартов Mn, Al₂O₃, GaP, InAs, FeS₂, Se (MAC Analytical) для определения элементов Mn, Al, Ga, In, S, Se соответственно.

Просвечивающая электронная микроскопия выполнялась на микроскопе JEOL JEM-2100 UHR при ускоряющем напряжении 200 кВ. Зарегистрированные картины дифракции электронов с выбранной области (SAD) калибровали по стандартному образцу из золота.

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

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на синхронном тепловом анализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в газопродувном токе аргона со скоростью 240мл/мин. в интервале температур 400-900 °С и скорости нагрева 3, 10 °С/мин. Окислительный дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрию (ТГ) проводили на дериватографе Q-1500 D в диапазоне температур 25-900 °С при скорости нагрева 10 °С/мин на воздухе.

Намагниченность монокристаллов и поликристаллических образцов измеряли на магнитометре MPMS-XL5 SQUID (Quantum Design). Монокристаллы устанавливали на держатель в двух ориентациях параллельно и перпендикулярно кристаллографическому направлению [001]. Измерения проводили в режимах охлаждения в нулевом поле (ZFC) и при фиксированном внешнем магнитном поле (FC). Температурные зависимости измеряли от 2К до 300К в магнитных полях 0.01, 0.1, 1, 5 Тл, а полевые зависимости – при температурах 2, 6, 10, 20, 50, 100, 200, 300 К при изменении магнитного поля от -5 до 5 Тл.

Обработку данных порошковой рентгеновской дифракции и представление изображений выполняли с помощью программ WinXPow, Jana2006, PCD, Vesta, Diamond 3.2, Excel с VBA. Анализ изображений просвечивающей электронной микроскопии проводили в программном пакете ImageJ, а обработку данных атомно-силовой микроскопии – с помощью программы Gwyddion. Анализ результатов магнитных измерений выполняли в программе Origin-2016.

Уточнение кристаллических структур методом Ритвельда выполняли в программе Jana2006. Для MnAl₂S₄ и MnAl₂Se₄ использовали структурные данные MgAl₂Se₄[152] в качестве

стартовой модели, а для $Mn_2Al_2S_5$, $Mn_2Ga_2S_5$ и $Mn_2Al_2Se_5$ – структурные данные $Mg_2Al_2Se_5$ [152]. Уточнение проводили в изотропном приближении тепловых колебаний атомов. Смешанную заселенность катионных позиций анализировали на основе величин параметров теплового смещения атомов в кристаллографических позициях с октаэдрическим и тетраэдрическим окружением атомов халькогена и уточняли с помощью одного параметра заселенности, фиксируя стехиометрический состав соединения. В качестве профильной функции использовали функцию Лоренца или Фогта. Фон аппроксимировали с помощью полиномов Чебышева с 7-15 параметрами. Асимметрию пиков уточняли с помощью коррекции по расхождениям (correction by divergence). Вклад преимущественной ориентации кристаллитов учитывали с помощью одно- и двухпараметрической модели Марча-Долласа, в которой в качестве основного направления преимущественной ориентации использовали (001).

3.3. Результаты синтезов

3.3.1. Фазовый анализ поликристаллических образцов

По результатам рентгенофазового анализа были установлены образующиеся в ходе синтеза фазы (Таблица 9). В качестве основных примесей для семейства «124» наблюдались бинарные халькогениды $M^{II}X$ и $M^{III}_2X_3$, а для семейства «225» кроме бинарных примесей иногда наблюдалось содержание гомолога «124».

При синтезе целевых составов удалось получить новые соединения или полиморфные модификации со слоистой структурой: $MnAl_2S_4$, $MnAl_2Se_4$, $Mn_2Al_2S_5$, $Mn_2Ga_2S_5$, $Mn_2Al_2Se_5$, $Mn_2In_2Se_5$. При этом, структура некоторых полученных соединений уже была известна в литературе: $MnGa_2S_4$, $MnIn_2S_4$, $MnGa_2Se_4$, $MnIn_2Se_4$, $MnGa_2Te_4$, $MnIn_2Te_4$. Некоторые соединения не удалось получить при выбранных условиях синтеза: $MnAl_2Te_4$, $Mn_2Cr_2S_5$, $Mn_2In_2S_5$, $Mn_2Ga_2Se_5$, $Mn_2Al_2Te_5$, $Mn_2Ga_2Te_5$, $Mn_2In_2Te_5$, $Mn_5Al_2S_8$, $Mn_3Ga_2S_6$, $Mn_4Ga_2S_7$.

Для предполагаемых твердых растворов или точечных фаз $Mn_{1-x}Al_{2+x}S_4$ и $Mn_{2-x}Al_{2+x}S_5$ ($x = -0.4, -0.2, 0, 0.2, 0.4$) наименьшее число примесей наблюдалось при $x = 0$. При смещении состава в сторону увеличения содержания алюминия ($x > 0$) в полученных образцах повышалось содержание фазы Al_2S_3 для семейства «124» и $MnAl_2S_4$ для семейства «225». При увеличении содержания Mn ($x < 0$) в семействе «124» появлялась фаза $Mn_2Al_2S_5$ и возрастало ее содержание, а в семействе «225» – увеличивалась доля фазы MnS.

В синтезированных твердых растворах замещения $Mn_{2-x}Cr_xGa_2S_5$ и $Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) наблюдалось образование соединений семейств «124» и «225», содержащих все четыре элемента, а также MnS. При этом, в образцах с замещением Ga на Cr наблюдалась не только фаза $MnGa_2S_4$, но и $MnCr_2S_4$, содержание которой возрастало при увеличении значения x .

Соединения, содержащие алюминий и серу или селен, относительно быстро гидролизировались на воздухе, что проявлялось в виде уменьшения интенсивности и увеличения ширины рефлексов на дифрактограммах и образования фазы $\text{AlO}(\text{OH})$, при этом сами образцы обладали характерным запахом халькогеноводорода.

Таблица 9 – Фазовый состав, химическая стабильность и результат исследования полученных поликристаллических образцов.

Номинальный состав	Фазовый состав	Химическая стабильность	Результат
MnAl_2S_4	MnAl_2S_4	Гидролиз на воздухе	Уточнена новая слоистая структура
$\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_{2+x}\text{S}_4$ $x = -0.4, -0.2, 0, 0.2, 0.4$	$\text{Al}_2\text{S}_3 + \text{MnAl}_2\text{S}_4 + \text{Mn}_2\text{Al}_2\text{S}_5^*$	Гидролиз на воздухе	Показано отсутствие области гомогенности вдоль бинарного разреза $\text{MnS}-\text{Al}_2\text{S}_3$ фазовой диаграммы
MnAlGaS_4	MnAlGaS_4	Гидролиз на воздухе	Показана возможность катионного замещения Al на Ga
MnGa_2S_4	MnGa_2S_4	Стабилен	Подтверждены структурные данные из литературы
MnIn_2S_4	MnIn_2S_4	Не исследовалась	Воспроизведена неслоистая модификация
MnAl_2Se_4	MnAl_2Se_4	Гидролиз на воздухе	Уточнена новая слоистая структура
MnGa_2Se_4	MnGa_2Se_4	Не исследовалась	Воспроизведена неслоистая модификация
MnIn_2Se_4	MnIn_2Se_4	Стабилен	Воспроизведена слоистая модификация
MnAl_2Te_4	$\text{MnAlTe}_2 + \text{MnTe}_2 + \text{Al} + \text{Te}$	Не исследовалась	Целевая фаза не образовалась
MnGa_2Te_4	MnGa_2Te_4	Не исследовалась	Воспроизведена неслоистая модификация
MnIn_2Te_4	MnIn_2Te_4	Не исследовалась	Воспроизведены 2 неслоистые модификации
$\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{S}_5$	$\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{S}_5 + \text{MnAl}_2\text{S}_4 + \text{MnS}^*$	Гидролиз на воздухе	Уточнена новая слоистая структура

Окончание таблицы 9

Номинальный состав	Фазовый состав	Химическая стабильность	Результат
$Mn_{2-x}Al_{2+x}S_5$ $x = -0.4, -0.2, 0, 0.2, 0.4$	$MnAl_2S_4 + MnS$ $+ Mn_2Al_2S_5^*$	Гидролиз на воздухе	Показано отсутствие области гомогенности вдоль бинарного разреза $MnS-Al_2S_3$ фазовой диаграммы
$Mn_2Ga_2S_5$	$Mn_2Ga_2S_5$	Стабилен	Уточнена новая слоистая структура
$Mn_{2-x}Cr_xGa_2S_5$ $x = 0.25, 0.5, 0.75$	$MnGa_2S_4 + MnS$ $+ Mn(Cr)_2Ga_2S_5$	Гидролиз на воздухе	Показана возможность замещения атомов марганца на хром
$Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$ $x = 0.25, 0.5, 0.75$	$MnCr_2S_4 + MnGa_2S_4 + MnS$ $+ Mn(Cr)_2Ga_2S_5$	Гидролиз на воздухе	Показана возможность модификации структурных блоков в семействах «124» и «225» с помощью твердых растворов замещения
$Mn_2Cr_2S_5$	$Cr_2Ga_2S_4 + GaS$	Не исследовалась	Соединение не образуется
$Mn_2In_2S_5$	$MnIn_2S_4 + MnS$	Не исследовалась	Соединение не образуется
$Mn_2Al_2Se_5$	$Mn_2Al_2Se_5 + Al_2Se_3$	Гидролиз на воздухе	Уточнена новая слоистая структура
$Mn_2Ga_2Se_5$	$MnGa_2Se_4 + MnSe$	Не исследовалась	Соединение не образуется
$Mn_2In_2Se_5$	$Mn_2In_2Se_5$	Стабилен	Уточнена новая слоистая структура
$Mn_2Al_2Te_5$	$Mn(Al)Te_2 + Te$	Не исследовалась	Соединение не образуется
$Mn_2Ga_2Te_5$	$MnGa_2Te_4 + MnTe$	Не исследовалась	Соединение не образуется
$Mn_2In_2Te_5$	$MnIn_2Te_4 + MnTe$	Не исследовалась	Соединение не образуется
$Mn_5Al_2S_8$	$Mn_2Al_2S_5 + MnS$	Не исследовалась	Соединение не образуется
$Mn_3Ga_2S_6$	$Mn_2Ga_2S_5 + MnS$	Не исследовалась	Соединение не образуется
$Mn_4Ga_2S_7$	$Mn_2Ga_2S_5 + MnS$	Не исследовалась	Соединение не образуется
* Данные три фазы не сосуществуют в образцах, а образуются попарно в зависимости от значения x (подробнее описано в главе 4.4.1)			

3.3.2. Полученные монокристаллы

Состав полученных монокристаллов определяли с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для синтеза монокристаллов с помощью химического транспорта через газовую фазу проводили оптимизацию таких параметров, как температура горячей зоны, градиент температур, длительность отжига, тип вещества-переносчика и его концентрация по отношению к объему реактора. Эффективность транспортного агента исследовали в реакции получения $Mn_2Ga_2S_5$. Наиболее эффективным переносчиком оказался иодид ртути (II) и элементарный йод. Для работы в аргоновом перчаточном боксе использовали HgI_2 , ввиду высокой химической активности I_2 к материалам. Исходную концентрацию транспортного агента выбирали по литературным данным приблизительно 1.5 мг/мл (34 мг HgI_2 или 18 мг I_2 на ампулу с внутренним диаметром 8 мм и длиной 25 см). Наилучший рост кристаллов наблюдался при концентрации 1.5 мг/мл и 0.75 мг/мл, а повышение концентрации приводило к уменьшению как числа образовавшихся кристаллов, так и их размеров. Повышение градиента температур, и температуры горячей зоны также способствовало росту кристаллов с учетом области существования целевых фаз. Длительность отжига закономерно приводила к увеличению среднего размера частиц и кристаллов. Таким образом, для большинства синтезов использовали следующий режим: температуру горячей зоны около 900 °С с веществом-переносчиком HgI_2 или I_2 массой 30 и 15 мг, соответственно, и длительностью отжига 14 дней.

Кристаллы ранее неизученных целевых фаз удалось получить только для соединений $Mn_2Ga_2S_5$ и $Mn_2In_2Se_5$ (Таблица 10). В некоторых синтезах были получены монокристаллы соединений, которые уже описаны в литературе: $MnIn_2Se_4$ и $MnGa_2S_4$. В системе Mn-Al-Se образование кристаллов не наблюдалось. В системе Mn-Al-S произошло взаимодействие реагентов с материалом ампулы в результате чего в кристаллах наблюдалась значительная доля кремния. В системе Mn-In-Se с транспортным агентом HgI_2 образовались кристаллы, содержащие атомы Hg, распределенные равномерно по поверхности образца, согласно результатам картирования с помощью РСМА.

Таблица 10 – Результаты синтеза монокристаллов.

Состав шихты	Состав фазы по данным РСМА	Описание	Результат
$MnAl_2S_4$	$Mn_{1,88(5)}Al_{0,6(1)}Si_{0,99(3)}S_{5,0(1)}$	Гексагональные кристаллы, диэлектрики	Получены кристаллы с нецелевым составом
$MnAl_2Se_4$			Кристаллы не образуются

Окончание таблицы 10

Состав шихты	Состав фазы по данным РСМА	Описание	Результат
$MnIn_2Se_4$	$Mn_{0,70(5)}In_{2,2(1)}Se_{4,0(1)}$	Гексагональные кристаллы	Воспроизведена слоистая модификация
$Mn_2Al_2S_5$	$Mn_{1,7(1)}Al_{0,4(1)}Si_{1.15(4)}S_{5,0(1)}$	Гексагональные кристаллы, диэлектрики	Получены кристаллы с нецелевым составом
$Mn_2Ga_2S_5$	$Mn_{0,87(2)}Ga_{1,65(7)}S_{4,0(1)}$	Стабильные темно-зеленые кристаллы	Воспроизведена неслоистая модификация
	$Mn_{1,81(3)}Ga_{1,76(4)}S_{5,0(1)}$	Кристаллы со слоистой морфологией, оранжево-красные на просвет, гидролизуются на воздухе	Получены кристаллы целевой фазы
	$Mn_{2,10(2)}Ga_{2,06(3)}S_{5,00(5)}^*$	Кристаллы со слоистой морфологией темные на просвет	Получены кристаллы целевой фазы
$Mn_2Al_2Se_5$			Кристаллы не образуются
$Mn_2In_2Se_5$	$Mn_{0,69(3)}Hg_{0,32(2)}In_{2,3(1)}Se_{4,0(1)}$	Гексагональные кристаллы	Получены кристаллы с отклонением состава от целевого
	$Mn_{0,99(3)}In_{1,9(1)}Se_{4,0(1)}$	Гексагональные кристаллы	Воспроизведены кристаллы
	$Mn_{2,08(6)}In_{2,1(2)}Se_{5,0(2)}$	Кристаллы со слоистой морфологией, гидролизуются на воздухе	Получены кристаллы целевой фазы
*Состав вычислен с учетом предварительной калибровки для элементов Mn, Ga и S по стандартам Mn, GaP, FeS ₂ соответственно			

3.3.3. Уточнение кристаллических структур

Уточнение кристаллических структур выполняли по данным порошковой рентгеновской дифракции. В каждом случае, за исключением «*in situ* эксперимента», учитывали смешанные заселенности катионных позиций, при этом фиксировали состав соединения с помощью содержания каждого катиона в соответствии со стехиометрической формулой и полной заселенностью кристаллографических позиций (4 уравнения с одной переменной):

$$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{октаэдрический}) + \text{Mn}^{\text{II}}(\text{тетраэдрический}) = 100\% \quad (17)$$

$$\text{V}^{\text{III}}(\text{тетраэдрический}) + \text{V}^{\text{III}}(\text{октаэдрический}) = 100\% \quad (18)$$

$$\text{V}^{\text{III}}(\text{тетраэдрический}) + \text{Mn}^{\text{II}}(\text{тетраэдрический}) = 100\% \quad (19)$$

$$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{октаэдрический}) + \text{V}^{\text{III}}(\text{октаэдрический}) = 100\% \quad (20)$$

В семействе «124» уточнили структуру нового соединения MnAl_2Se_4 , а также провели повторное уточнение для MnAl_2S_4 (Таблица 11). Для соединения MnAl_2S_4 в литературе была известна кристаллическая структура, однако при уточнении была присвоена пространственная группа $R\bar{3}m$ по схожим структурным параметрам с ZnIn_2S_4 [185]. В новом уточнении мы использовали другую пространственную группу $R-3m$. Соединения MnAl_2S_4 и MnAl_2Se_4 кристаллизуются в структурном типе MgAl_2Se_4 .

Таблица 11 – Детали эксперимента и уточнения кристаллических структур новых слоистых представителей семейства «124» по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Параметр	Значение	
	MnAl_2S_4	MnAl_2Se_4
Состав	MnAl_2S_4	MnAl_2Se_4
Выполнено в данной работе	Кристаллическая структура уточнена в другой пространственной группе	Уточнена структура нового соединения
Молярная масса (г/моль)	237.142	424.786
Дифрактометр	Bruker D8 Advance	
Схема регистрации	Брэгга-Брентано	
Детектор	LYNXEYE	
Излучение	$\text{CuK}\alpha_{1,2}$	
Длина волны (Å)	1.5418	
Сингония	Тригональная	
Пространственная группа	$R\bar{3}m$	

Окончание таблицы 11

Параметр	Значение	
Параметры элементарной ячейки		
a (Å)	3.6932(2)	3.87193(6)
c (Å)	36.303(2)	38.4281(7)
V (Å ³)	428.82(4)	498.924(13)
Z	3	
Температура (К)	298	
ρ_{calc} (г/см ³)	2.75	4.24
μ (см ⁻¹)	34.22	42.72
Диапазон 2θ (°)	5-102	5-100
I_{max} (импульсы)	27034	19457
R_p	0.0243	0.0235
wR_p	0.0355	0.0338
R_{obs}	0.0459	0.0372
wR_{obs}	0.0415	0.0380
R_{all}	0.0530	0.0389
wR_{all}	0.0420	0.0381
GOF	1.66	1.77
Число параметров	30	34
Уравнения связи	4	4
Остаточная электронная плотность (e ⁻ /Å ³)	0.42/-0.95	1.35/-0.80

В семействе «225» впервые удалось уточнить кристаллические структуры следующих соединений: $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{S}_5$, $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$, $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ (Таблица 12). Соединение $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ известно в литературе, для него определены параметры элементарной ячейки, однако кристаллическую структуру данного соединения не уточняли, а по близости параметров элементарной ячейки лишь предположили изоструктурность с $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$. В данной работе в качестве стартовой модели были использованы структурные параметры $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$ и произведено уточнение кристаллической структуры. Соединения $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{S}_5$ и $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$ получены впервые,

они также изоструктурны прототипу $Mg_2Al_2Se_5$. Кристаллическая структура соединения $Mn_2In_2Se_5$ известна в литературе, в данной работе была получена новая полиморфная модификация изоструктурная $Mg_2Al_2Se_5$. Так как новый политип $Mn_2In_2Se_5$ является высокотемпературной модификацией, было произведено два уточнения кристаллической структуры: с помощью данных «*in situ* эксперимента» высокотемпературной рентгеновской дифракции и для образца, закаленного в воду от температуры 900°C.

Таблица 12 – Основные кристаллографические данные о структуре новых слоистых представителей семейства «225».

Параметр	Значение				
	$Mn_2Ga_2S_5$	$Mn_2Al_2Se_5$	$Mn_2Al_2S_5$	$Mn_2In_2Se_5$	$Mn_2In_2Se_5$
Состав	$Mn_2Ga_2S_5$	$Mn_2Al_2Se_5$	$Mn_2Al_2S_5$	$Mn_2In_2Se_5$	$Mn_2In_2Se_5$
Выполнено в данной работе	Уточнена структура	Уточнена структура нового слоистого соединения	Уточнена структура нового соединения	Уточнена структура нового политипа (закаленный образец)	Уточнена структура нового политипа (« <i>in situ</i> эксперимент»)
Молярная масса (г/моль)	409.6	558.6	324.1	734.3	734.3
Дифрактометр	Bruker D8 Advance				
Схема регистрации	Дебая-Шеррера	Дебая-Шеррера	Брэгга-Брентано	Дебая-Шеррера	Брэгга-Брентано
Детектор	LYNXEYE				
Излучение	Cu $K\alpha_{1,2}$				
Длина волны (Å)	1.5418				
Сингония	Тригональная				
Пространственная группа	$P\bar{3}m1$				
Параметры элементарной ячейки					
<i>a</i> (Å)	3.7161(1)	3.8957(2)	3.71392(9)	4.0222(2)	4.0742(1)
<i>c</i> (Å)	15.2160(7)	15.992(1)	15.1072(4)	16.332(2)	16.4672(5)
<i>V</i> (Å³)	181.97(1)	210.17(2)	180.459(8)	228.83(3)	236.72(1)
<i>Z</i>	1				

Окончание таблицы 12

Параметр	Значение				
	298				1123
Температура (К)	298				1123
ρ_{calc} (г/см ³)	3.74	4.41	2.98	5.33	5.15
μ (см ⁻¹)	48.60	50.50	43.50	83.78	81.0
Диапазон 2θ (°)	5-90	4-90	5-100	5-90	5-80
I_{max} (импульсы)	13104	12368	21798	8656	6472
R_p	0.0298	0.0300	0.0215	0.0387	0.0402
wR_p	0.0394	0.0412	0.0287	0.0521	0.0545
R_{obs}	0.0426	0.0374	0.0449	0.0442	0.0871
wR_{obs}	0.0422	0.0303	0.0517	0.0452	0.0810
R_{all}	0.0514	0.0436	0.0496	0.0576	0.1051
wR_{all}	0.0425	0.0305	0.0520	0.0458	0.0829
GOF	1.33	1.62	1.45	1.54	1.19
Число параметров	28	41	38	36	33
Уравнения связи	6	12	10	6	7
Остаточная электронная плотность (e ⁻ /Å ³)	1.10/-0.95	1.05/-1.14	0.77/-0.63	1.23/-1.65	1.76/-2.35
Примесная фаза	-	MnAl ₂ Se ₄ , Al ₂ Se ₃	MnAl ₂ S ₄	-	-
Содержание примесной фазы (%)	-	13, 7.7	14	-	-

Кристаллические структуры остальных полученных соединений уже были известны в литературе, эти результаты были воспроизведены и не обладают новизной: MnGa₂S₄, MnIn₂S₄, MnGa₂Se₄, MnIn₂Se₄, MnGa₂Te₄, MnIn₂Te₄.

4. Обсуждение результатов

4.1. $Mn_2Ga_2S_5$

4.1.1. Синтез, химическая стабильность и состав

Соединение $Mn_2Ga_2S_5$ может быть получено в однофазном виде при синтезе поликристаллических образцов в широком диапазоне условий: из простых и бинарных прекурсоров, в диапазоне температур 700-1000 °С, с прессованием и без, в тиглях и без. При этом наиболее быстрый синтез протекает при 900°С (двукратный отжиг по 120 часов). В процессе синтеза соединение не реагирует с кварцем в данном интервале температур. Отсутствуют признаки реакции с кислородом или парами воды при комнатной температуре, при этом продукты промежуточной реакции после однократного отжига медленно гидролизуются на воздухе.

С целью подтверждения однородности состава поликристаллического образца, спрессованного в таблетку, использовали детектор обратнорассеянных электронов в режиме химического контраста, а для подтверждения соотношения элементов – РСМА (Приложение А Рисунок А. 1). СЭМ изображение в режиме химического контраста характеризуется равномерной одинаковой интенсивностью сигнала, что подтверждает однородность состава по всей поверхности, а формула полученного соединения $Mn_{2.02(8)}Ga_{1.96(11)}S_{5.00(5)}$ с точностью до погрешностей совпадает с предполагаемым составом (Приложение А Таблица А. 1).

Для проверки химической стабильности использовали порошковую рентгеновскую дифракцию (Рисунок 28). Эксперимент предполагал сравнение двух дифрактограмм, зарегистрированных в идентичных условиях на одном и том же образце сразу после синтеза и после выдерживания на воздухе в течение 7 дней (168 часов). После данной процедуры картина рентгеновской дифракции практически не изменилась: ширина рефлексов осталась прежней, максимальное изменение интенсивности рефлексов составило 10%, что свидетельствует о химической стабильности $Mn_2Ga_2S_5$. Для эксперимента был использован образец, содержащий примесь MnS , наличие которой не повлияло на устойчивость целевого соединения в воздушной среде.

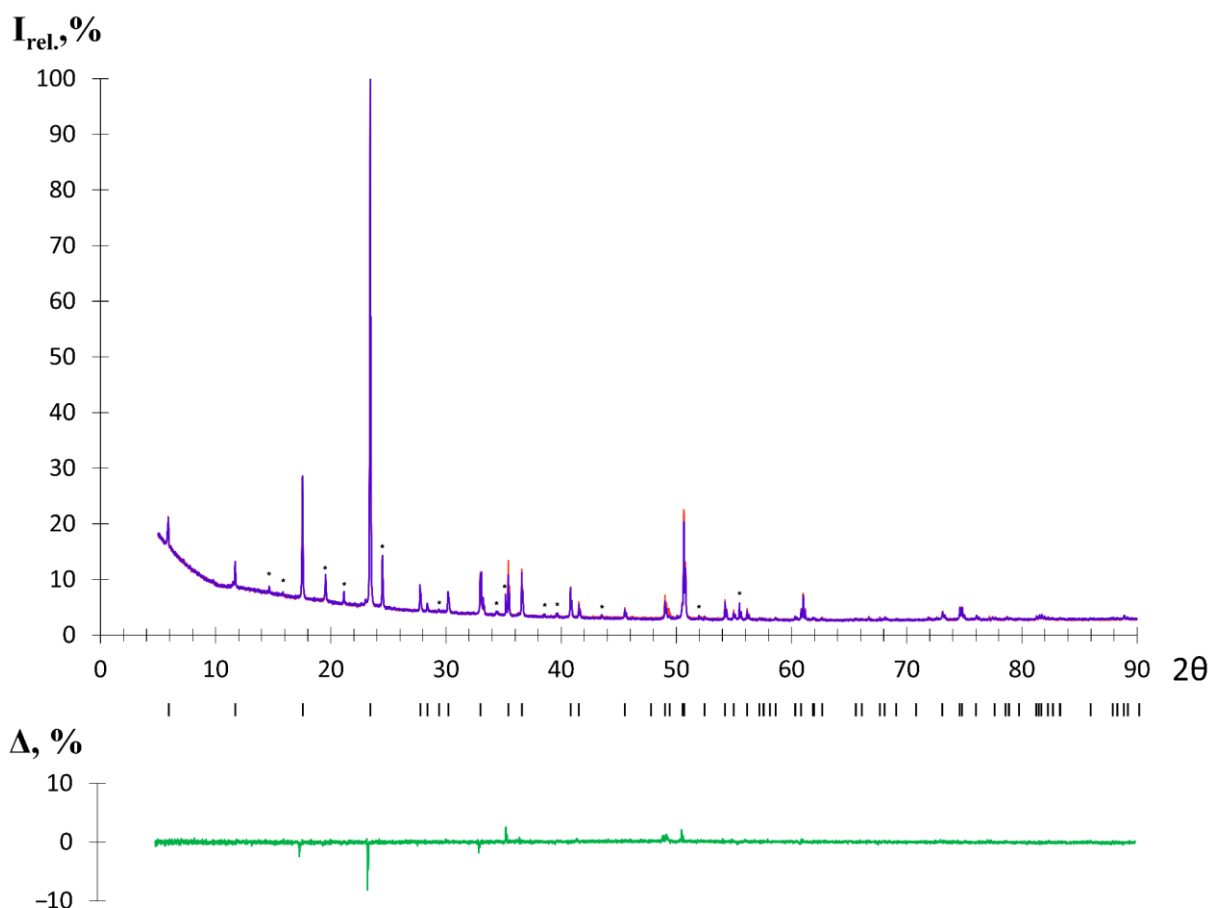


Рисунок 28 – Экспериментальная рентгенограмма образца $Mn_2Ga_2S_5$ до (фиолетовый) и после (оранжевый) выдерживания на воздухе в течение 7 дней. Разностная кривая между двумя массивами экспериментальных данных показана зеленым. Астерисками отмечены пики примеси MnS

Синтез монокристаллов $Mn_2Ga_2S_5$ производился с помощью химического транспорта через газовую фазу. Оптимизация синтеза по получению большого числа кристаллов целевой фазы привела к выбору HgI_2 в качестве транспортного агента, с соотношением массы агента к массе поликристаллического образца 15 мг : 500 мг. Градиент температуры $\Delta T = 100$ К приводил к росту более крупных кристаллов (с диаметром до 5 мм), однако кристаллы наблюдались и при разности температур 50 К. Длительность синтеза наиболее предпочтительна в течение 14 дней, уменьшение времени приводит к формированию слишком тонких кристаллов, а увеличение – к образованию сростков и двойников. Конкурирующим процессом является рост кристаллов гомолога «124» $MnGa_2S_4$ моноклинной сингонии, которые легко отделить механически, поскольку они отличаются, как формой, так и окраской.

На изображениях СЭМ кристаллы $Mn_2Ga_2S_5$ имеют ярко выраженную слоистую морфологию, а картирование РСМА позволяет подтвердить равномерность распределения

элементов по образцу (Рисунок 29). Экспериментальный состав данного кристалла – $Mn_{2.10(2)}Ga_{2.06(3)}S_{5.00(5)}$ (Таблица 13).

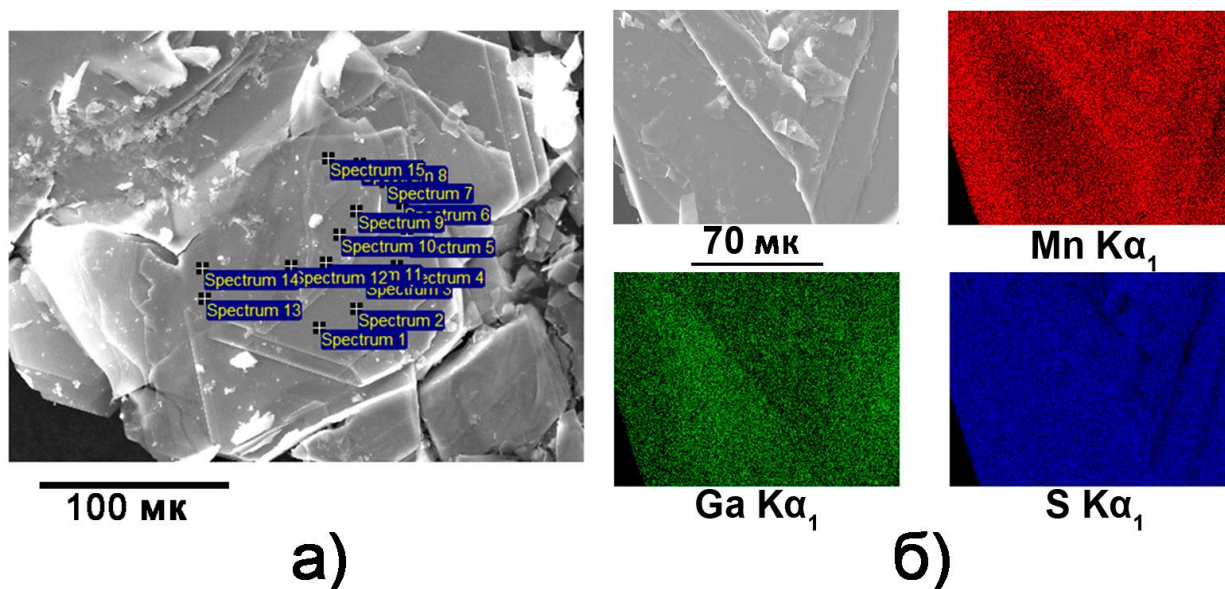


Рисунок 29 – а) Общий вид и морфология кристаллов $Mn_2Ga_2S_5$ по данным растровой электронной микроскопии, б) Картирование элементного состава по поверхности кристаллов методом РСМА

Таблица 13 – Элементный состав кристалла $Mn_2Ga_2S_5$ (ат. %) согласно точечным спектрам РСМА. Нормированный на содержание серы состав: $Mn_{2.10(2)}Ga_{2.06(3)}S_{5.00(5)}$

Точка	S	Mn	Ga
Spectrum 1	54.2	23	22.9
Spectrum 2	54.4	23	22.6
Spectrum 3	54.3	23	22.7
Spectrum 4	54.5	22.9	22.6
Spectrum 5	54.7	22.9	22.4
Spectrum 6	55.2	22.8	22.1
Spectrum 7	53.7	23.3	23
Spectrum 8	54.9	23.1	22
Spectrum 9	54.3	23	22.7
Spectrum 10	56.8	23	22.9
Spectrum 11	54.4	23	22.7
Spectrum 12	54.2	22.9	22.8

Окончание таблицы 13

Точка	S	Mn	Ga
Spectrum 13	54.2	23.1	22.8
Spectrum 14	55.8	22.4	21.8
Spectrum 15	55.6	22.6	21.9
Среднее	54.6	22.9	22.5
Стандартная ошибка	0.6	0.2	0.4

4.1.2. Кристаллическая структура $Mn_2Ga_2S_5$

Согласно результатам порошковой рентгеновской дифракции соединение $Mn_2Ga_2S_5$ было получено в однофазном виде (Рисунок 30). Кристаллическую структуру уточнили методом Ритвельда. В качестве стартовой модели были использованы параметры кристаллической структуры $Mg_2Al_2Se_5$ [152]. Следует отметить, что близким по составу изоструктурным соединением также является $Mg_2Ga_2S_5$ [186]. $Mg_2Al_2Se_5$ кристаллизуется в пространственной группе $P-3m1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 3,88 \text{ \AA}$ и $c = 16,00 \text{ \AA}$. Кристаллическую структуру можно представить как ПШУ атомов Se, в которой слои чередуются в порядке $ABCBCA....$ Между слоями $A-B$ и $C-A$ заполнены октаэдрические пустоты катионами магния, в то время как между слоями $B-C$ и $B-C$ располагаются катионы алюминия в тетраэдрических пустотах. вандерваальсова щель образуется между слоями $C-B$, пустоты между которыми не заняты катионами.

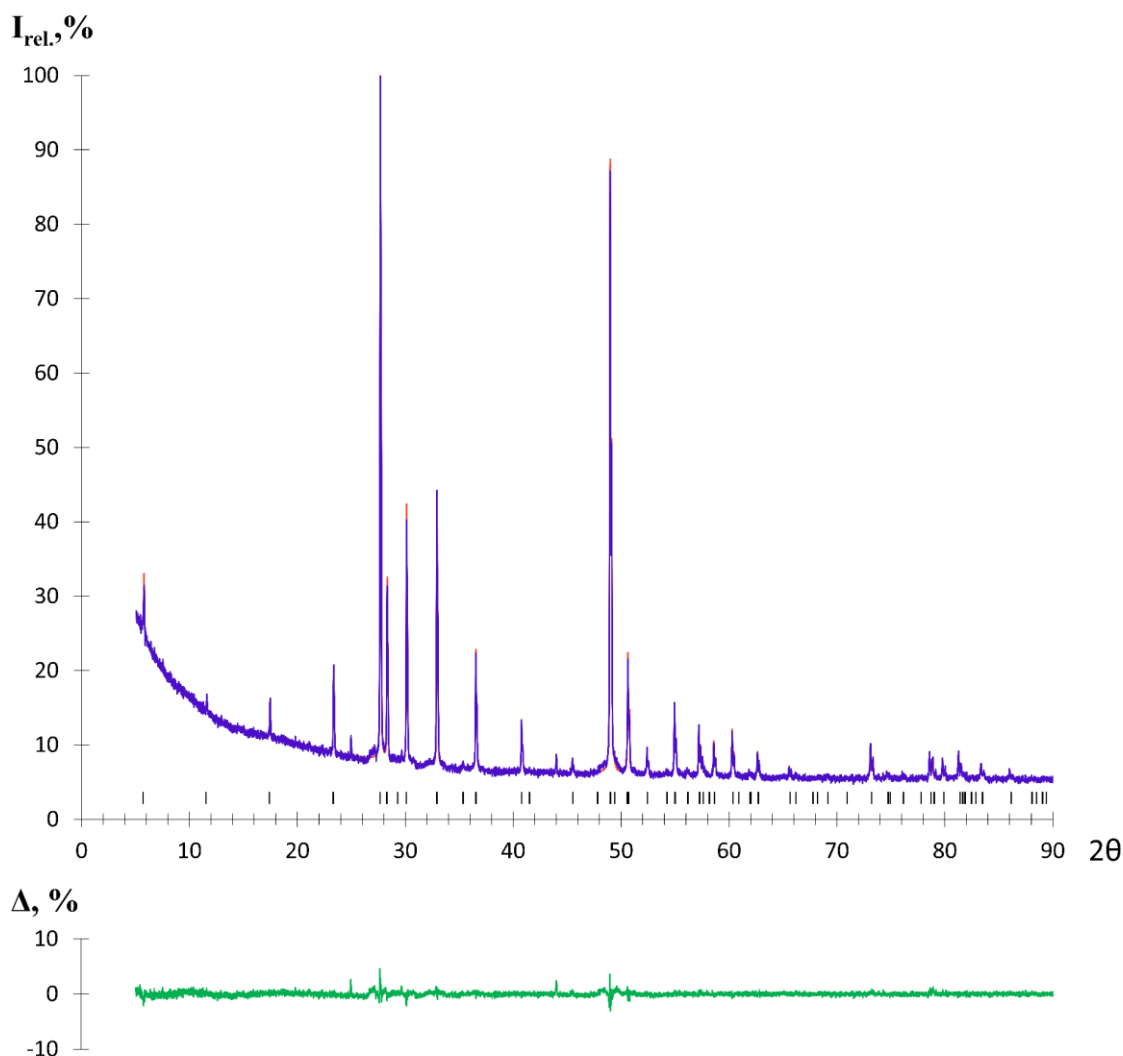


Рисунок 30 – Экспериментальная (фиолетовые точки) и расчетная (оранжевая линия) рентгенограмма $Mn_2Ga_2S_5$. Положение рефлексов показано черными штрихами, а разностная кривая – зеленой линией

Уточнение кристаллической структуры $Mn_2Ga_2S_5$ выполнено в недавней работе [176], однако представленная модель кристаллической структуры не учитывает смешанную заселенность катионных позиций. Уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда однозначно указывает на присутствие как атомов марганца, так и атомов галлия в кристаллографических позициях с октаэдрическим и тетраэдрическим окружением атомов серы, что было установлено в данной работе. Для $Mn_2Ga_2S_5$ заселенность двухзарядного катиона в октаэдрической позиции составляет 80 % согласно уточнению кристаллической структуры, а трехзарядного – 20 %, в то время как в тетраэдрических позициях наблюдается обратная ситуация (Таблица 14). Предполагаемая валентная конфигурация Mn^{2+} с электронной оболочкой $3d^5$ в высокоспиновом состоянии приводит с точки зрения теории кристаллического поля к энергетической эквивалентности при выборе между октаэдрическим и тетраэдрическим

окружением. Поэтому основной вклад в предпочтительное окружение, вероятно, вносит размерный фактор (подробнее описано в главе 4.7).

Таблица 14 – Параметры атомных позиций кристаллической структуры $Mn_2Ga_2S_5$

Позиция	Симметрия	x	y	z	Заселенность	U_{iso} (Å ²)
Mn1	$3m$	1/3	2/3	0.1027(7)	0.80(2)Mn + 0.20(2)Ga	0.0288(17)
Ga1	$3m$	1/3	2/3	0.6674(9)	0.80(2)Ga + 0.20(2)Mn	0.0288(17)
S1	$\bar{3}m$	0	0	0	1	0.025(2)
S2	$3m$	1/3	2/3	0.395(1)	1	0.025(2)
S3	$3m$	1/3	2/3	0.816(1)	1	0.025(2)

Основные полиэдры кристаллической структуры – октаэдры и тетраэдры атомов серы, центрированные атомами марганца и галлия, – являются искаженными. Катионы в тетраэдрическом окружении смещены из центра полиэдра в сторону внутренней части блока, тогда как катионы в октаэдрическом – в сторону внешней части блока (Таблица 15, Рисунок 31).

Таблица 15 – Основные межатомные расстояния в кристаллической структуре $Mn_2Ga_2S_5$

Позиция	Окружение	Длина связи (Å)
Mn1	S1 (x3)	2.654(7)
	S3 (x3)	2.47(1)
Ga1	S2 (x3)	2.343(9)
	S3 (x1)	2.27(2)

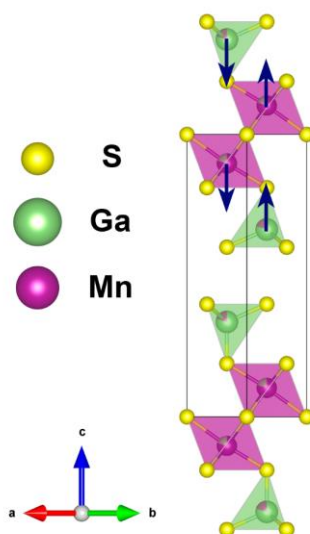


Рисунок 31 – Полиэдрическое представление кристаллической структуры $Mn_2Ga_2S_5$.

Стрелками схематично обозначено смещение катионов из геометрических центров полиэдров. Октаэдры и тетраэдры атомов серы показаны сиреневым и зеленым цветом, соответственно, элементарная ячейка – черными линиями

4.1.3. Магнитные свойства $Mn_2Ga_2S_5$

На графике зависимости магнитной восприимчивости от температуры для монокристаллов $Mn_2Ga_2S_5$ наблюдается антиферромагнито-подобный переход с температурой Нееля $T_N = 12.7$ К, который подавляется при увеличении магнитного поля (Рисунок 32). Это также видно и на графиках зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля при различных температурах: ниже температуры Нееля появляется гистерезис намагниченности с коэрцитивной силой $1020(20)$ Э. Данный эффект вероятно обусловлен сильной фрустрацией магнитных моментов, которая вполне вероятна для 2D-магнитных систем, и может быть связан с образованием неколлинеарного антиферромагнетика.

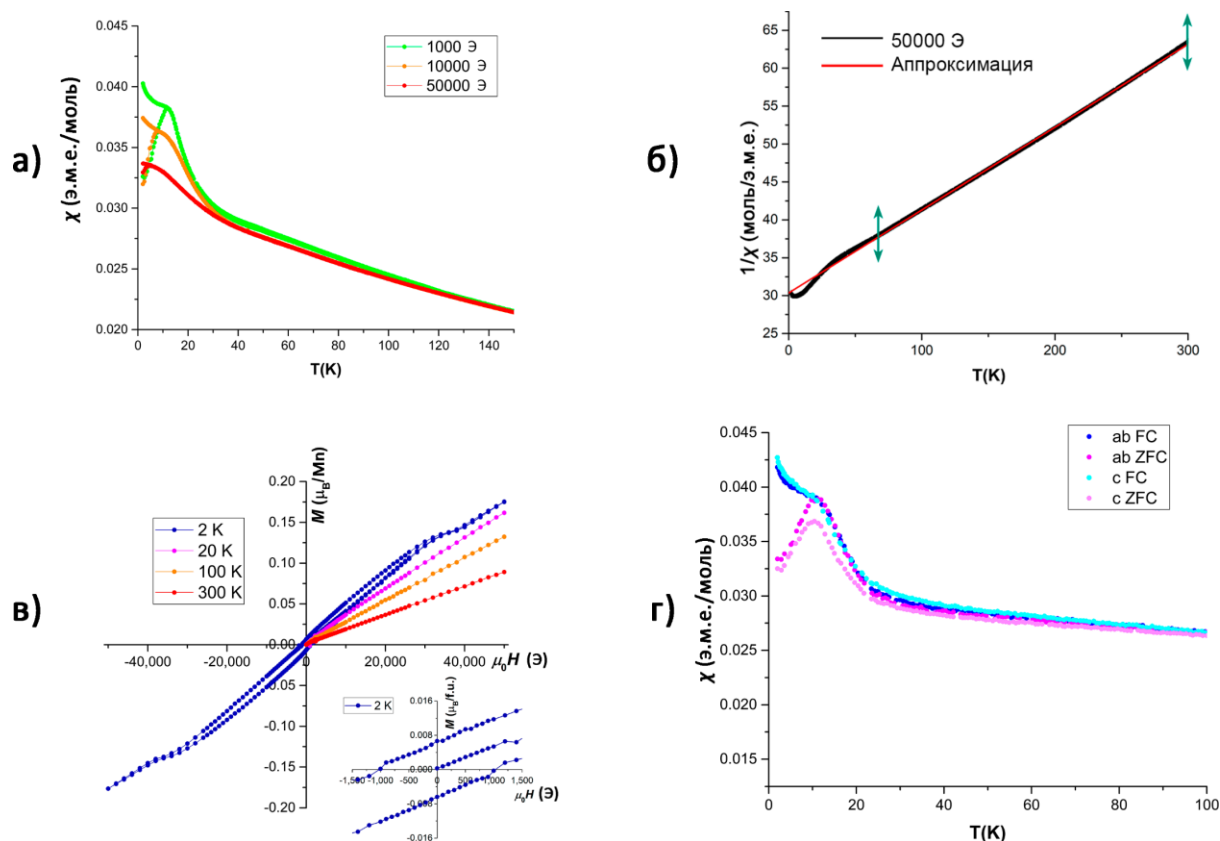


Рисунок 32 – Магнитные свойства $Mn_2Ga_2S_5$. а) Магнитная восприимчивость поликристаллического образца в различных магнитных полях; б) аппроксимация обратной магнитной восприимчивости поликристаллического образца в магнитном поле 5 Тл с помощью модифицированного закона Кюри-Вейса; в) намагниченность монокристалла для случая $H \parallel c$ при различных температурах, на выноске увеличенный фрагмент при 2К; г) магнитная восприимчивость ориентированного монокристалла для $H \parallel ab$ и $H \parallel c$ в магнитном поле 1000 Э

Аппроксимация температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости модифицированным законом Кюри-Вейса в области высоких температур привела к значению температуры Вейса $\theta = -277$ К и эффективному магнитному моменту $= 6.02 \mu_B$ на атом марганца.

Высокое по модулю значение температуры Вейса свидетельствует о достаточно сильном обменном взаимодействии. Кроме того, наблюдаемое большое значение отношения $|\theta|/T_N = 22$ также указывает на высокую степень магнитной фрустрации в системе, что может быть вызвано двумерным характером кристаллической структуры, треугольным расположением ионов Mn^{2+} между гексагональными слоями серы и смешанным заполнением октаэдрических и тетраэдрических позиций, как наблюдалось в экспериментах по порошковой рентгеновской дифракции. Эффективный магнитный момент несколько выше ожидаемого для $Mn^{2+} = 5.92$ μ_B [187]. Несовпадение зависимостей магнитной восприимчивости от температуры при различных ориентациях кристалла (параллельно оси c и перпендикулярно ей) указывает на небольшую магнитную анизотропию кристаллов. Данные отличаются вблизи температуры перехода, однако высокотемпературная область практически идентична.

4.1.4. Эксфолиация

Для получения наноматериалов методом жидкостной эксфолиации в неполярном растворителе был использован поликристаллический образец $Mn_2Ga_2S_5$. На изображениях, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), наблюдаются два вида частиц: плоские фрагменты кристаллитов толщиной в десятки нанометров и наносвертки, образующиеся при сворачивании атомно-тонких пластин (Рисунок 33). На изображениях ПЭМ наблюдали агломераты эксфолиированных частиц, а также частицы с незаконченной поверхностной эксфолиацией (Приложение Е Рисунок Е. 1). При использовании селекторной диафрагмы удалось получить изображения электронной дифракции для выбранной области. С помощью Фурье преобразования и фильтра были вычислены межплоскостные расстояния по радиусам построенных концентрических окружностей, проходящим через дифракционные максимумы. Эти данные совпадают с результатами порошковой рентгеновской дифракции (Таблица 16). Преимущественное расположение кристаллитов перпендикулярно направлению $[001]$ подтверждает сильную анизотропию формы частиц. Морфология частиц преимущественно представлена пластинами, что подтверждает слоистый характер кристаллической структуры. На картинах электронной дифракции наносвертков отчетливо видно расщепление рефлексов 100, которое связано с растяжением/сжатием межплоскостных расстояний при закручивании свертков. Для того чтобы изучить распределение элементов внутри кристаллита использовали картирование элементного состава с помощью РСМА, которое подтвердило однородность состава наносвертков.

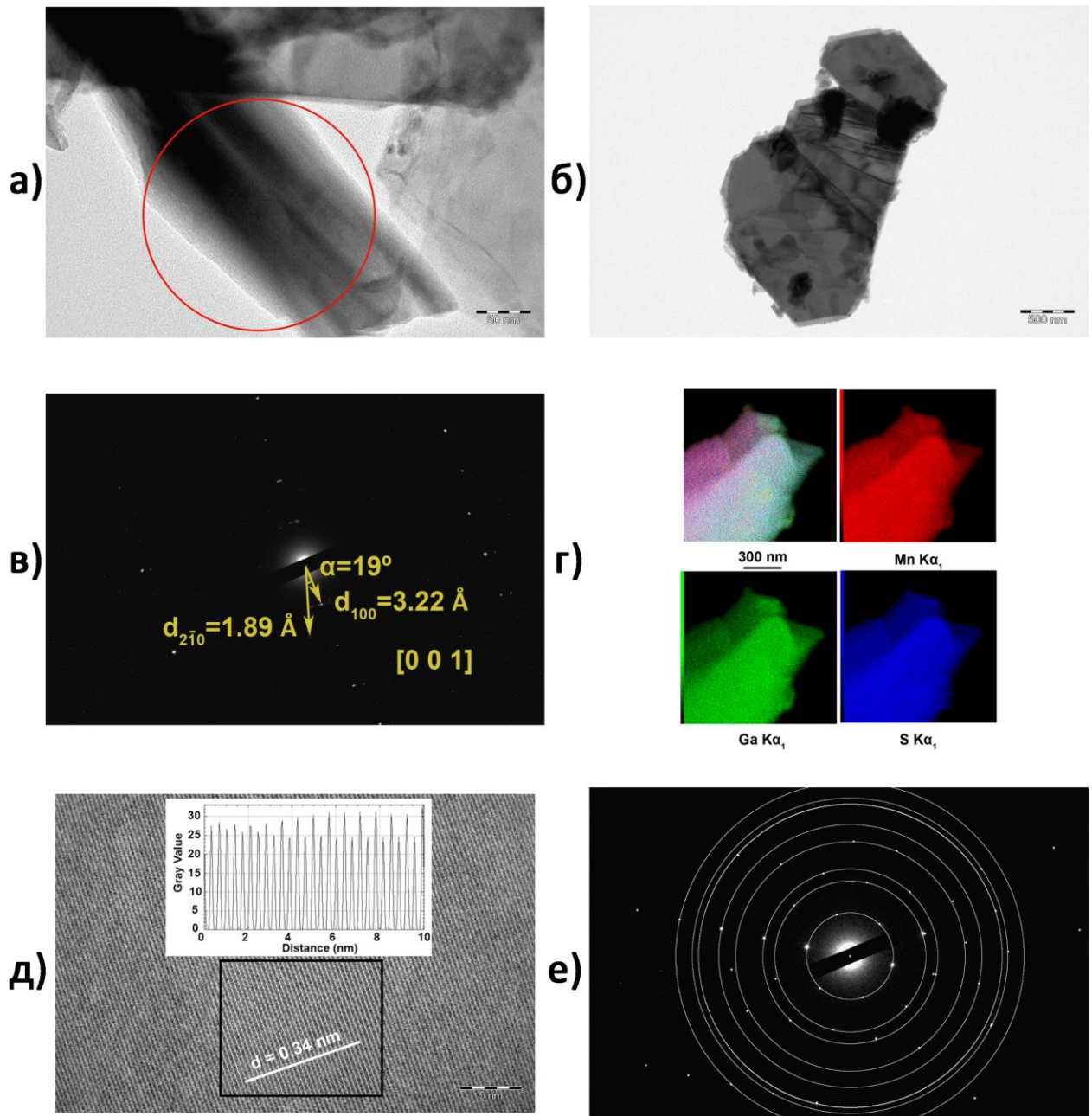


Рисунок 33 – ПЭМ и РСМА наноматериалов $Mn_2Ga_2S_5$: а) ПЭМ изображение наносвертка в светлом поле; б) ПЭМ изображение плоского кристаллита в светлом поле; в) картина дифракции электронов с выделенной области, обозначенной красным кругом на а); г) карты распределения элементов в пределах выбранного кристаллита; д) ПЭМ изображение высокого разрешения зоны (001); на вставке показан профиль интенсивности сигнала, измеренный вдоль белой линии; е) картина дифракции электронов с выбранной области, обозначенной черным прямоугольником на (д), достроенные белые окружности обозначают серию отражений с межплоскостными расстояниями, перечисленными далее (Таблица 16)

Таблица 16 – Сравнение межплоскостных расстояний по данным дифракции электронов в рамках ПЭМ и порошковой рентгеновской дифракции

$d_{\text{электронная дифракция, \AA}}$	$d_{\text{рентгеновская дифракция, * \AA}}$	h	k	l
3.25	3.22	1	0	0
1.87	1.86	2	1	0
1.61	1.61	2	0	0
1.23	1.22	3	1	0
1.07	1.07	3	0	0
0.93	0.93	4	2	0
0.89	0.89	4	1	0
0.82	0.80	4	0	0

*Погрешности определения межплоскостных расстояний по данным порошковой рентгеновской дифракции составляют менее 0.01 Å

Исследование подложек с нанесенными частицами $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ проводили с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Чтобы подтвердить наличие частиц на поверхности, была рассчитана шероховатость поверхности исходной стеклянной подложки (Рисунок 34 а), а также «пустого» фрагмента поверхности площадью $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ после нанесения частиц (голубая рамка, Рисунок 34 б). Среднеквадратичное значение шероховатости для фрагмента размером $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ на исходной подложке составляло 6-8 нм, а для пустой области образца – 8.2 нм, при общей шероховатости подложки с образцом 30.5 нм. Эти данные свидетельствуют о появлении новых объектов на поверхности подложки после нанесения. В микронном масштабе можно наблюдать частицы толщиной менее 100 нм, которые обладают плоской поверхностью, при этом профиль сигнала АСМ является практически постоянным в центре частицы и уменьшается к краям. Колебания зонда АСМ хорошо видны на линейных профилях сигнала (Рисунок 34 в). Наблюдаемый тип искажения сохраняется при изменении скорости сканирования в пределах 0.2-1 строки в секунду и при использовании различной силы давления кантилевера на поверхность. Эти колебания, вероятно, связаны со слабой адгезией частиц к поверхности стекла; таким образом, частицы могут легко деформироваться кантилевером и реагировать на него как на нежесткую поверхность. Линейный профиль сигнала АСМ показывает, что толщина наблюдаемых на изображении частиц не превышает 70 нм (Рисунок 34 г).

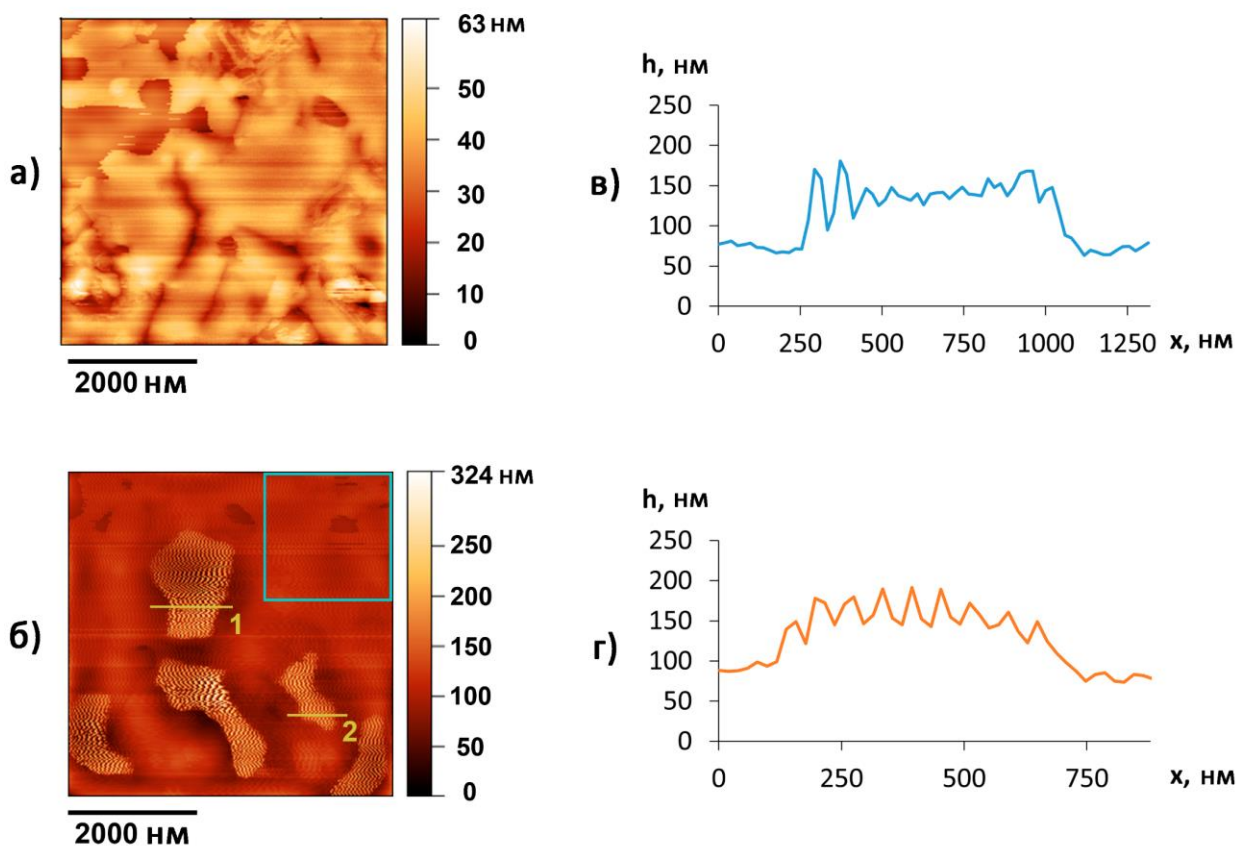


Рисунок 34 – АСМ изображения наноматериалов $Mn_2Ga_2S_5$ на стеклянной подложке: а) исходная подложка, б) подложка с нанесенными частицами. в) и г) Линейные профили сигнала АСМ, зарегистрированные вдоль отрезков 1 и 2, соответственно, обозначенных на б)

4.2. $Mn_2In_2Se_5$

4.2.1. Поиск новой фазы

Многочисленные синтезы поликристаллических образцов $Mn_2In_2Se_5$ приводили к образованию многофазной системы, в составе которой можно выделить R-фазу $Mn_2In_2Se_5$, описанную в литературе [161], иногда $MnSe$ ($Fm-3m$ $a = 5.462(4)$ Å) [188] и вероятно еще одну неизвестную фазу. К неизвестной фазе приписывались примерно 10 наблюдаемых рефлексов с относительной интенсивностью 10-30 %, так как их не удавалось отнести к простым, бинарным или тройным соединениям в системе Mn-In-Se. Данную смесь фаз с примерно одинаковым соотношением интенсивностей рефлексов можно наблюдать по данным порошковой рентгеновской дифракции образцов, полученных с использованием различных условий синтеза. Мы изменяли температуру синтеза в диапазоне от 700 до 1100 °С, прессовали образцы, делали двух- и трехкратные отжиги с промежуточным перетиранием, использовали алундовые тигли внутри ампулы для предотвращения возможного взаимодействия веществ с кварцем,

использовали элементные и бинарные прекурсоры для синтеза – все приводило к одному и тому же результату. Эти данные свидетельствуют о том, что полученные образцы находятся в состоянии, близком к равновесному. Можно сделать вывод, что получению соединения $Mn_2In_2Se_5$ в однофазном виде препятствует либо отклонение состава от стехиометрического, либо существуют дополнительные фазовые переходы или реакции, происходящие при охлаждении. Согласно недавнему исследованию [189], R- $Mn_2In_2Se_5$ плавится с разложением по перитектической реакции при температуре 1193 К. При этом, других фазовых переходов в данной системе авторы не наблюдали.

Для подтверждения стехиометрии элементов и однородности состава в пределах образующихся фаз были использованы точечное определение и картирование элементного состава с помощью РСМА в рамках сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 35).

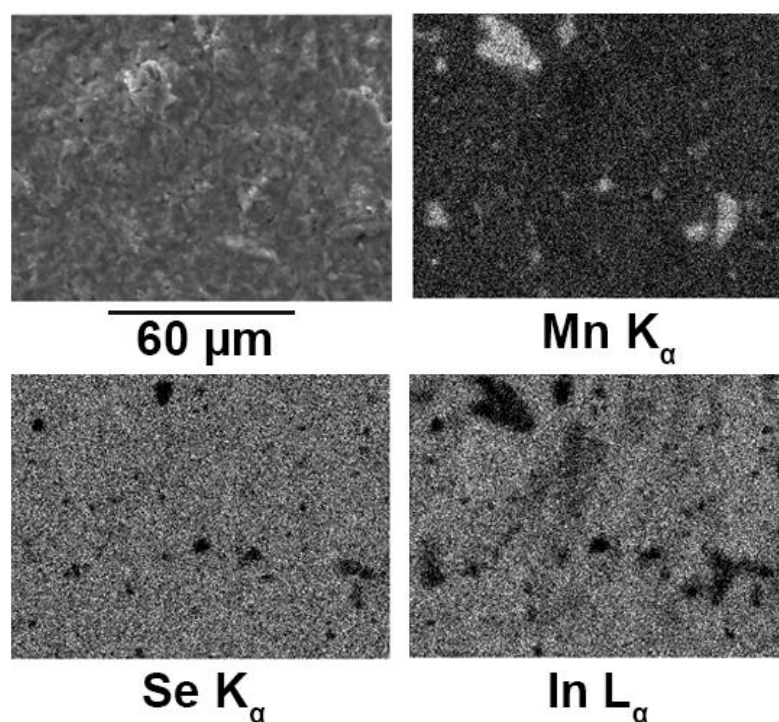


Рисунок 35 – СЭМ изображение поверхности таблетки, спрессованной из поликристаллического образца $Mn_2In_2Se_5$, и карты распределения элементов согласно РСМА

На картах элементного состава по поверхности спрессованного поликристаллического образца можно наблюдать области с повышенным содержанием марганца и пониженным содержанием индия, которые указывают на фазу $MnSe$, при этом, в остальной части образца распределение является равномерным. Состав целевой фазы, определенный количественно, не отличается от стехиометрического в пределах трех стандартных отклонений $Mn_{2.8(4)}In_{2.2(2)}Se_{5.0(2)}$ (Рисунок 36, Таблица 17), что опровергает гипотезу об иной стехиометрии элементов. Следовательно, в данной системе в процессе охлаждения существует фазовый переход, связанный с разложением текущей и образованием новой фазы $Mn_2In_2Se_5$.

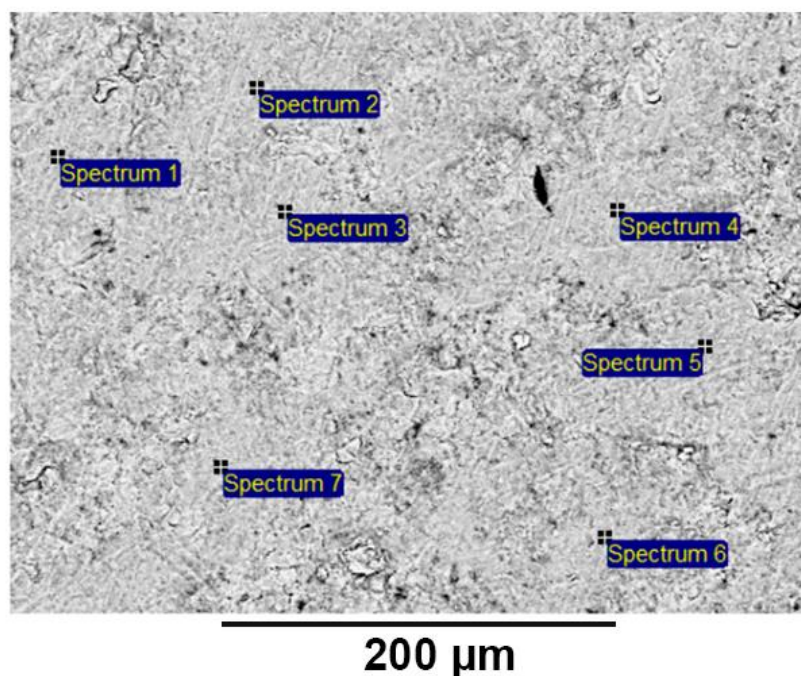


Рисунок 36 – СЭМ изображение поверхности спрессованного поликристаллического образца $Mn_2In_2Se_5$ и точечные спектры РСМА

Таблица 17 – Содержание элементов в мольных долях по данным РСМА

Точечный спектр	Mn	Se	In
Spectrum 1	22.6	53.6	23.8
Spectrum 2	27.4	49.4	23.2
Spectrum 3	26.7	49.4	23.9
Spectrum 4	26.4	50.1	23.5
Spectrum 5	31.0	48.3	20.8
Spectrum 6	26.0	51.6	22.5
Spectrum 7	33.8	46.7	19.4
Среднее	27.7	49.9	22.4
Отклонение	3.7	2.2	1.7

Для поиска фазового перехода образец исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. В эксперименте наблюдался энергетический эффект, который является эндотермическим при нагревании вблизи температуры 722 °С (Рисунок 37). Эффект является слабо выраженным, однако он воспроизводится для различных образцов в режиме нагрева и охлаждения (Приложение В Рисунок В. 1). Следует отметить, что наблюдаемый эффект не может быть связан с полиморфными превращениями примесной фазы MnSe, поскольку в равновесных условиях MnSe демонстрирует только конгруэнтное плавление при 1460 °С[190].

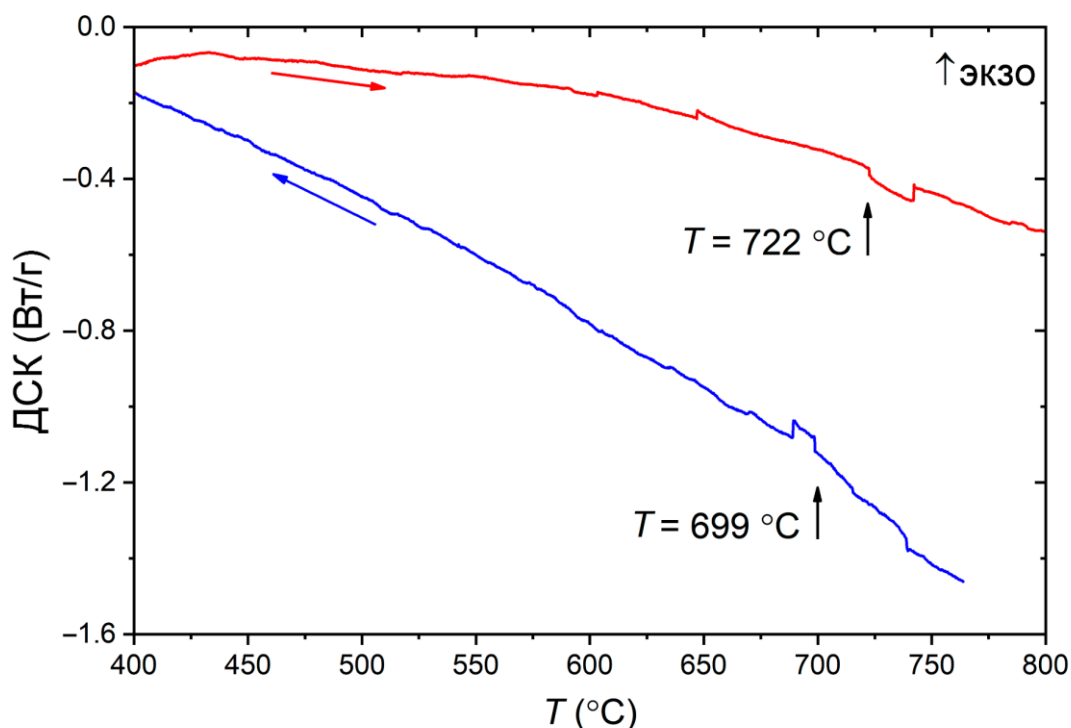


Рисунок 37 – Зависимость отданного/полученного тепла от температуры для поликристаллического образца $Mn_2In_2Se_5$

Обнаруженные фазовые превращения были подробно изучены с помощью порошковой рентгеновской дифракции с нагреванием образца в инертной атмосфере («*in situ* эксперимента») (Рисунок 38). При комнатной температуре все рефлексы, за исключением примеси $MnSe$, описываются фазой $R-Mn_2In_2Se_5$ ($(Mn_{0.5}In_{0.5})_4Se_5$, hR27,166, $R-3m$, $a = 4.016(1) \text{ \AA}$, $c = 48.734(9) \text{ \AA}$), известной в литературе [161]. По мере нагревания можно установить несколько фазовых переходов. В диапазоне температур $200 \text{ }^\circ\text{C} < T < 700 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается постепенное уменьшение интенсивности рефлексов исходной фазы $R-Mn_2In_2Se_5$ и появление двух фаз: $MnSe$ и $MnIn_2Se_4$, последняя из которых является гомологом по отношению к $Mn_2In_2Se_5$. Интенсивности рефлексов $MnSe$ и $MnIn_2Se_4$ увеличиваются при увеличении температуры, и при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ образец практически не содержит $R-Mn_2In_2Se_5$, которая находится в равновесии типа перитектоид. В диапазоне температур $700\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ образец содержит фазы $MnSe$ и $MnIn_2Se_4$, полученные в результате разложения $R-Mn_2In_2Se_5$. При $850 \text{ }^\circ\text{C}$ вид рентгенограммы принципиально меняется, и появляются новые рефлексы, которые не наблюдались при более низких температурах. При этом рефлексы фаз $MnSe$ и $MnIn_2Se_4$ полностью исчезают, а новые рефлексы не описываются известными фазами, что свидетельствует об образовании новой высокотемпературной модификации $Mn_2In_2Se_5$.

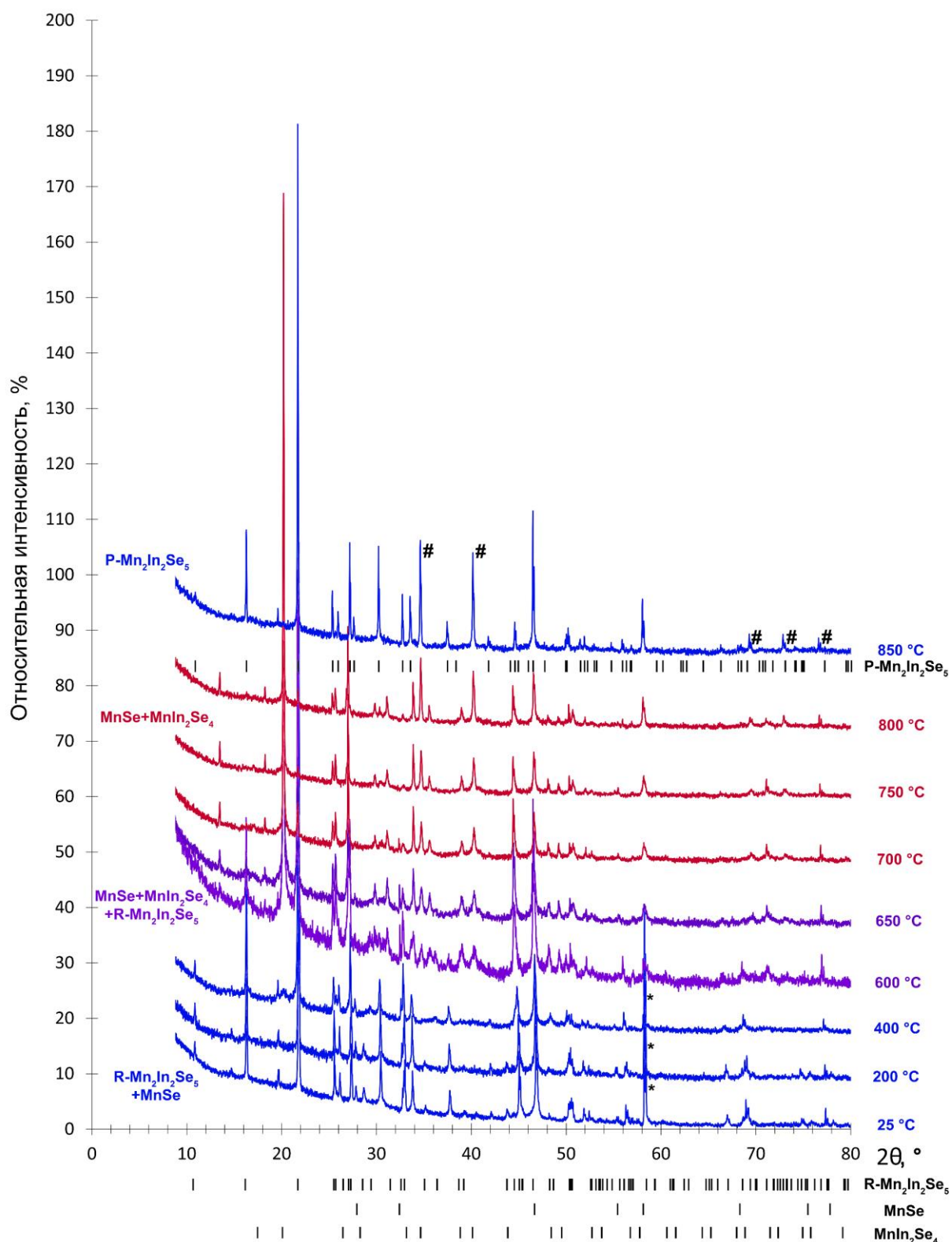


Рисунок 38 – Экспериментальные рентгенограммы образца $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ при нагревании («in situ эксперимент»). Синим цветом обозначена область стабильности фаз «225», красным – фазы «124» и MnSe , фиолетовым – промежуточная область. Штрихами обозначены положения рефлексов наблюдаемых фаз. Символом # обозначены рефлексы новой неизвестной фазы. Астериском показан инструментальный пик

На полученных рентгенограммах также наблюдаются дополнительные рефлексы. Инструментальный пик при $2\theta = 58^\circ$ при температурах ниже 650°C показан с помощью астериска на рисунке 38. При высоких температурах на рентгенограммах можно наблюдать появление нескольких новых рефлексов (например, при $2\theta \approx 35$ и 40°), отмеченных символом # на рисунке 38, интенсивность которых увеличивается по мере продолжения эксперимента. Вероятно, это продукты окисления/гидролиза образца за счет взаимодействия с примесями, содержащимися в инертном газе – аргоне. Для эксперимента по рентгеновской дифракции с нагреванием используется камера, которая постоянно продувается потоком аргона в течение длительного времени при высокой температуре. За время накопления сигнала примеси воды и кислорода могут накапливаться и частично разрушать целевую фазу с образованием побочных продуктов. На поверхности образца после данного эксперимента наблюдалось сильное изменение цвета (с черного на светло-желтый), что подтверждает гипотезу образования окисленной фазы, однако внутренняя часть образца осталась без изменений. Образец после «*in situ* эксперимента» был исследован с помощью РСМА в рамках СЭМ, результаты которого показали отсутствие окисления в объеме, поскольку суммарное содержание кислорода не превышало 4 ат. % (Рисунок 39).

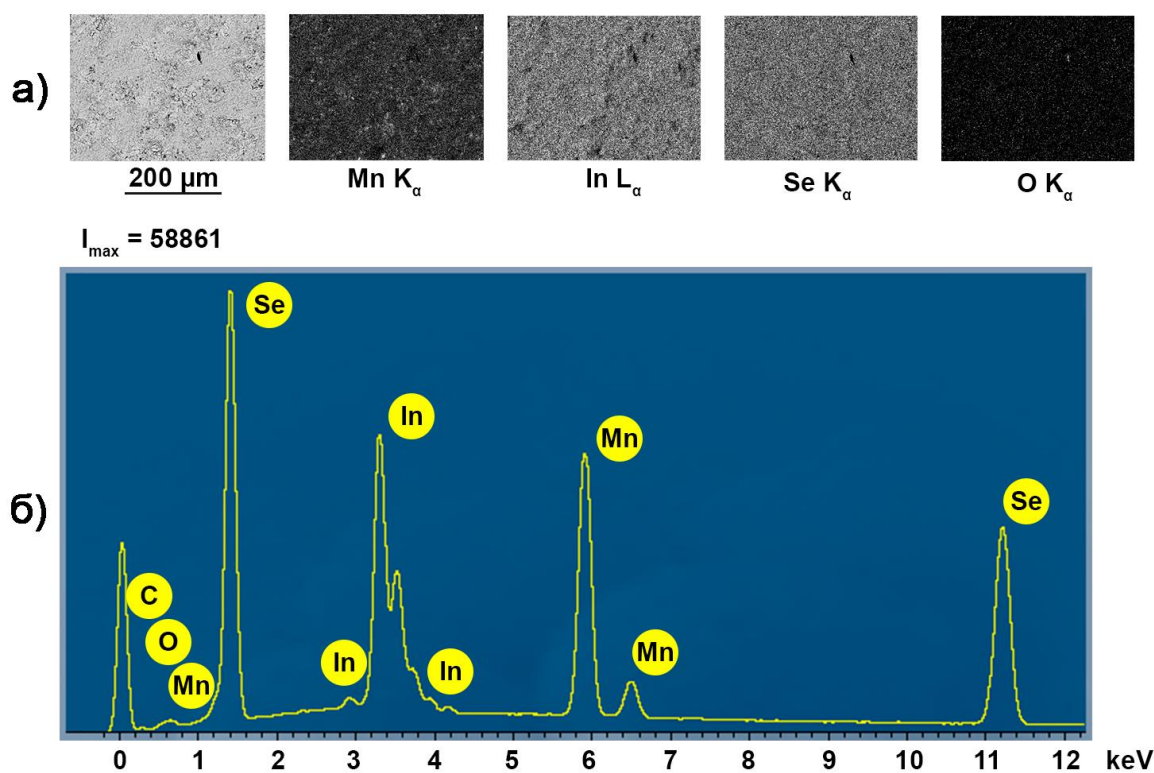


Рисунок 39 – а) СЭМ изображение поверхности спрессованного образца $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ после эксперимента по порошковой рентгеновской дифракции с нагреванием (*in situ* эксперимент) и карты распределения элементов согласно РСМА. б) Суммарный спектр характеристического рентгеновского излучения

Для исключения возможных неточностей, связанных с побочными химическими реакциями в «*in situ* эксперименте», новая модификация $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ была получена с помощью стандартного ампульного синтеза, но с закалкой образца в запаянной кварцевой ампуле с высокой температуры в воду. Попытки закалки от температур 600-800 °C не приводили к изменению фазового состава, а для температуры 900 °C нам удалось получить фазу с тем же набором дифракционных рефлексов, которые наблюдались на рентгенограмме образца при 850 °C. Новая модификация воспроизводимо переходит в смесь R- $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ и MnSe при повторном отжиге, а при длительном выдерживании при 200 °C и 300 °C продолжает распадаться на MnSe и MnIn_2Se_4 , что подтверждает наличие перитектоидной реакции или метастабильную природу R- $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$. Тем не менее, полное разложение R- $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ не происходит, вероятно, по кинетическим причинам.

С целью подтверждения однородности состава для закаленного поликристаллического образца, спрессованного в таблетку, также производили исследование на электронном микроскопе. Использовали детектор обратнорассеянных электронов в режиме химического контраста, для подтверждения соотношения элементов – РСМА (Приложение А Рисунок А. 2). Изображение в режиме химического контраста показывает равномерное распределение интенсивности сигнала, что подтверждает однородность состава по всей поверхности, а формула полученного соединения $\text{Mn}_{1.88(3)}\text{In}_{1.98(12)}\text{Se}_{5.00(14)}$ с точностью до погрешностей совпадает с предполагаемым составом (Приложение А Таблица А. 2).

4.2.2. Окисление новой фазы

Для исследования химической стабильности новой фазы использовали окислительную термогравиметрию (Рисунок 40).

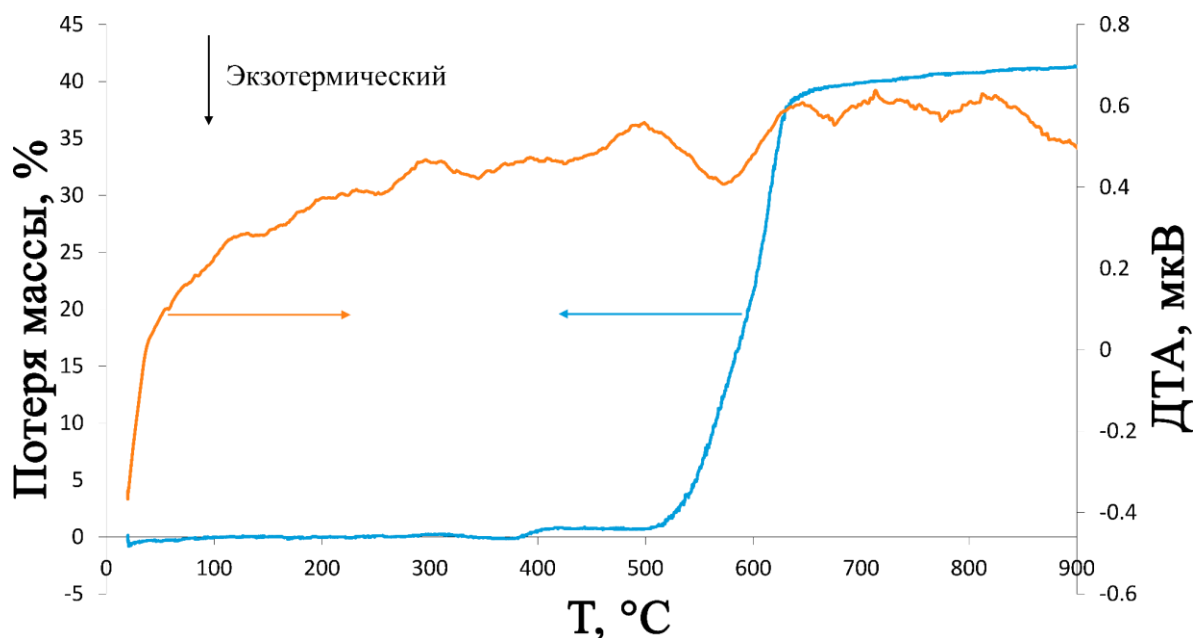
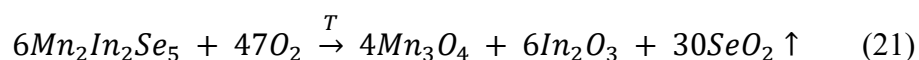


Рисунок 40 – Совмещенный термический анализ образца $Mn_2In_2Se_5$ на воздухе

Для анализа процессов окисления использовали термогравиметрию на воздухе. На полученной термограмме видна одностадийная потеря массы начиная с 500 $^{\circ}C$ до 600 $^{\circ}C$, которая сопровождается небольшим тепловым эффектом. При этом также наблюдается небольшое повышенное плато с 400 до 500 $^{\circ}C$, которое может быть связано с процессами частичного окисления и образованием фазы, которая наблюдалась ранее на рентгенограммах образца при нагревании («*in situ* эксперимент»). Теоретическая потеря массы (41.4%) хорошо коррелирует с экспериментальными данными для уравнения окисления:



Для анализа продуктов реакции также использовали порошковую рентгеновскую дифракцию (Рисунок 41). Рентгенофазовый анализ однозначно указывает на наличие двух фаз: Mn_3O_4 и In_2O_3 , что также подтверждает предложенную модель окисления.

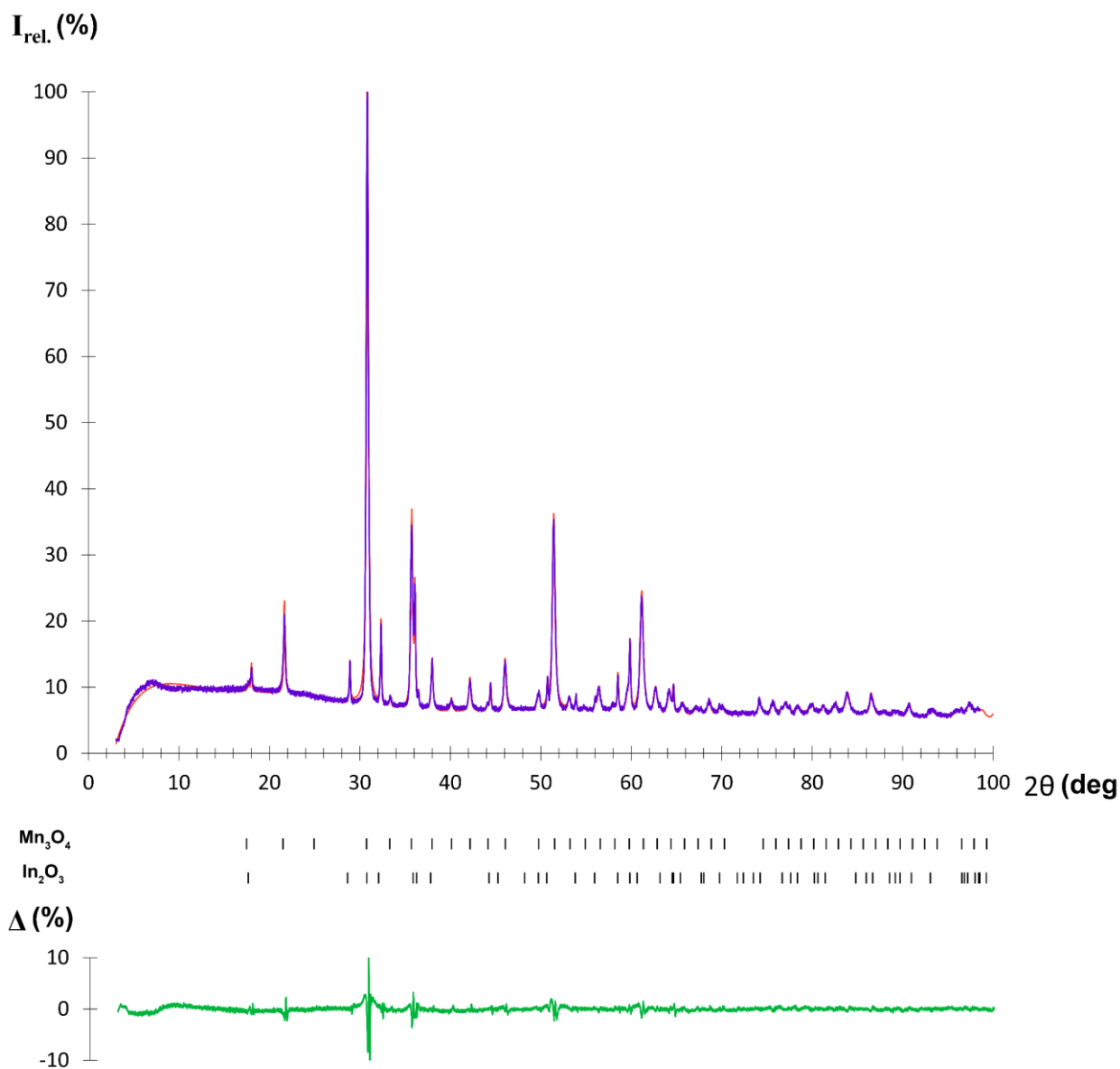


Рисунок 41 – Рентгенофазовый анализ продуктов окисления $Mn_2In_2Se_5$ после термического анализа на воздухе. Экспериментальная рентгенограмма показана фиолетовыми точками, расчетная – оранжевой линией, положение рефлексов – черными штрихами, разностная – зеленой линией

4.2.3. Уточнение кристаллической структуры новой модификации $Mn_2In_2Se_5$

Уточнение кристаллической структуры новой модификации $Mn_2In_2Se_5$ производили как по данным высокотемпературной рентгеновской дифракции, так и для эксперимента при комнатной температуре для закаленного образца.

Сначала выполняли поиск новой элементарной ячейки с помощью алгоритма VISSER в WinXPow. Все рефлекссы (за исключением одного с относительной интенсивностью 3,1%) индицируются в примитивной тригональной элементарной ячейке с параметрами

$a = 4.02535(5) \text{ \AA}$, $c = 16.3503(3) \text{ \AA}$ (Таблица 18). Среднее значение отклонения положения рефлексов составило 0.012° (2θ), максимальное – 0.036° , при средней ширине на полувысоте 0.15° . Критерий $F(30) = 55.3$, коэффициент автокорреляции первого порядка для критерия Дарбина-Уотсона $\rho_1 = 1.048$. Для обработки была выбрана примитивная тригональная элементарная ячейка в гексагональной установке. Дальнейшее уточнение кристаллической структуры выполняли в программе Jana 2006 с использованием структурных параметров $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$ [152] в качестве стартовой модели, поскольку $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$ обладает похожими параметрами элементарной ячейки и составом.

Таблица 18 – Результаты индцирования рефлексов новой модификации $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ по данным порошковой рентгеновской дифракции закаленного образца при комнатной температуре

№	2θ ($^\circ$)	h	k	l	$\Delta 2\theta$	Интенсивность (%)
1	5.399	0	0	1	-0.0118	1.6
2	16.271	0	0	3	-0.0108	7.9
3	21.762	0	0	4	-0.0046	27.8
4	25.575	1	0	0	0.0159	46.8
5	26.143	1	0	1	-0.0014	31.6
6	27.29	0	0	5	-0.0128	3.8
7	27.842	1	0	2	0.0099	16.3
8	28.696	-	-	-	-	3.1
9	30.449	1	0	3	-0.0045	44.6
10	32.893	0	0	6	-0.0105	3.5
11	33.796	1	0	4	-0.0185	30.8
12	37.732	1	0	5	-0.0132	19.2
13	42.145	1	0	6	0.0238	1.5
14	45.068	1	1	0	0.0131	100
15	46.844	1	0	7	-0.0154	38.5
16	48.238	1	1	3	0.0225	4.9
17	50.588	1	1	4	0.0178	19.3
18	51.897	1	0	8	-0.0085	4.4
19	52.525	2	0	0	0.0114	6.6
20	52.853	2	0	1	0.0181	5.4
21	53.49	1	1	5	0.0049	2.7
22	53.791	2	0	2	0.0008	2.9

Окончание таблицы 18

№	2 θ (°)	h	k	l	$\Delta 2\theta$	Интенсивность (%)
23	55.361	2	0	3	0.0046	9.4
24	56.322	0	0	10	-0.0092	1.4
25	56.896	1	1	6	-0.0097	4
26	57.489	2	0	4	-0.0125	7
27	60.181	2	0	5	-0.006	4.4
28	67.036	2	0	7	0.0044	11.8
29	68.754	1	0	11	0.0362	2.7
30	69.81	1	1	9	0.0217	1.8
31	71.646	2	1	0	0.007	3.6
32	71.911	2	1	1	0.0035	3.3
33	72.713	2	1	2	0.0013	1.3
34	74.037	2	1	3	-0.0072	5.2
35	74.864	1	1	10	-0.0172	3.3
36	75.888	2	1	4	-0.0063	4.3
37	78.242	2	1	5	-0.0103	2.7
38	83.14	3	0	0	-0.0085	8.8
39	84.418	2	1	7	-0.0354	8.1

Описать примесные рефлексы частично окисленной фазы, которые отмечены символом # на рисунке 38, известными соединениями не удалось, однако были установлены параметры элементарной ячейки. Все рефлексы примеси могут быть проиндексированы в примитивной гексагональной или тригональной сингонии, при этом были получены следующие значения параметров ячейки: $a = 9.0035(6) \text{ \AA}$, $c = 6.9702(8) \text{ \AA}$ (Таблица 19). Среднее значение отклонения положения рефлексов составило 0.007° (2θ), максимальное – 0.013° , при средней ширине на полувысоте 0.12° . Критерий $F(7) = 15.7$, коэффициент автокорреляции первого порядка для критерия Дарбина-Уотсона $\rho_1 = 1.646$. При уточнении кристаллической структуры новой модификации $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ по данным порошковой рентгеновской дифракции с нагреванием («*in situ* эксперимент») при 850°C примесную фазу учитывали с помощью метода Ле Бэйла, используя полученные параметры элементарной ячейки.

Таблица 19 – Результат индирования рефлексов примеси по данным порошковой рентгеновской дифракции с нагреванием («in situ эксперимент») при 850 °С

№	2θ (°)	h	k	l	Δ2θ	Интенсивность (%)
1	34.673	2	0	2	-0.01	24.7
2	40.217	2	1	2	-0.0029	23.7
3	50.269	2	1	3	0.0133	3.2
4	58.098	3	2	2	0.0095	11.4
5	69.36	4	2	2	-0.0057	3.8
6	72.924	5	1	2	0.0015	3.3
7	76.667	3	2	4	-0.0057	1.4

В качестве начальной модели для уточнения кристаллической структуры новой слоистой модификации P-Mn₂In₂Se₅ выбрали расположение атомов в структуре Mg₂Al₂Se₅ с заменой Mg на Mn и Al на In. Расчетные рентгенограммы представлены на рисунке 42.

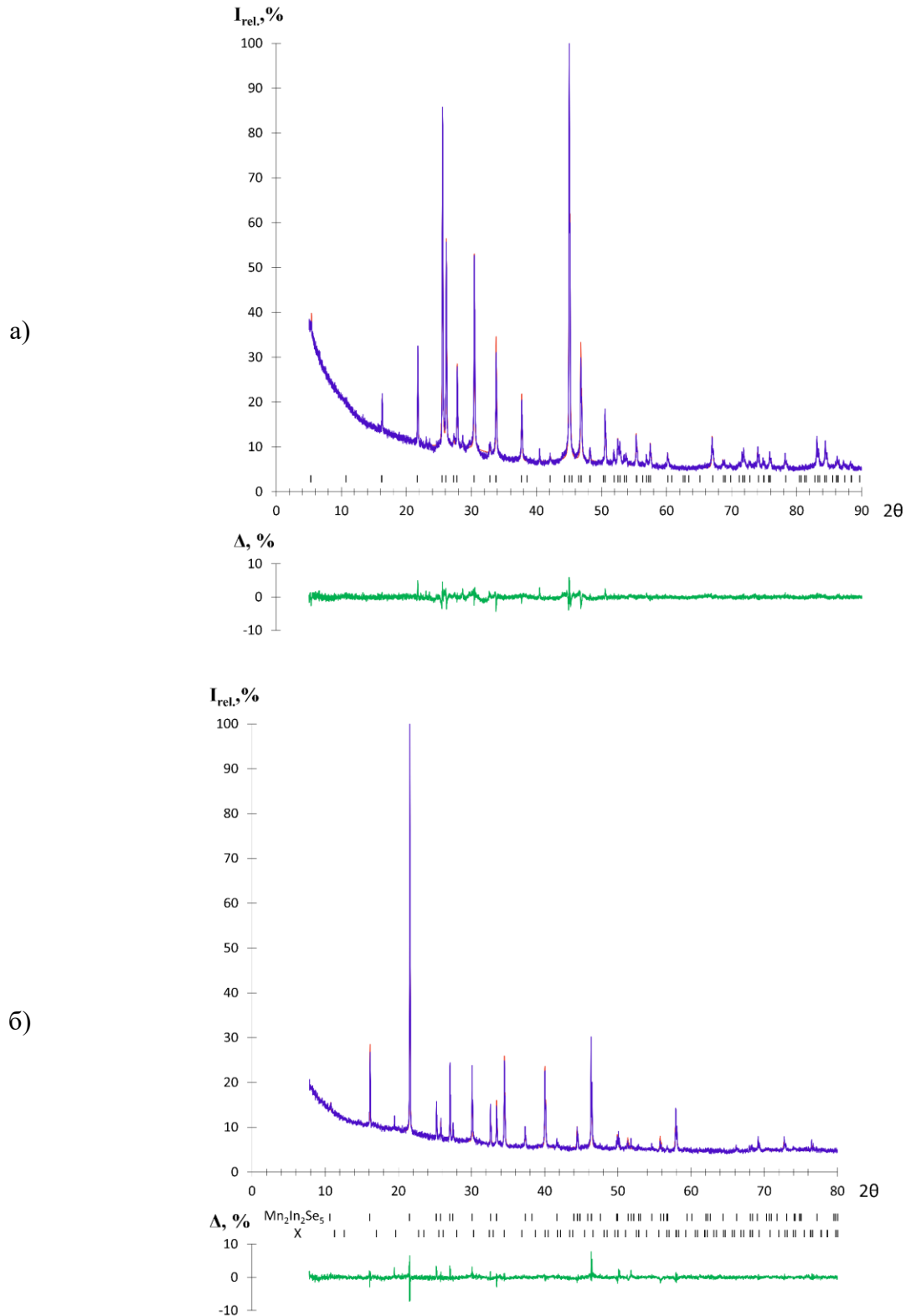


Рисунок 42 – Уточнение кристаллической структуры новой слоистой модификации $P-Mn_2In_2Se_5$ а) при комнатной температуре для закаленного образца и б) при $850^\circ C$ («in situ эксперимент»). Экспериментальная рентгенограмма показана фиолетовыми точками, расчетная – оранжевой линией, положение рефлексов – черными штрихами, разностная – зеленой линией

Следует отметить, что относительные интенсивности рефлексов на рентгенограмме, полученной в ходе эксперимента с нагреванием («*in situ* эксперимент»), несколько отличаются от интенсивностей рефлексов на рентгенограмме закаленного образца. Для измерений при повышенной температуре используется специальный держатель, расположенный внутри тепловой приставки, который обладает значительным коэффициентом поглощения, кроме того, невозможно использовать вращение образца для улучшения статистики, что проявляется в виде различной текстуры у двух образцов. При уточнении кристаллической структуры учитывали преимущественную ориентацию кристаллитов вдоль направления [001].

Новая модификация является слоистой (Рисунок 43). Структуру можно описать блоками, на границе которых располагаются атомы Se. Между блоками образуется вандерваальсова щель. Сам блок можно представить как ПШУ анионов, в которой слои располагаются по мотиву $A_{Mn}B_{In}CB_{In}C_{Mn}A...$ (идеализированная структура без смешанных заселенностей) с двуслойными ПШУ катионов Mn и In $CBC...$ и $BCB...$, соответственно. При этом кристаллическая структура R-модификации строится схожим образом, но с более сложным расположением слоев: $A_{Mn}B_{In}AC_{In}B_{Mn}C_{Mn}A_{In}CB_{In}A_{Mn}B_{Mn}C_{In}BA_{In}C_{Mn}A...$ с трехслойной ПШУ $CABC...$ для Mn и смешанной ПШУ $BBAACCB...$ для In.

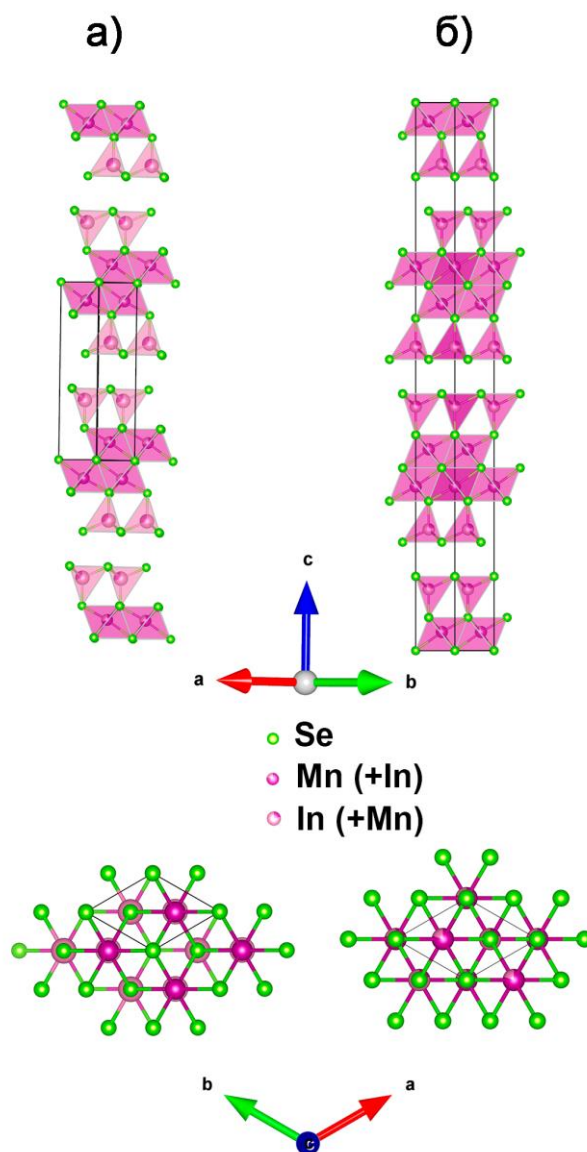


Рисунок 43 – Полиэдрическое представление кристаллической структуры а) P- и б) R-модификаций $Mn_2In_2Se_5$. Элементарная ячейка показана черными линиями

Сравнение результатов уточнения структуры новой модификации P- $Mn_2In_2Se_5$ по данным двух экспериментов приведены совместно с литературными данными для R- $Mn_2In_2Se_5$ (Таблица 20). Как видно из уточнения смешанных заселенностей катионных позиций при комнатной температуре, марганец преимущественно находится в октаэдрическом окружении, а индий – в тетраэдрическом. При температуре 850 °C невозможно достоверно уточнить распределение катионов по различным позициям ввиду высоких значений параметров теплового смещения, однако качественно сохраняется та же закономерность.

Таблица 20 – Параметры атомных позиций кристаллической структуры $Mn_2In_2Se_5$ по данным а) высокотемпературного «*in situ* эксперимента», б) для закаленного образца, в) литературы для *R*-фазы[161]

а)	P-$Mn_2In_2Se_5$ (высокотемпературный эксперимент)					
Позиция	Симметрия	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Заселенность	$U_{iso} (\text{Å}^2)$
Mn1	$3m$	1/3	2/3	0.1081(5)	0.68(1)Mn + 0.32(1)In	0.103(2)
In1	$3m$	1/3	2/3	0.6646(6)	0.68(1)In + 0.32(1)Mn	0.103 (2)
Se1	$\bar{3}m$	0	0	0	1	0.050(4)
Se2	$3m$	1/3	2/3	0.4040(9)	1	0.050(4)
Se3	$3m$	1/3	2/3	0.8162(7)	1	0.050(4)
б)	P-$Mn_2In_2Se_5$ (закаленный образец)					
Позиция	Симметрия	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Заселенность	$U_{iso} (\text{Å}^2)$
Mn1	$3m$	1/3	2/3	0.099(2)	0.76(1)Mn + 0.24(1)In	0.047(5)
In1	$3m$	1/3	2/3	0.663(1)	0.76(1)In + 0.24(1)Mn	0.047(5)
Se1	$\bar{3}m$	0	0	0	1	0.041(4)
Se2	$3m$	1/3	2/3	0.402(1)	1	0.041(4)
Se3	$3m$	1/3	2/3	0.820(1)	1	0.041(4)
в)	R-$Mn_2In_2Se_5$ (литературные данные)					
Позиция	Симметрия	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Заселенность	$U_{iso} (\text{Å}^2)$
Mn1	$3m$	0	0	0.70070(2)	0.8Mn + 0.2In	0.0181(1)
In1	$3m$	0	0	0.55470(1)	0.8In + 0.2Mn	0.0159(1)
Se1	$\bar{3}m$	0	0	0	1	0.0132(1)
Se2	$3m$	0	0	0.63537(2)	1	0.0158(1)
Se3	$3m$	0	0	0.89368(2)	1	0.0149(1)

По значениям расстояний между атомами Mn-Se и In-Se для двух экспериментов и референса можно сделать вывод об однотипности локального окружения атомов в полиморфных модификациях $Mn_2In_2Se_5$ (Таблица 21). Среди особенностей можно выделить расположение катиона в тетраэдрическом окружении: при комнатной температуре в *P*-модификации катион находится практически в центре полиэдра, в то время как в *R*-модификации наблюдается небольшое различие длин связей. При нагревании связь In-Se вдоль направления [001] увеличивается, а три остальные – уменьшаются, что свидетельствует о том, что центральный атом смещается ближе к краю блока, при этом средняя длина связи остается практически неизменной.

Октаэдрическая пустота расширяется при нагревании, однако происходит это неравномерно: длина связи между марганцем и селенид-ионами между слоями октаэдров практически не изменяется, а между октаэдрами и тетраэдрами – увеличивается.

Таблица 21 – Длины связей в кристаллической структуре $Mn_2In_2Se_5$ по данным а) высокотемпературного «*in situ* эксперимента», б) для закаленного образца, в) литературы для R-фазы[161]

а) P- $Mn_2In_2Se_5$ (высокотемпературный эксперимент)		
Позиция	Окружение	Длина связи (Å)
Mn1	Se1 (x3)	2.950(5)
	Se3 (x3)	2.662(7)
In1	Se2 (x3)	2.610(7)
	Se3 (x1)	2.50(2)
б) P- $Mn_2In_2Se_5$ (закаленный образец)		
Позиция	Окружение	Длина связи (Å)
Mn1	Se1 (x3)	2.83(2)
	Se3 (x3)	2.67(2)
In1	Se2 (x3)	2.55(1)
	Se3 (x1)	2.57(3)
в) R- $Mn_2In_2Se_5$ (литературные данные)		
Позиция	Окружение	Длина связи (Å)
Mn1	Se1 (x3)	2.8508(7)
	Se3 (x3)	2.6496(8)
In1	Se2 (x3)	2.5840(6)
	Se3 (x1)	2.516(1)

4.2.4. Магнитные свойства двух модификаций $Mn_2In_2Se_5$

Измерения магнитных свойств были выполнены для поликристаллических образцов, включая однофазный образец P- $Mn_2In_2Se_5$ и образец R- $Mn_2In_2Se_5$, содержащий примесь MnSe. По данным зависимости магнитной восприимчивости от температуры можно сделать вывод о наличии перехода антиферромагнитного типа при температуре 6.3 К, который подавляется внешним полем (Рисунок 44). Наличие магнитного фазового перехода подтверждается данными полевых зависимостей намагниченности, поскольку выше температуры перехода намагниченность прямо пропорциональна приложенному магнитному полю, что характерно для

парамагнитного поведения, а при 2 К наблюдается небольшой гистерезис намагниченности для каждой из модификаций. Величина коэрцитивной силы составляет 420(10) Э при 2 К для $P\text{-Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$.

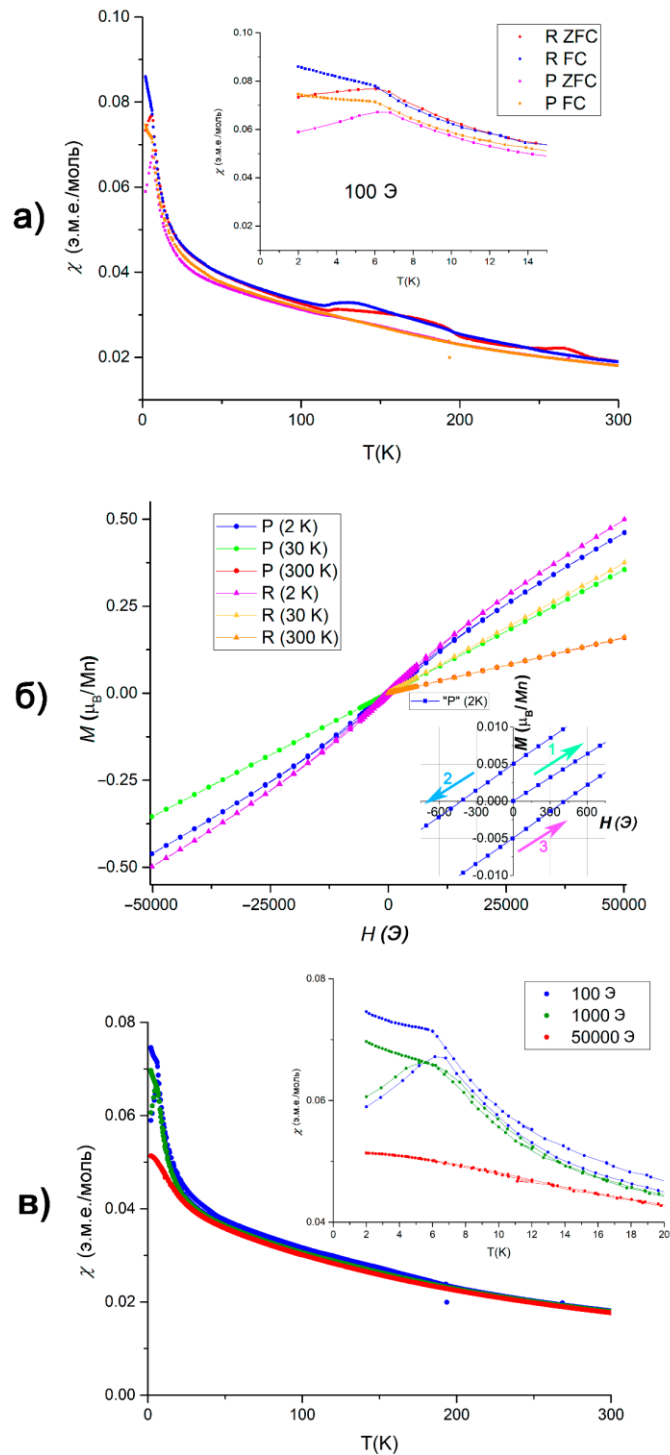


Рисунок 44 – Зависимость а) магнитной восприимчивости от температуры при приложенном поле 100 Э, б) намагниченности от величины приложенного магнитного поля для R - и P -модификаций $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$, на выноске увеличенный фрагмент P -модификации при 2К, в) магнитной восприимчивости от температуры для $P\text{-Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ при внешних полях 100, 1000 и 50000 Э

Магнитная восприимчивость R-фазы имеет сложный вид и содержит двойной переход при температуре 100-300 К, который крайне характерен для MnSe [191]. MnSe образуется в качестве примеси в ходе распада основной фазы $Mn_2In_2Se_5$ при охлаждении и наблюдается с помощью рентгенофазового анализа, как было указано ранее. В остальном, и температурные и полевые зависимости с точностью до влияния примеси MnSe совпадают для двух полиморфных модификаций $Mn_2In_2Se_5$.

Аппроксимация обратной магнитной восприимчивости в магнитном поле 5 Тл законом Кюри-Вейса в области высоких температур 125-300 К приводит к значениям температуры Вейса $\theta = -178\text{K}$, с параметром фрустрации $|\theta|/T_N = 28$, которое указывает на сильное обменное взаимодействие антиферромагнитного типа между парамагнитными центрами (Рисунок 45); эти данные хорошо согласуются с магнитными измерениями, проведенными в другой работе [175]. Эффективный магнитный момент на атом марганца $\mu_{eff} = 5.82 \mu_B$ оказывается несколько меньше ожидаемого для Mn^{2+} , который составляет $5.92 \mu_B$, что может быть связано с погрешностью аппроксимации или вкладом обменного взаимодействия катионов Mn^{+2} .

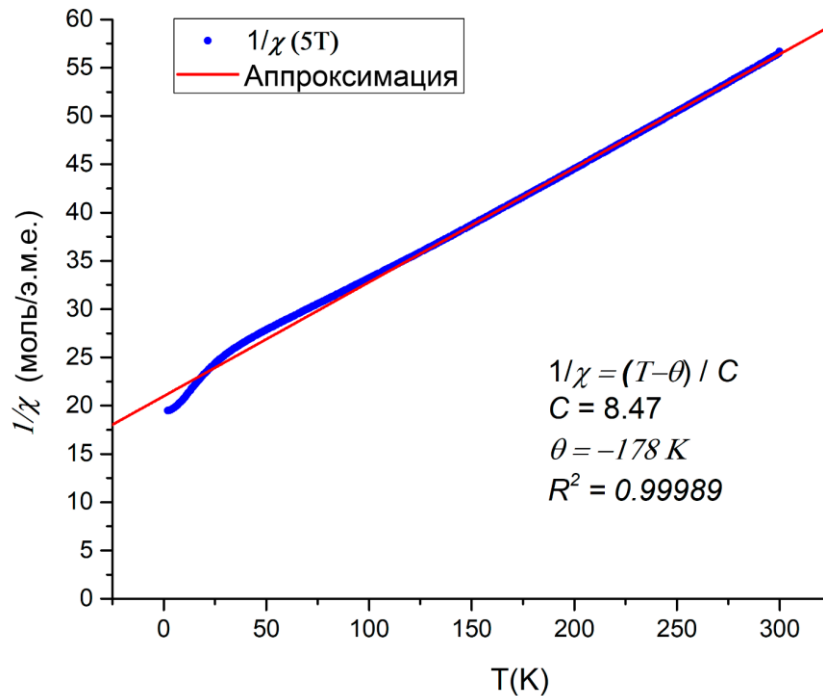


Рисунок 45 – Аппроксимация обратной магнитной восприимчивости P- $Mn_2In_2Se_5$ в магнитном поле 5 Тл с помощью закона Кюри-Вейса

4.3. $MnAl_2Se_4$ и $Mn_2Al_2Se_5$

4.3.1. Синтез и стабильность

Сложность получения $MnAl_2Se_4$ и $Mn_2Al_2Se_5$ состоит в большой химической активности соединений. Данные вещества, а также продукты промежуточного взаимодействия, которые образуются после первого отжига смеси простых веществ, подвергаются активному гидролизу на воздухе. Продукты гидролиза, например бёмит ($\gamma-AlOOH$) или корунд (Al_2O_3), можно обнаружить с помощью рентгенофазового анализа спустя несколько минут взаимодействия с влагой воздуха, которое сопровождается появлением характерного запаха селеноводорода, а спустя 60 минут взаимодействия дифракционные рефлекссы основной фазы практически исчезают (Рисунок 46). Гидролиз протекает по предположительной реакции:

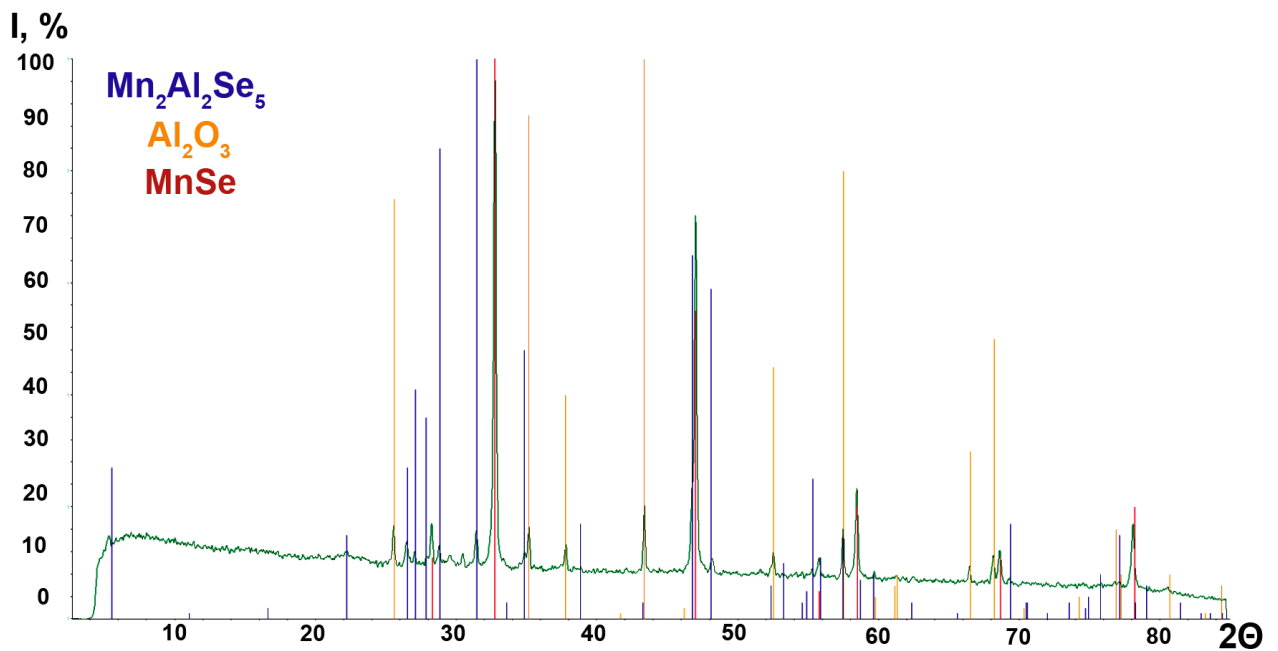


Рисунок 46 – Рентгенофазовый анализ образца $Mn_2Al_2Se_5$, подвергшегося гидролизу

Кроме того, данные вещества реагируют с материалом кварцевых ампул при повышенных температурах, что затрудняет получение однофазных образцов. Успешные синтезы получались при температурах не выше $850\text{ }^\circ\text{C}$, при этом необходимо сокращение площади контакта с кварцевой ампулой. Образцы с небольшим содержанием примеси получились в результате синтеза из бинарных соединений в спрессованных таблетках при $850\text{ }^\circ\text{C}$ и из простых веществ с алундовым тиглем внутри ампулы при $750\text{ }^\circ\text{C}$. Предварительный синтез бинарных прекурсоров производился однократным отжигом простых веществ, взятых в стехиометрическом соотношении, при температуре $775\text{ }^\circ\text{C}$, которые в дальнейшем взвешивали в необходимом соотношении в инертной атмосфере перчаточного бокса. В полученных поликристаллических образцах $MnAl_2Se_4$ и $Mn_2Al_2Se_5$ присутствовала небольшая примесь Al_2Se_3 или $MnSe$.

С целью подтверждения однородности и точности состава поликристаллических образцов использовали прессование в таблетки в инертной среде (аргон), после чего образцы исследовали на сканирующем электронном микроскопе, используя детектор обратнорассеянных электронов в режиме химического контраста и рентгеноспектральный микроанализ (Приложение А Рисунок А. 3, Рисунок А. 4). На изображении в режиме химического контраста интенсивность сигнала распределена равномерно, что подтверждает однородность состава по всей поверхности. Сложность проведения РСМА связана с полным перекрыванием основных характеристических линий для Al и Se (Приложение D Рисунок D. 1). При этом для алюминия невозможно количественно вычислить содержание по альтернативным спектральным линиям (Приложение D Рисунок D. 1 в). Увеличение разрешения детектора не позволяет разрешить спектральные линии, поэтому реальный состав соединений отличается от вычисленного на величины, превышающие статистические погрешности: $Mn_{1.03(3)}Al_{2.23(20)}Se_{4.00(17)}$ и $Mn_{2.09(4)}Al_{2.32(16)}Se_{5.00(12)}$ соответственно (Приложение А Таблица А. 3, Таблица А. 4).

Монокристаллы данных соединений получить не удалось, поскольку в присутствии транспортного агента значительно активировалась побочная реакция с материалом ампул даже при пониженной температуре 700 °С.

4.3.2. Кристаллическая структура $MnAl_2Se_4$

Соединение $MnAl_2Se_4$ впервые получено в настоящей работе. По данным порошковой рентгеновской дифракции кристаллическая структура $MnAl_2Se_4$ изоморфна магниевому аналогу $MgAl_2Se_4$. Уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда указывает на смешанное заполнение октаэдрических и тетраэдрических позиций атомами Mn и Al, что приводит к структурному разупорядочению (Рисунок 47, Таблица 22).

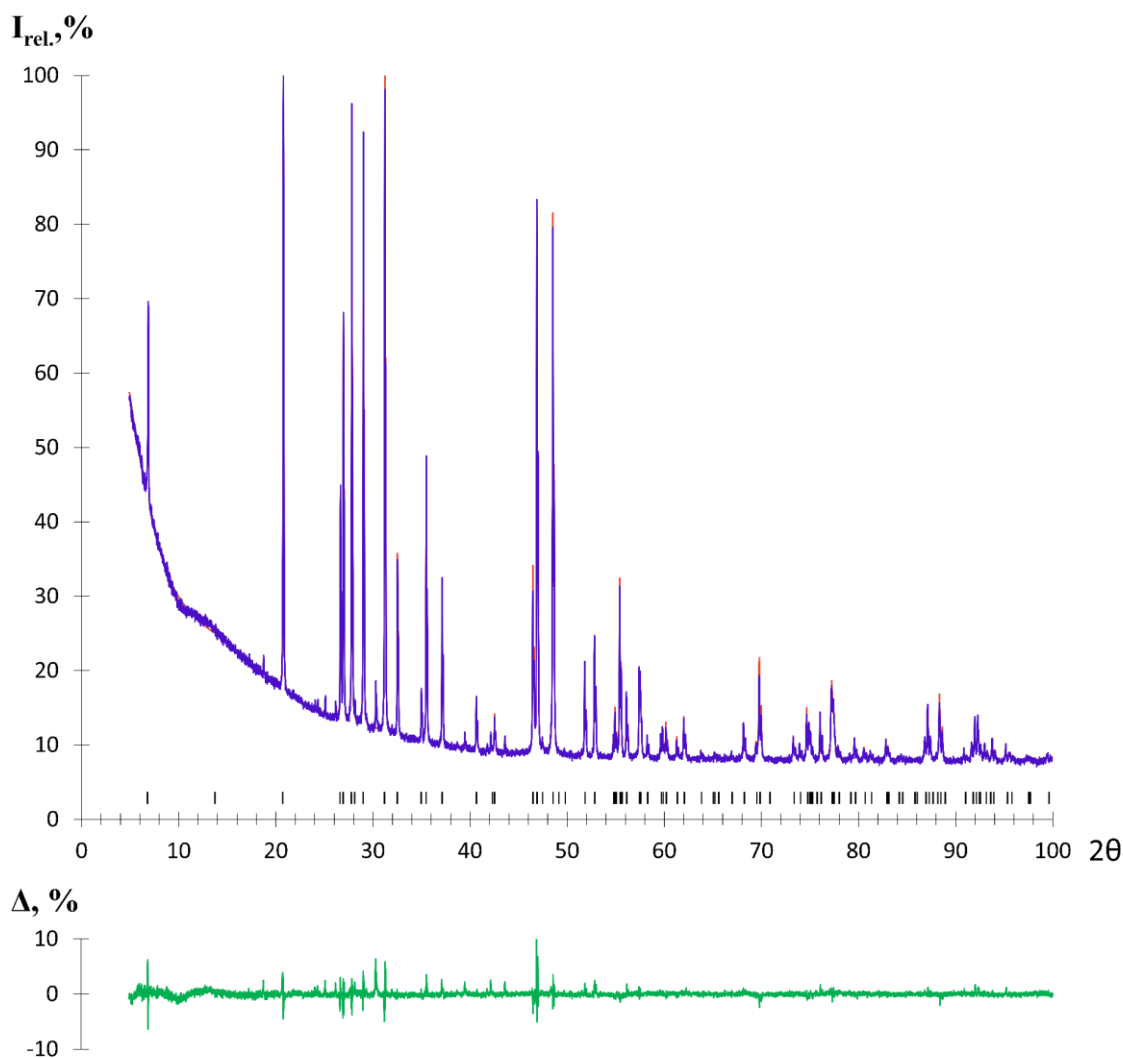


Рисунок 47 – Экспериментальная (фиолетовые точки) и расчетная (оранжевая линия) рентгенограмма $MnAl_2Se_4$. Положение рефлексов показано черными штрихами, разностная кривая – зеленой линией

Таблица 22 – Параметры атомных позиций в кристаллической структуре $MnAl_2Se_4$

Позиция	Симметрия	x	y	z	Заселенность	U_{iso} (\AA^2)
Mn1	$\bar{3}m$	0	0	0	0.48(1)Mn+0.52(1)Al	0.029(2)
Al1	$3m$	0	0	0.2347(2)	0.74(1)Al+0.26(1)Mn	0.029(2)
Se1	$3m$	0	0	0.12352(7)	1Se	0.031(1)
Se2	$3m$	0	0	0.29774(6)	1Se	0.024(1)

R-центрированная тригональная элементарная ячейка $MnAl_2Se_4$ с $Z = 3$ содержит три чередующихся блока $ABCD A\dots$, которые имеют одинаковую структуру, но повернуты относительно друг друга в плоскости ab (Рисунок 48). Данное соединение обладает сильно анизотропной слоистой кристаллической структурой, в которой блоки на основе ПШУ анионов

селена разделены вандерваальсовыми щелями. Катионы марганца и алюминия совместно заполняют октаэдрические и тетраэдрические пустоты, причем октаэдрические позиции расположены в центре блока, а тетраэдрические – между слоями *A-B* и *C-D*. При этом расположение катионов внутри полиэдров из анионов халькогена является практически равномерным (48%/52%) для октаэдрической позиции, а в тетраэдрической преимущественно располагаются катионы алюминия ($\approx 74\%/26\%$), что вероятно связано с размерами ионов (форм-фактором) (Таблица 23).

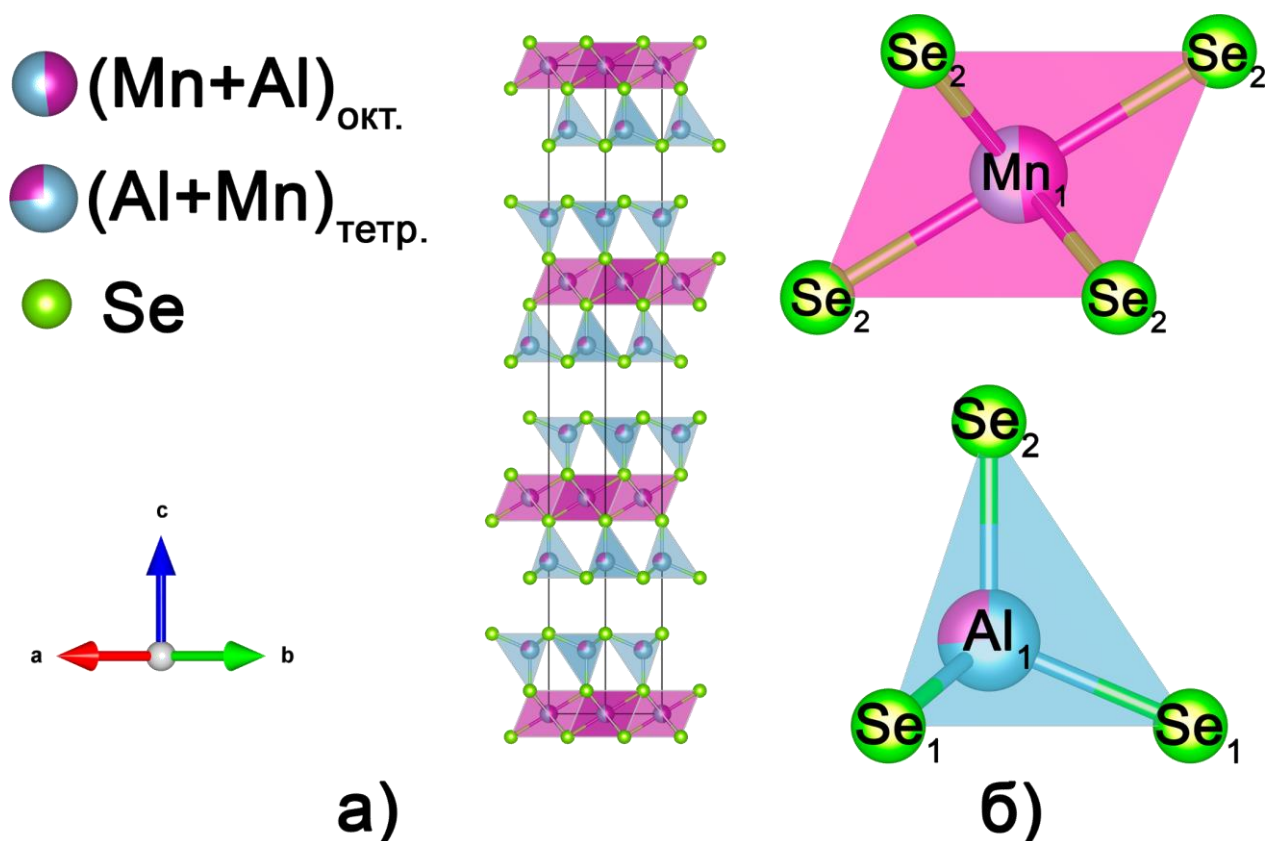


Рисунок 48 – а) Полиэдрическое представление кристаллической структуры $MnAl_2Se_4$. б) Обозначение ионов, входящих в полиэдры. Октаэдры и тетраэдры селена, центрированные атомами марганца и алюминия, показаны фиолетовым и синим, соответственно.

Элементарная ячейка обозначена черными линиями

Таблица 23 – Основные межатомные расстояния в кристаллической структуре $MnAl_2Se_4$

Позиция	Окружение	Длина связи (Å)
Mn1	Se2 (×6)	2.621(1)
Al1	Se1 (×3)	2.431(3)
	Se2 (×1)	2.424(7)

4.3.3. Эксфолиация $MnAl_2Se_4$

Жидкостную эксфолиацию соединения $MnAl_2Se_4$ выполняли с помощью ультразвукового облучения поликристаллического образца в гептане. Исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии позволяет установить наличие как плоских фрагментов с преимущественной ориентацией перпендикулярно направлению $[001]$, толщиной в несколько атомных слоев, так и свернутых кристаллитов в виде многослойных нанотрубок или наносвертков (Рисунок 49). Межплоскостные расстояния, вычисленные по данным электронной и рентгеновской дифракции, хорошо согласуются между собой (Таблица 24).

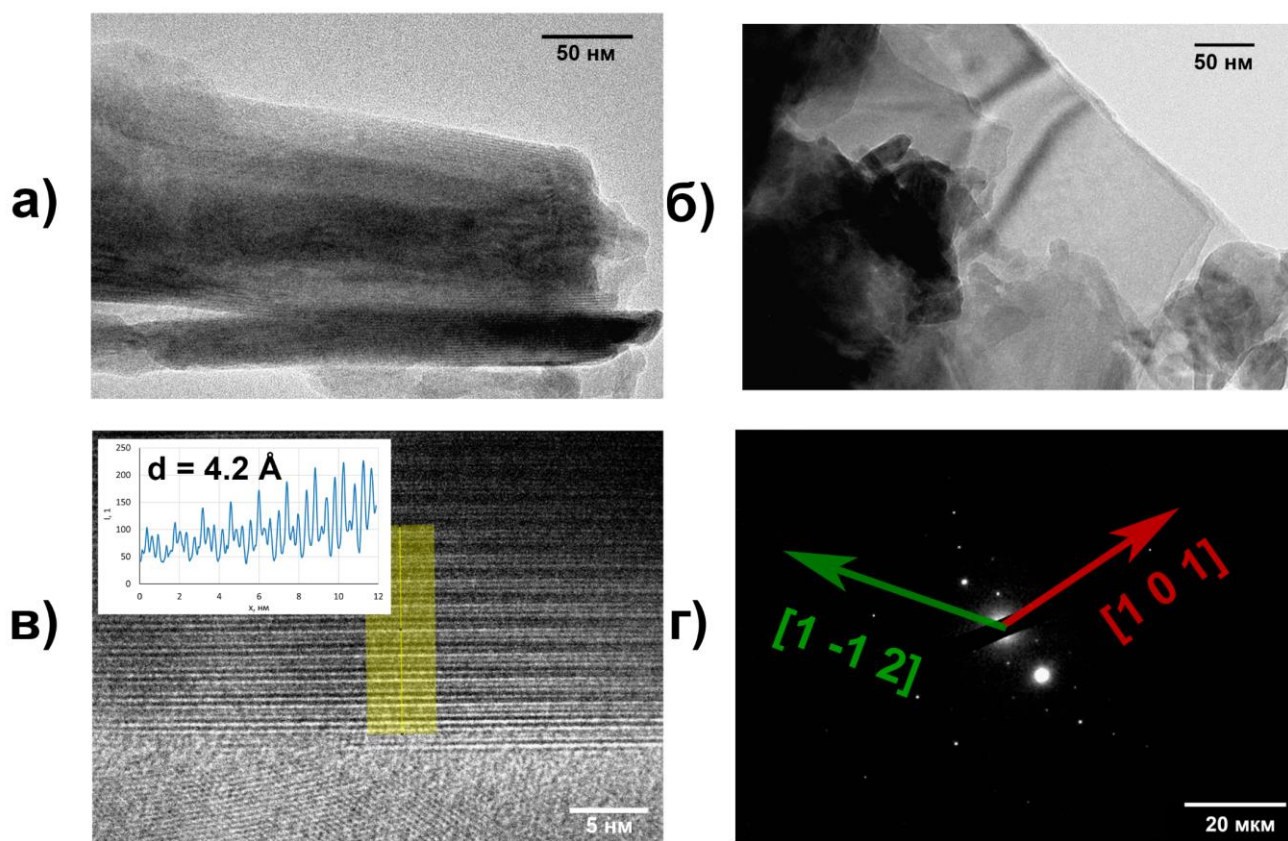


Рисунок 49 – Наноматериалы на основе эксфолированного соединения $MnAl_2Se_4$ по данным просвечивающей электронной микроскопии: а) ПЭМ изображение наносвертка; б) ПЭМ изображение нанопластин; в) изображение ПЭМ ВР зоны $[001]$ с профилем фрагмента вдоль желтого прямоугольника (на вставке); г) Изображение электронной дифракции выбранной области с направлениями серий основных плоскостей

Таблица 24 – Сравнение межплоскостных расстояний, наблюдаемых на изображениях электронной дифракции с выбранной области, с данными порошковой рентгеновской дифракции

Серии узловых плоскостей (h k l)	d электронная дифракция, Å	d рентгеновская дифракция, * Å
1 0 1	3.37	3.34
2 0 2	1.67	1.67
5 0 5	0.67	0.67
1 0 4	3.20	3.17
3 0 12	1.07	1.06
4 0 16	0.81	0.79
1 -1 2	3.26	3.30
2 -2 4	1.64	1.65
4 -4 8	0.82	0.83
2 -1 0	1.90	1.94
4 -2 0	0.96	0.97
3 -1 4	1.24	1.26
6 -2 8	0.62	0.63

*Погрешности определения межплоскостных расстояний по данным порошковой рентгеновской дифракции составляют менее 0.01 Å

4.3.4. Кристаллическая структура $Mn_2Al_2Se_5$

Соединение $Mn_2Al_2Se_5$ ранее в литературе не упоминалось, кристаллическая структура данного соединения уточнена впервые. В поликристаллическом образце $Mn_2Al_2Se_5$, выбранном для уточнения, присутствовала небольшая примесь Al_2Se_3 (Рисунок 50).

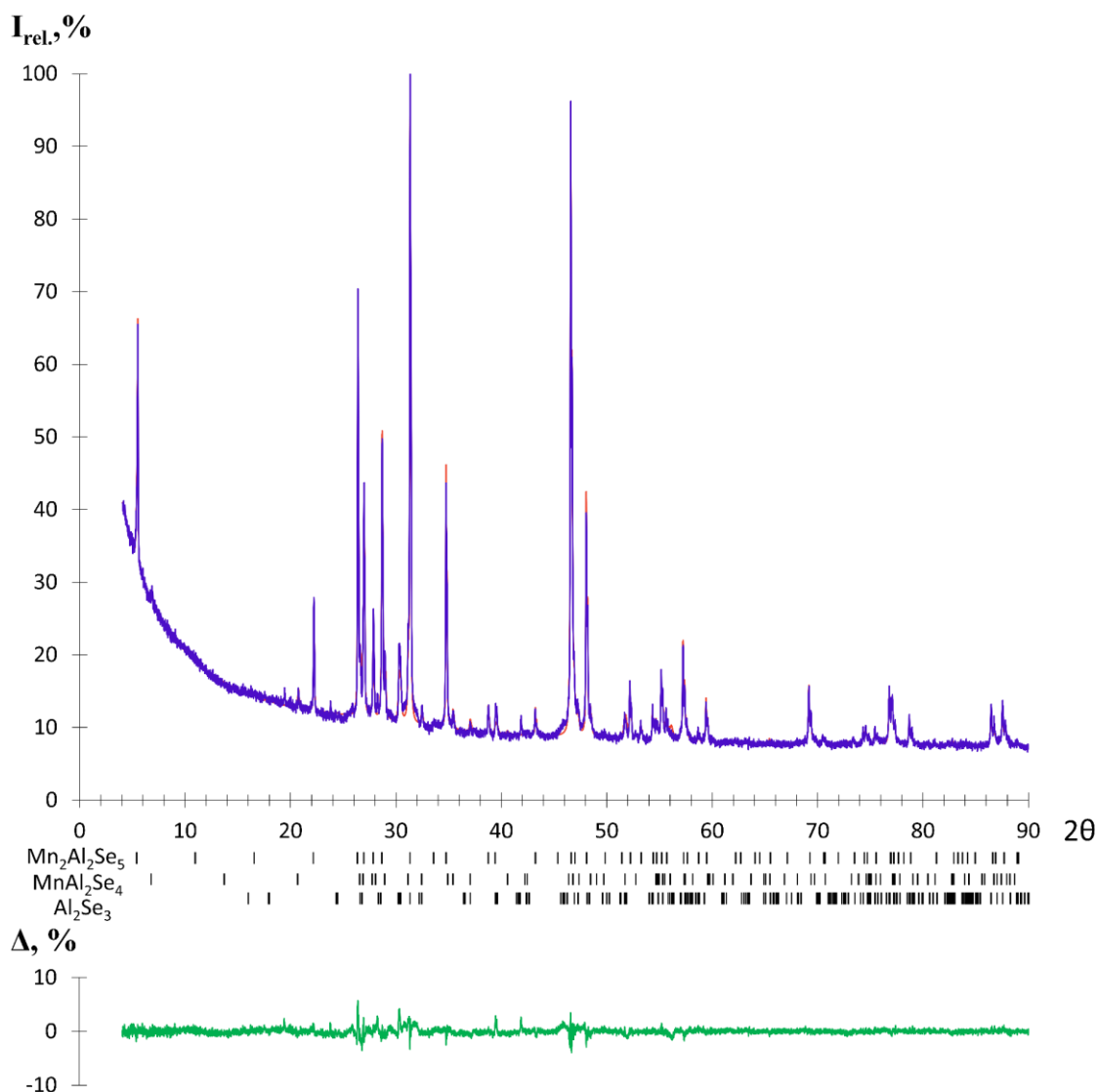


Рисунок 50 – Экспериментальная (фиолетовые точки) и расчетная (оранжевая линия) рентгенограмма $Mn_2Al_2Se_5$. Положение рефлексов показано черными штрихами, разностная – зеленой линией

Новое соединение $Mn_2Al_2Se_5$ кристаллизуется в структурном типе $Mg_2Al_2Se_5$ (Рисунок 51). В его кристаллической структуре октаэдрические позиции содержат 82% двухзарядных катионов, а тетраэдрические – такое же количество трёхзарядных катионов для сохранения стехиометрии и электронейтральности (Таблица 25). Отличием от прототипа также является небольшое смещение катионов внутри октаэдрических пустот, которое можно определить по длинам связей (Таблица 26). Трёхзарядный катион наоборот находится в практически идеальном тетраэдрическом окружении.

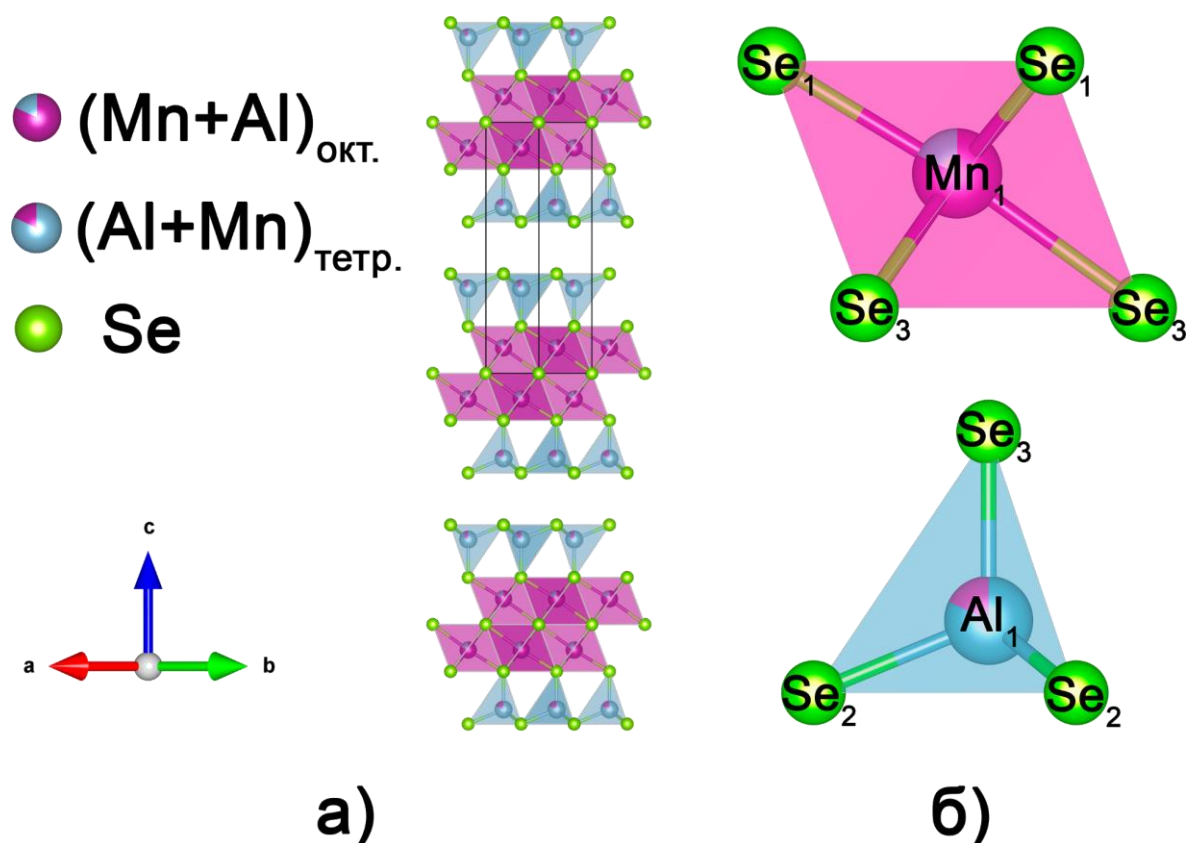


Рисунок 51 – а) Полиэдрическое представление кристаллической структуры $Mn_2Al_2Se_5$.

б) Обозначение ионов, входящих в полиэдры. Октаэдры и тетраэдры селена, центрированные атомами марганца и алюминия, показаны фиолетовым и синим, соответственно. Элементарная ячейка обозначена черными линиями

Таблица 25 – Параметры атомных позиций в кристаллической структуре $Mn_2Al_2Se_5$

Позиция	Симметрия	x	y	z	Заселенность	$U_{iso} (\text{Å}^2)$
Mn1	$3m$	1/3	2/3	0.102(2)	0.82(2)Mn + 0.18(2)Al	0.032(4)
Al1	$3m$	1/3	2/3	0.662(2)	0.82(2)Al + 0.18(2)Mn	0.032(4)
Se1	$\bar{3}m$	0	0	0	1	0.053(2)
Se2	$3m$	1/3	2/3	0.3966(1)	1	0.053(2)
Se3	$3m$	1/3	2/3	0.813(1)	1	0.053(2)

Таблица 26 – Основные межатомные расстояния в кристаллической структуре $Mn_2Al_2Se_5$

Позиция	Окружение	Длина связи (Å)
Mn1	Se1 (x3)	2.78(2)
	Se3 (x3)	2.63(2)
Al1	Se2 (x3)	2.43(1)
	Se3 (x1)	2.42(3)

4.4. $MnAl_2S_4$ и $Mn_2Al_2S_5$

4.4.1. Синтез и стабильность

В системе Mn-Al-S реакция простых веществ протекает слишком бурно при нагревании, в результате чего прямой синтез приводит к взрыву кварцевой ампулы. Для того чтобы избежать неконтролируемой реакции, мы использовали горизонтальное положение ампул без прямого контакта между компонентами. В такой конфигурации основная реакция происходит через газовую фазу за счет паров серы, и ампула выдерживает создаваемое давление. Альтернативным подходом является предварительное получение бинарных прекурсоров – Al_2S_3 и MnS. Однако как промежуточные соединения, так и целевая фаза весьма гигроскопичны. Соединения гидролизуются на воздухе в течение нескольких минут с образованием характерного запаха сероводорода. По данным порошковой рентгеновской дифракции можно наблюдать уширение рефлексов основной фазы и появление продуктов гидролиза Al_2O_3 или $Al(OH)_3$ (Рисунок 52).

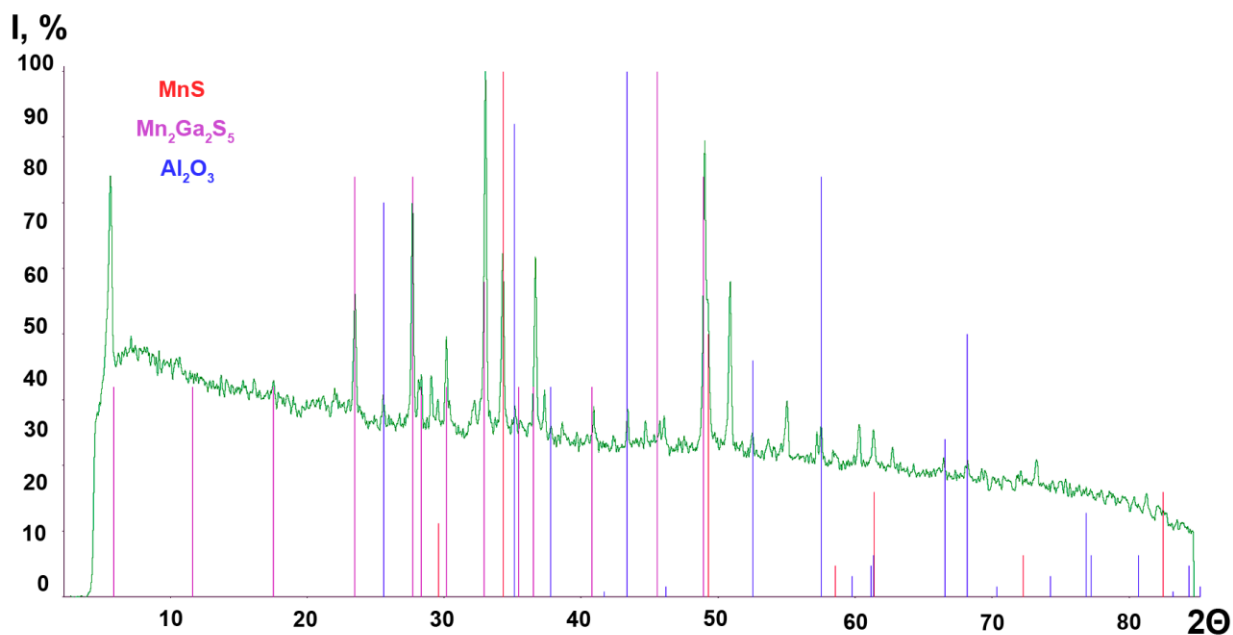


Рисунок 52 – Дифрактограмма образца $Mn_2Al_2S_5$, подвергшегося частичному гидролизу на воздухе

Для проверки возможного отклонения состава соединений от стехиометрического были синтезированы образцы $Mn_{1-x}Al_{2+x}S_4$ и $Mn_{2-x}Al_{2+x}S_5$ ($x = -0.4, -0.2, 0, 0.2, 0.4$). В результате синтеза образцов $Mn_{1-x}Al_{2+x}S_4$ появлялась примесь Al_2S_3 при увеличении содержания Al или фаза «225» при увеличении содержания Mn. В случае образцов $Mn_{2-x}Al_{2+x}S_5$ появлялись примеси фазы «124» и MnS при увеличении содержания алюминия или марганца, соответственно. Для оценки номинального состава, с помощью которого могут быть получены однофазные образцы, были вычислены относительные интенсивности самых ярких дифракционных рефлексов примесей с нормировкой на интенсивность максимального рефлекса основной фазы – метод корундовых

чисел без нормировочного коэффициента (Рисунок 53). Для каждой из рассмотренных систем среднее значение номинального состава незначительно смещено в сторону большего содержания алюминия: $x_{ср.} = -0.025$ (отрезок $[-0,2;0,15]$) для соединения «124» и $x_{ср.} = -0.035$ (отрезок $[-0,15;0.08]$) для представителя «225». Вероятно, это связано с потерей части Al_2S_3 во время синтеза за счет побочной реакции с материалом ампул, поэтому однофазные поликристаллические образцы получить не удастся. Для компенсации стехиометрии в образцы, синтезированные из MnS и Al_2S_3 , добавляли небольшой избыток (5-10 массовых %) сульфида алюминия.

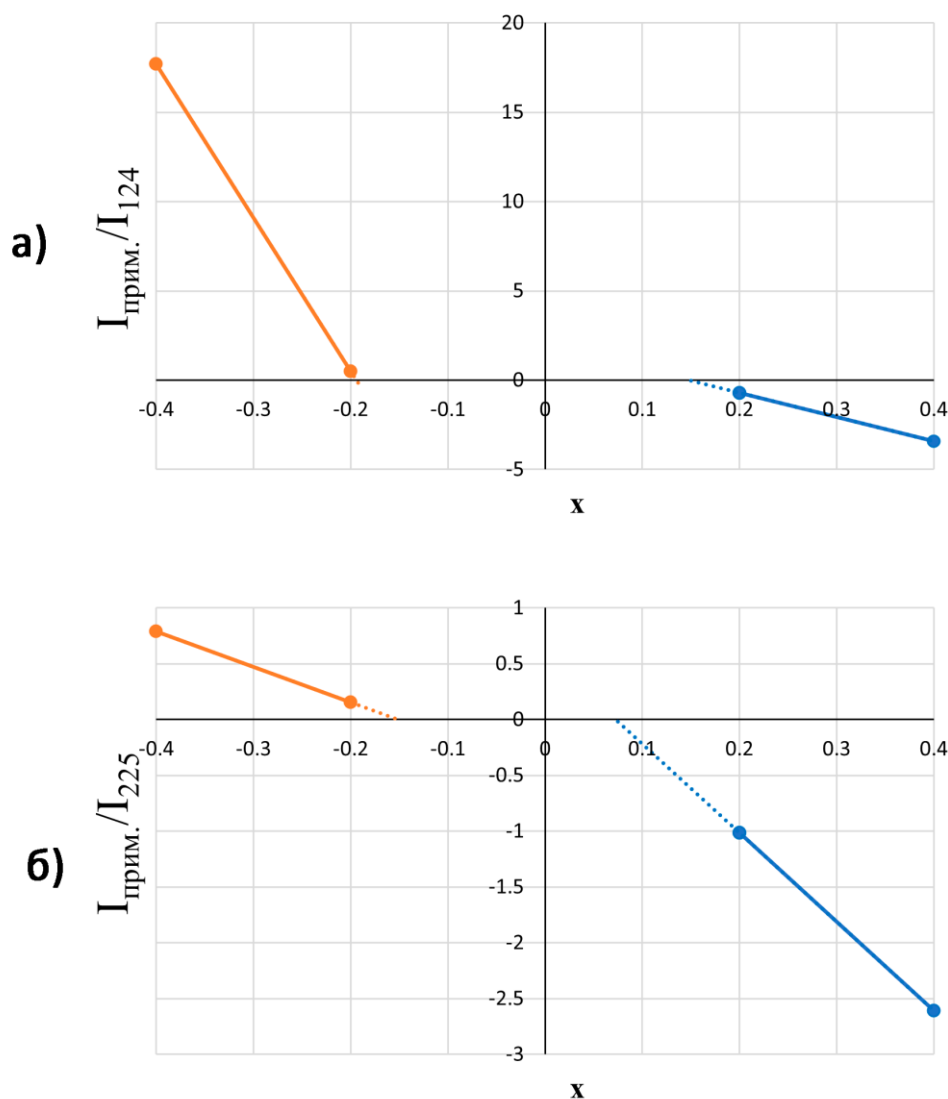


Рисунок 53 – Зависимость относительной интенсивности рефлексов примесей от номинального состава образцов при синтезе соединений $MnAl_2S_4$ (а) и $Mn_2Al_2S_5$ (б)

Для определения состава использовали спрессованные в инертной атмосфере поликристаллические образцы. Однородность состава подтверждали данными с детектора обратнорассеянных электронов в режиме химического контраста, а состав – с помощью РСМА. Проводимость образца $MnAl_2S_4$ оказалась достаточно малой, что приводит к эффекту

заряжающейся поверхности и увеличивает погрешность определения состава соединений. Несмотря на данные сложности, изображение в детекторе обратнорассеянных электронов без явно выраженных контрастов, что подтверждает однородность состава соединений, а состав соединений, полученный методом РСМА, близок к предполагаемому $Mn_{0.83(14)}Al_{1.89(8)}S_{4.00(3)}$ и $Mn_{2.03(11)}Al_{2.12(9)}S_{5.00(4)}$ (Приложение А Таблица А. 5, Таблица А. 6). Отклонение может быть также обусловлено и небольшой примесью Al_2S_3 .

Монокристаллы в системе Mn-Al-S образуются, однако в их состав входит кремний, восстановленный в ходе побочной реакции из материала ампулы. Полученные кристаллы обладают существенно меньшей проводимостью, поскольку их поверхность заметно накапливает заряд во время сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 54). По данным СЭМ полученные монокристаллы не обладают слоистой морфологией, которую можно ожидать для целевых соединений $MnAl_2S_4$ и $Mn_2Al_2S_5$. Вероятно, полученные кристаллы не обладают точечным составом, и могут образовывать широкую область гомогенности с различным содержанием алюминия и кремния: $Mn_{1,7(1)}Al_{0,4(1)}Si_{1.15(4)}S_{5,0(1)}$, $Mn_{1,88(5)}Al_{0,6(1)}Si_{0.99(3)}S_{5,00(9)}$ (Таблица 27).

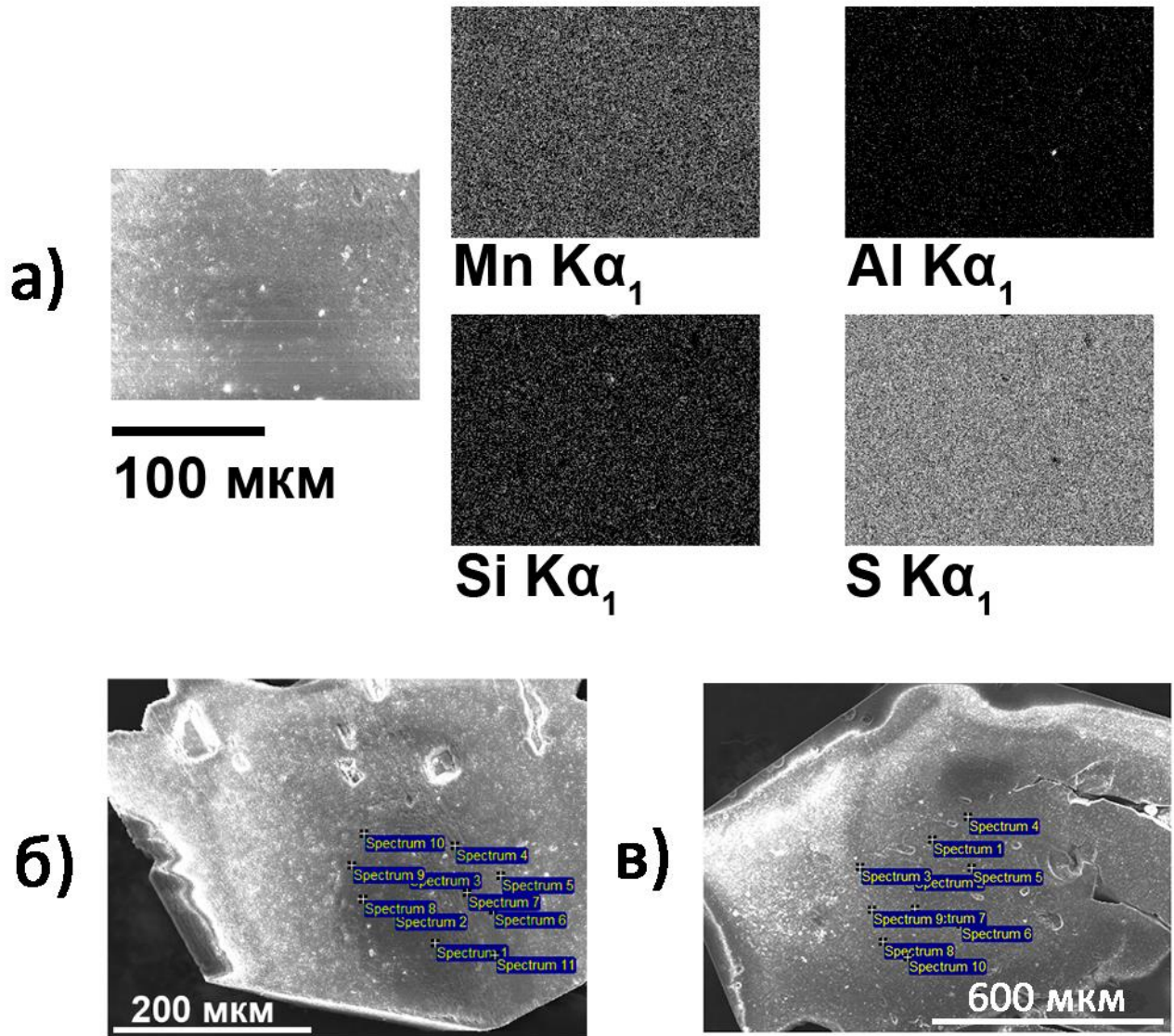


Рисунок 54 – СЭМ изображение кристаллов, полученных в системе Mn-Al-S с помощью химических транспортных реакций, и анализ их элементного состава. а) Карты распределения элементов по поверхности кристалла, б) и в) точечные спектры РСМА для определения состава кристаллов при синтезе MnAl_2S_4 и $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{S}_5$, соответственно

Таблица 27 – Состав кристаллов (ат. %) по данным РСМА

MnAl₂S₄					Mn₂Al₂S₅				
Точечный спектр	Al	Si	S	Mn	Точечный спектр	Al	Si	S	Mn
Spectrum 1	9.2	15	57.7	18.1	Spectrum 1	6.6	11.4	59.7	22.2
Spectrum 2	5.1	13	59.5	22.4	Spectrum 2	6.2	11.9	58.9	23
Spectrum 3	5	13.3	60.5	21.3	Spectrum 3	7.8	11.7	58.6	21.9
Spectrum 4	3.7	14	60.4	22	Spectrum 4	4.3	42.6	42.1	10.9
Spectrum 5	4.3	14	61	20.7	Spectrum 5	6.4	11.4	59.7	22.5
Spectrum 6	3.2	14	61.4	21.4	Spectrum 6	6.4	11.3	59.6	22.6
Spectrum 7	3.3	14	62.2	20.5	Spectrum 7	6.1	12.5	59.2	22.1
Spectrum 8	3.5	13.7	60.7	22.1	Spectrum 8	10	12	56.8	21.3
Spectrum 9	3.4	13.8	61.7	21.1	Spectrum 9	6.6	11.6	59.3	22.5
Spectrum 10	3.1	14	62	20.9	Spectrum 10	6.6	11.3	59.6	22.5
					Spectrum 11	6.6	11.4	60.9	21
Среднее	4.4	13.9	60.7	21.1	Среднее	6.9	11.7	59.2	22.2
Стандартное отклонение	1.8	0.5	1.4	1.2	Стандартное отклонение	1.2	0.4	1.1	0.6

4.4.2. Кристаллическая структура MnAl₂S₄

Дифракционные рефлексы на рентгенограмме MnAl₂S₄ могут быть проиндексированы в R-центрированной тригональной элементарной ячейке с параметрами $a = 3.69313(6) \text{ \AA}$ и $c = 36.3036(7) \text{ \AA}$ (Рисунок 55). В литературе кристаллическая структура была уточнена в нецентросимметричной пространственной группе $R\bar{3}m$, и был предложен структурный тип ZnIn₂S₄[185]. Однако, нет никаких причин для отсутствия центра инверсии со структурной точки зрения. Действительно, кристаллическая структура MnAl₂S₄ основана на гексагональных блоках плотнейшей упаковки, которые чередуются вдоль направления [001]. Учитывая смешанное заполнение октаэдрических и тетраэдрических позиций атомами Mn и Al, различное количество атомов Mn в соседних блоках может быть причиной ацентрической структуры. Однако представленные структурные данные не указывают на дополнительное упорядочение атомов Mn по всем строительным блокам внутри элементарной ячейки. При уточнении кристаллической структуры MnAl₂S₄ мы использовали центросимметричную пространственную группу $R\bar{3}m$ и структурные параметры MgAl₂Se₄ в качестве исходной модели (Таблица 28, Рисунок 56)[152].

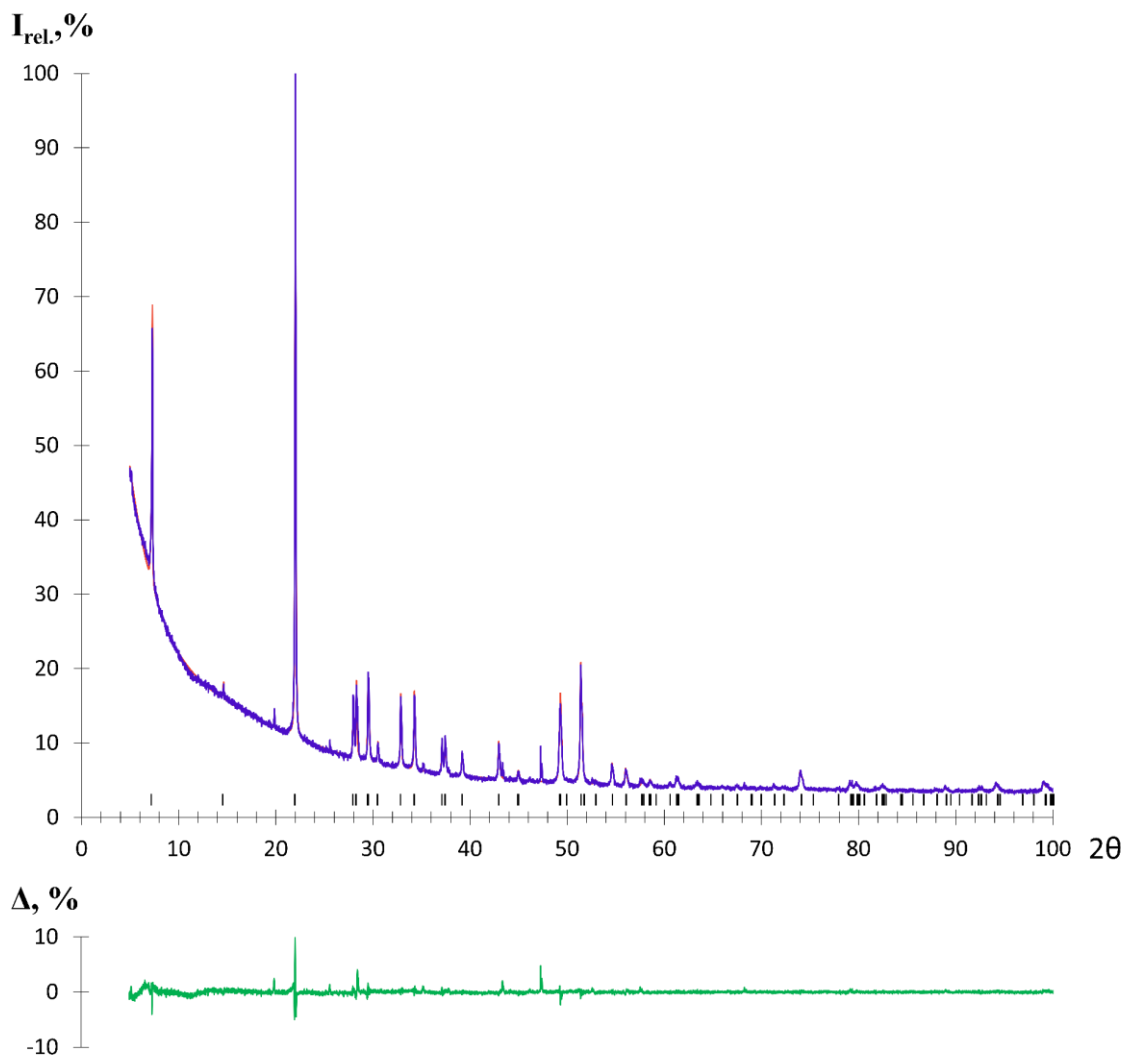


Рисунок 55 – Экспериментальная (фиолетовые точки) и расчетная (оранжевая линия) рентгенограмма $MnAl_2S_4$. Положение рефлексов показано черными штрихами, разностная – зеленой линией

Таблица 28 – Параметры атомных позиций в кристаллической структуре $MnAl_2S_4$

Позиция	Симметрия	x	y	z	Заселенность	$U_{iso} (\text{Å}^2)$
Mn1	$\bar{3}m$	0	0	0	0.45(2)Mn+0.55(2)Al	0.043(3)
Al1	$3m$	0	0	0.2347(2)	0.72(2)Al+0.28(2)Mn	0.043(3)
S1	$3m$	0	0	0.1226(2)	1S	0.048(4)
S2	$3m$	0	0	0.2972(2)	1S	0.048(4)

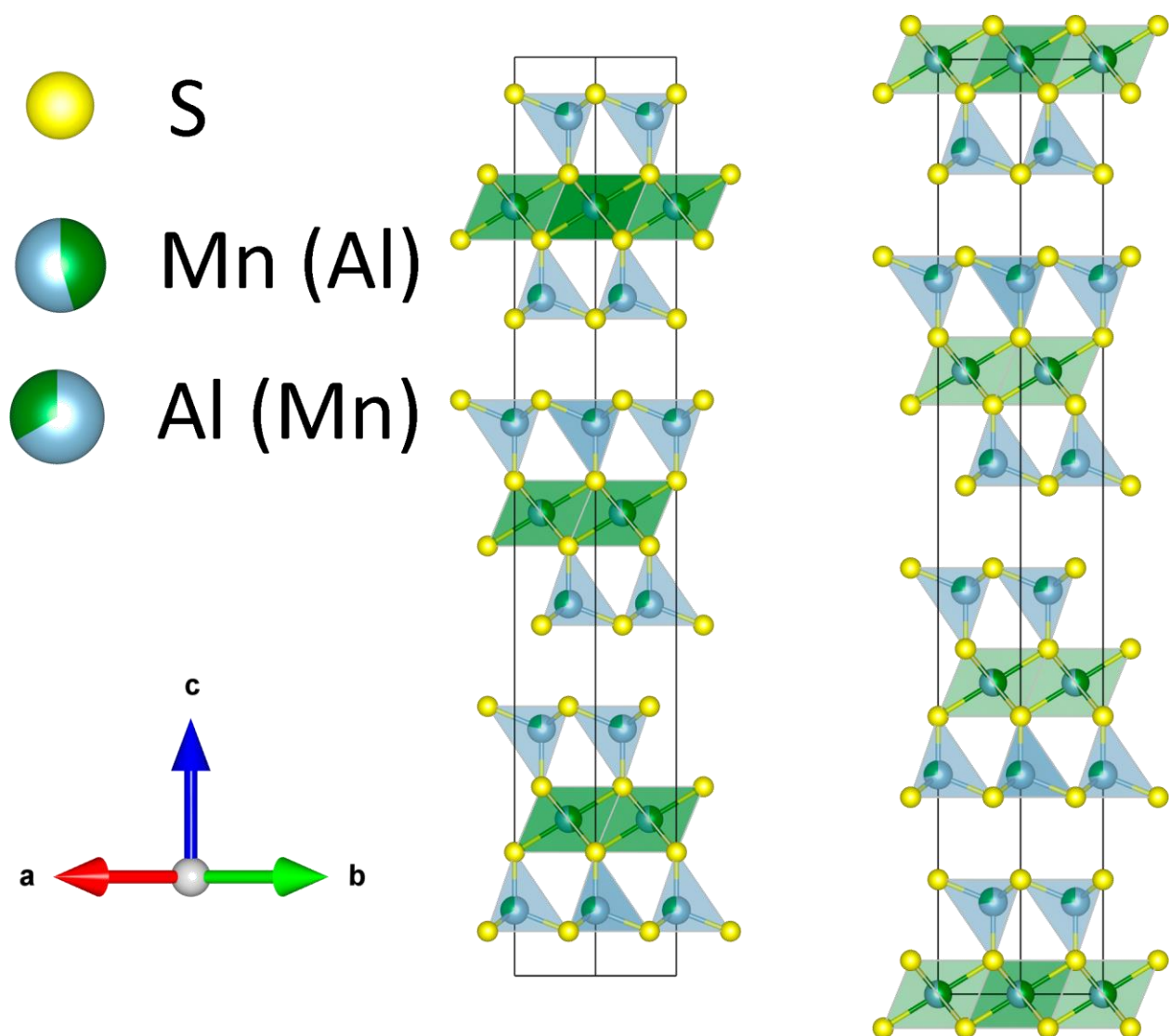


Рисунок 56 – Кристаллическая структура $MnAl_2S_4$ по литературным данным (пространственная группа $R3m$, слева) и в данной работе ($R-3m$, справа). Атомы марганца и алюминия представлены зеленым и синим, соответственно. Элементарная ячейка показана черными линиями

Катионы марганца и алюминия распределены по октаэдрическим позициям статистически (45%/55%), а тетраэдрические пустоты преимущественно заполнены катионами алюминия (72%/28%). Анализ межатомных расстояний показывает, что основные полиэдры – как октаэдры, так и тетраэдры серы – почти не искажены, поскольку катионы находятся в их геометрических центрах (Таблица 29).

Таблица 29 – Основные межатомные расстояния в кристаллической структуре $MnAl_2S_4$

Позиция	Окружение	Длина связи (Å)
Mn1	S2 (×6)	2.504(3)
Al1	S1 (×3)	2.302(2)
	S2 (×1)	2.27(1)

4.4.3. Эксфолиация $MnAl_2S_4$

Для жидкостной эксфолиации использовали перетертый поликристаллический образец $MnAl_2S_4$, который был подвержен ультразвуковому воздействию в неполярном растворителе и осажден на медные сетки с поддерживающим углеродным слоем. Анализ полученных наноматериалов выполняли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 57). Морфология полученных частиц представлена двумя формами: плоскости и наносвертки (Рисунок 57 а, б). Данные электронной дифракции с выбранной области хорошо согласуются с данными порошковой рентгеновской дифракции (Таблица 30). Плоская форма кристаллитов и наблюдаемые группы межплоскостных расстояний позволяют утверждать о наличии преимущественной ориентации частиц перпендикулярно направлению $[001]$, что подтверждает слоистый тип данного соединения.

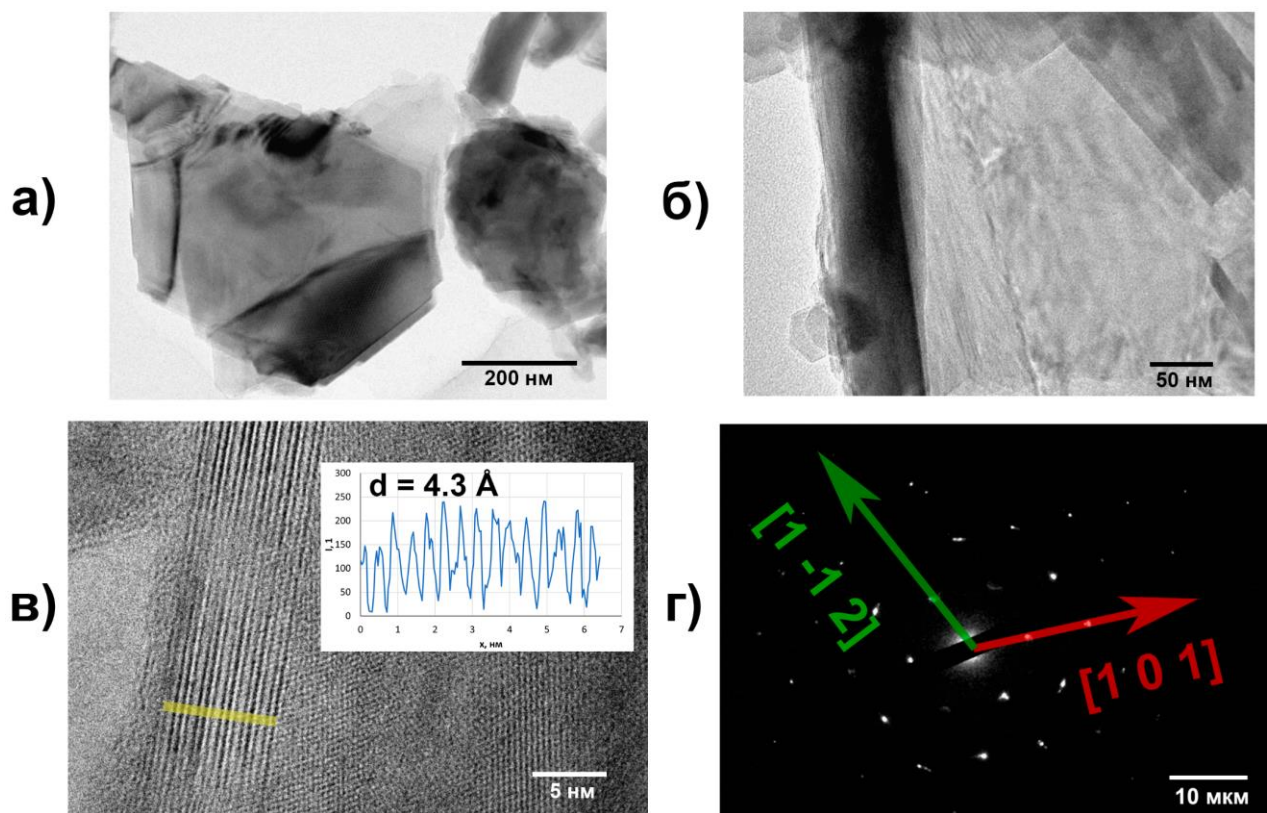


Рисунок 57 – Эксфолированный образец $MnAl_2S_4$ по данным просвечивающей электронной микроскопии: а) ПЭМ изображение пластин; б) ПЭМ изображение наносвертков; в) изображение ПЭМ ВР зоны (001) с профилем фрагмента вдоль желтого прямоугольника (на вставке); г) Изображение электронной дифракции выбранной области с направлениями серий основных плоскостей

Таблица 30 – Сравнение межплоскостных расстояний, наблюдаемых на изображениях электронной дифракции с выбранной области, с данными порошковой рентгеновской дифракции

Серии узловых плоскостей (h k l)	d электронная дифракция, Å	d рентгеновская дифракция, * Å
1 0 1	3.27	3.19
2 0 2	1.64	1.59
4 0 4	0.81	0.79
5 0 5	0.61	0.63
6 0 6	0.47	0.53
1 -1 2	3.03	3.15
2 -2 4	1.48	1.57
3 -3 6	1.01	1.05
4 -4 8	0.76	0.79
1 0 7	2.75	2.72
2 0 14	1.43	1.36
2 -1 0	1.88	1.85
4 -2 0	0.94	0.92

*Погрешности определения межплоскостных расстояний по данным порошковой рентгеновской дифракции составляют менее 0.01 Å

4.4.4. Кристаллическая структура $Mn_2Al_2S_5$

Соединение $Mn_2Al_2S_5$ в литературе не известно. По данным РФА в полученном поликристаллическом образце $Mn_2Al_2S_5$ присутствует небольшая примесь гомолога «124». По данным порошковой рентгеновской дифракции полученное соединение изоструктурно $Mg_2Al_2Se_5$ (Рисунок 58)[152]. Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда в качестве стартовой модели использовали структурные параметры $Mg_2Al_2Se_5$. По результатам уточнения наблюдается значительное отклонение от равномерного распределения катионов марганца и алюминия по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям, что наблюдается и в других представителях семейства «225» (Таблица 31). Катионы в тетраэдре находятся практически в центре полиэдра, в то время как длины связей в октаэдре значительно отличаются, и катион смещен в сторону от центра блока (Таблица 32).

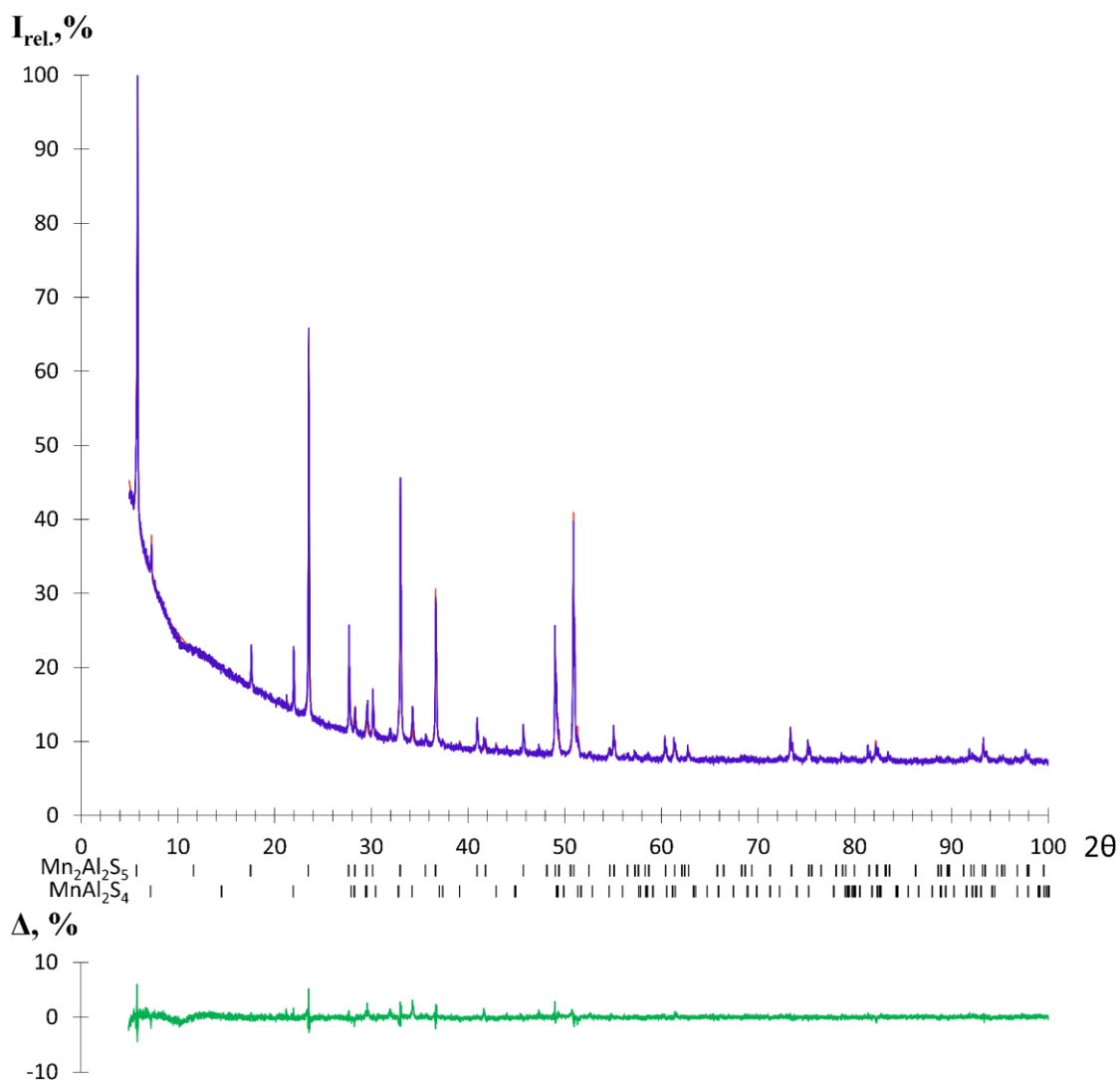


Рисунок 58 – Экспериментальная (фиолетовые точки) и расчетная (оранжевая линия) рентгенограмма $Mn_2Al_2S_5$. Положение рефлексов показано черными штрихами, разностная – зеленой линией

Таблица 31 – Параметры атомных позиций в кристаллической структуре $Mn_2Al_2S_5$

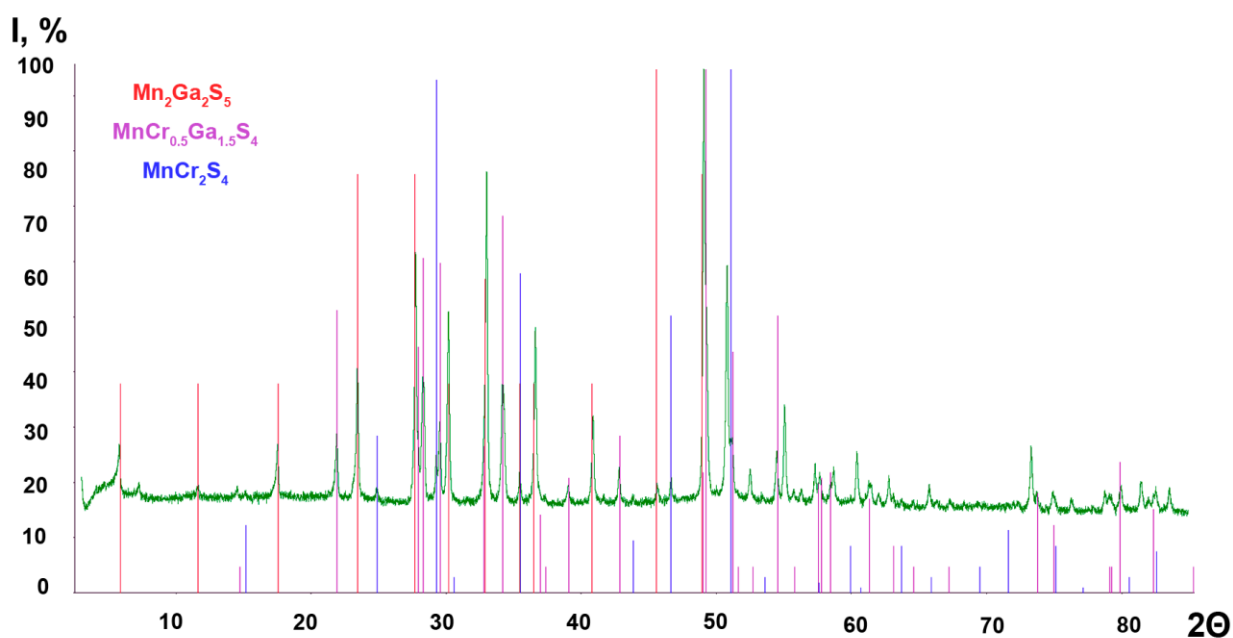
Позиция	Симметрия	x	y	z	Заселенность	$U_{iso} (\text{Å}^2)$
Mn1	$3m$	1/3	2/3	0.1024(6)	0.78(2)Mn + 0.22(2)Al	0.039(3)
Al1	$3m$	1/3	2/3	0.6611(7)	0.78(2)Al + 0.22(2)Mn	0.039(3)
S1	$\bar{3}m$	0	0	0	1	0.030(7)
S2	$3m$	1/3	2/3	0.3926(8)	1	0.033(5)
S3	$3m$	1/3	2/3	0.8128(6)	1	0.027(6)

Таблица 32 – Основные межатомные расстояния в кристаллической структуре $Mn_2Al_2S_5$

Позиция	Окружение	Длина связи (Å)
Mn1	S1 (x3)	2.644(5)
	S3 (x3)	2.498(7)
Al1	S2 (x3)	2.292(5)
	S3 (x1)	2.29(1)

4.5. $Mn_{2-x}Cr_xGa_2S_5$ и $Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$

По результатам рентгенофазового анализа продуктов синтеза образцов $Mn_{2-x}Cr_xGa_2S_5$ и $Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) обнаружили существование фаз «225» и «124» в обеих системах. При этом в системе с замещением галлия на хром наблюдалось расщепление рефлексов серии (00l), что свидетельствует об образовании двух изоструктурных фаз (Рисунок 59). Параметры элементарной ячейки фазы «124» не меняются при изменении x , в то время как параметры элементарной ячейки фаз «225» монотонно изменяются в зависимости от состава (Рисунок 60).

Рисунок 59 – Рентгенофазовый анализ образца номинального состава $Mn_2Ga_{1.5}Cr_{0.5}S_5$

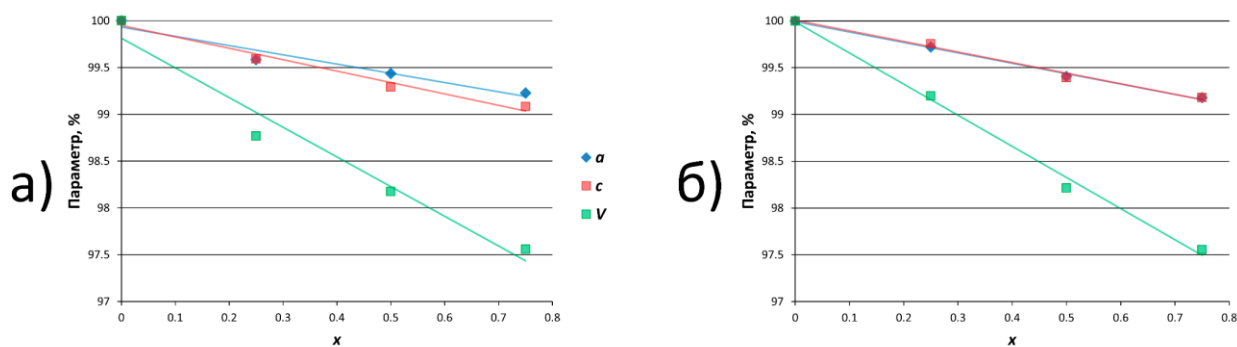


Рисунок 60 – Зависимость параметров элементарной ячейки фазы «225» от номинальной доли замещения x для составов а) $Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$ и б) $Mn_{2-x}Cr_xGa_2S_5$

По литературным данным в квазибинарной системе $MnGa_2S_4$ - $MnCr_2S_4$ вблизи индивидуальных фаз твердых растворов не наблюдалось, однако для $x = 0.2-0.5$ $MnGa_{2-x}Cr_xS_4$ обладает областью гомогенности [184]. Особенностью данной фазы является образование слоистой кристаллической структуры: $MnGa_2S_4$ и $MnCr_2S_4$ кристаллизуются в моноклинной и кубической сингонии, соответственно, тогда как $MnGa_{2-x}Cr_xS_4$ – в тригональной, что позволяет легко детектировать область гомогенности с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Промежуточная фаза является тригональной с пространственной группой $R\bar{3}m$, в то время, как $MnCr_2S_4$ кристаллизуется в структуре шпинели с пространственной группой $Fd\bar{3}m$, а $MnGa_2S_4$ – в моноклинной структуре типа $MgGa_2S_4$. Таким образом, ввиду образования фазы $MnCr_2S_4$ в системе с номинальным составом $Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$ можно сделать вывод об избытке хрома и достижении пределов области гомогенности фазы «225», что свидетельствует в пользу гипотезы замещения позиций марганца катионами хрома. Так как при уточнении кристаллической структуры по данным порошковой рентгеновской дифракции отличить марганец от хрома достоверно нельзя, мы использовали несколько допущений для определения состава в замещенной системе:

1. Атомы хрома в кристаллической структуре соединения «225» замещают атомы марганца, а не галлия.
2. В системе образуются только две фазы (другие не наблюдаются по результатам РФА)
3. Есть 2 фазы из системы «124»: $MnCr_2S_4$ (кристаллизуется в кубической сингонии) и $MnGa_{2-x}Cr_xS_4$ ($x = 0.2-0.5$) (тригональная сингония, хром замещает именно галлий по литературным данным[184])

Для удобства расчетов состава по сере домножим индексы фазы «124» на 5/4. Таким образом, можно составить уравнение:

$$Mn_{2-x}Cr_xGa_2S_5 = yMn_{2-k}Cr_kGa_2S_5 + (1-y)Mn_{1.25}Ga_{2.5-1.25z}Cr_{1.25z}S_5 \quad (23)$$

, где x – известное значение номинального состава, y и $(1-y)$ мольное соотношение фаз, k – реальная доля замещения марганца на хром в кристаллической структуре соединения «225», z –

доля замещения в структуре «124». С учетом материального баланса получится система уравнений:

$$\begin{cases} 2 - x = y \cdot (2 - k) + (1 - y) \cdot 1.25 \\ x = y \cdot k + (1 - y) \cdot 1.25 \cdot z \\ 2 = y \cdot 2 + (1 - y) \cdot (2.5 - 1.25 \cdot z) \end{cases} \quad (24)$$

Для поиска нетривиальных решений ($y \neq 1$) мы использовали соотношение фаз, полученное методом Ритвельда на основе данных порошковой рентгеновской дифракции (Таблица 33). Доли замещения марганца на хром по полученным результатам хорошо коррелируют с теоретическими значениями: $\text{Mn}_{1.84}\text{Cr}_{0.16}\text{Ga}_2\text{S}_5$, $\text{Mn}_{1.55}\text{Cr}_{0.45}\text{Ga}_2\text{S}_5$, $\text{Mn}_{1.23}\text{Cr}_{0.77}\text{Ga}_2\text{S}_5$.

Таблица 33 – Решения уравнений материального баланса для твердого раствора $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Ga}_2\text{S}_5$

x	0.25	0.5	0.75
k	0.16	0.45	0.77
y	0.83	0.77	0.84
z	0.47	0.47	0.47

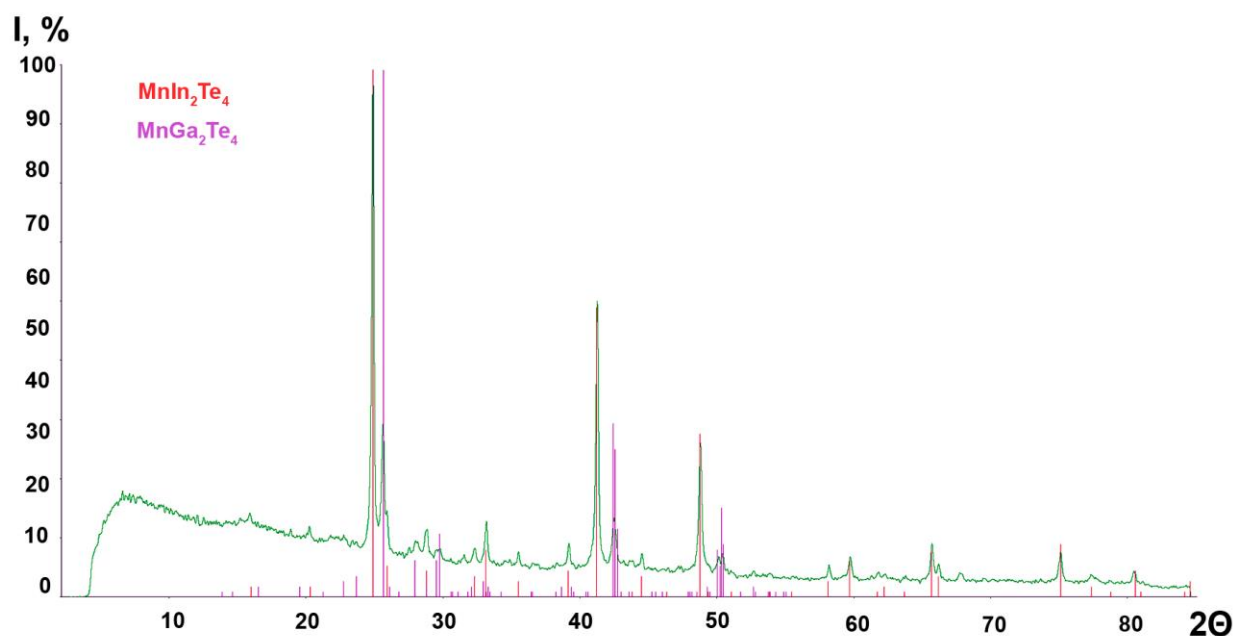
Таким образом, показана возможность катионного замещения марганца на хром в кристаллической структуре $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$.

4.6. Остальные представители

Часть результатов, полученных в ходе синтезов, позволяют подтвердить литературные данные. Новые соединения или полиморфные модификации в данных системах не были обнаружены, структура полученных соединений совпадает с предложенной в литературе, магнитные свойства для этих соединений также были описаны ранее: MnGa_2S_4 , MnIn_2S_4 , MnGa_2Se_4 , MnIn_2Se_4 , MnGa_2Te_4 , MnIn_2Te_4 (Таблица 34). Среди перечисленных соединений только MnIn_2Se_4 обладает слоистой кристаллической структурой. У соединения MnIn_2Te_4 по результатам рентгенофазового анализа присутствует неизвестная моноклинная модификация, которая по положению рефлексов и их интенсивности вероятно изоморфна известной структуре MnGa_2Te_4 ($C2/c$), однако в данной структуре не наблюдается сильной анизотропии связей и других признаков, которые характерны для слоистых соединений (Рисунок 61).

Таблица 34 – Параметры элементарных ячеек соединений, которые были воспроизведены

	MnGa ₂ S ₄	MnIn ₂ S ₄	MnGa ₂ Se ₄	MnIn ₂ Se ₄	MnGa ₂ Te ₄	MnIn ₂ Te ₄
Пространственная группа	<i>C2/c</i>	<i>Fd-3m</i>	<i>I-4</i>	<i>R-3m</i>	<i>C2/c</i>	<i>I-42m</i>
<i>a</i>, Å	12.724(1)	10.7225(2)	5.6650(4)	4.0588(3)	11.9725(3)	6.2073(3)
<i>b</i>, Å	22.560(2)				12.0707(4)	
<i>c</i>, Å	6.3835(4)		10.7917(9)	39.319(5)	25.0842(8)	12.587(2)
<i>β</i>, °	108.613(5)				104.459(2)	

Рисунок 61 – Рентгенофазовый анализ образца MnIn₂Te₄

Некоторые соединения не удалось получить при выбранных условиях синтеза: MnAl₂Te₄, Mn₂Cr₂S₅, Mn₂In₂S₅, Mn₂Ga₂Se₅, Mn₂Al₂Te₅, Mn₂Ga₂Te₅, Mn₂In₂Te₅, Mn₅Al₂S₈, Mn₃Ga₂S₆, Mn₄Ga₂S₇. Соединения из семейства «225», вероятно, не образуются ввиду стабильности неслоистых гомологов, структура которых не может вместить дополнительный слой MnX, сохранив при этом общий мотив. «Высшие гомологи» могут не образовываться также по термодинамическим причинам стабильности своих «низших гомологов», которые наблюдаются в фазовом равновесии.

4.7. Сравнительный анализ структур

Альтернативным способом, с помощью которого можно полуколичественно оценить заселенности позиций, является метод валентных усилий (МВУ). Согласно этому методу, валентность атома или его степень окисления в валентных и ионных соединениях можно определить с помощью длин связей по формуле:

$$V = \sum_i e^{\frac{R_0 - R_i}{b}} \quad (25)$$

, где V – валентность атома, i – номер связи из полиэдра, R_0 – стандартная длина связи для конкретной пары атомов [192], R_i – экспериментальная длина связи по уточнению структуры, b – эмпирический коэффициент (обычно 0.37).

Мы использовали метод наименьших квадратов (МНК) для уточнения параметра b (одновременно для всех представителей) и доли двухзарядного катиона при смешанной заселенности катионной позиции – x : $\text{Mn}^{\text{oct}}_x \text{Mn}^{\text{tetr}}_{1-x} B^{\text{oct}}_{1-x} B^{\text{tetr}}_{1+x} X_5$, $\text{Mn}^{\text{oct}}_{2x} \text{Mn}^{\text{tetr}}_{2(1-x)} B^{\text{oct}}_{2(1-x)} B^{\text{tetr}}_{2x} X_5$ ($B = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} , In^{3+} , $X = \text{S}^{2-}$, Se^{2-} для полученных соединений). Связь доли содержания иона w и его заряда Z с полученными валентностями V можно описать в общем виде уравнением:

$$\sum Z_i \cdot w_i = V \quad (26)$$

С учетом принятой доли Mn^{+2} в октаэдрической позиции за x получаются следующие уравнения:

- Для семейства «124»

$$2 \cdot x + 3 \cdot (1 - x) = V_{\text{oct.}} \quad (27)$$

$$3 \cdot \left(\frac{1+x}{2}\right) + 2 \cdot \left(\frac{1-x}{2}\right) = V_{\text{tetr.}} \quad (28)$$

- Для семейства «225»

$$2 \cdot x + 3 \cdot (1 - x) = V_{\text{oct.}} \quad (29)$$

$$3 \cdot x + 2 \cdot (1 - x) = V_{\text{tetr.}} \quad (30)$$

Минимизации подвергались суммы квадратов отклонений валентностей, вычисленных по уравнениям (25) и (27-30), соответственно. Значение параметра b после уточнения – 0.39. Полученные значения доли марганца в октаэдрической позиции отличаются от данных, полученными из уточнения кристаллической структуры (Таблица 35). Эти различия могут быть связаны с неточными значениями параметров R_0 , которые вычисляются в предположении ионных связей. В системах халькоген- d -металл маловероятно образование чисто ионных связей, кроме того, наличие большого числа неспаренных электронов у предполагаемого иона Mn^{2+} может дополнительно внести отклонение за счет обменных взаимодействий.

Значительные отклонения в случае $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ еще дополнительно могут быть связаны с дефектностью структуры образца, полученного с помощью закалки: расстояния катион-анион в данной структуре превышают соответствующие длины связей из литературных данных, что приводит к невозможности минимизации функции. Тем не менее, эти данные также показывают близость параметров внутри каждой группы («124» и «225»).

Таблица 35 – Доли x двухзарядного катиона в октаэдрической позиции, полученные с помощью метода валентных усилий (МВУ) и рентгеноструктурного анализа (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

Кристаллические структуры целевых соединений изоморфны двум структурным типам: MgAl₂Se₄ для «124» и Mg₂Al₂Se₅ для «225», поэтому существует возможность проследить закономерности смещения положения катионов внутри полиэдров во всех структурах (Таблица 36, Таблица 37).

Таблица 36 – Сравнение длин связей катион-анион (Å) в кристаллической структуре соединений «124»

Параметр	Значение		
	MgAl ₂ Se ₄ [152]	MnAl ₂ Se ₄	MnAl ₂ S ₄
Состав			
$A_{\text{окт.}}$			
$X_2(\times 6)$	2.618	2.621(1)	2.504(3)
$B_{\text{тетр.}}$			
$X_1(\times 3)$	2.447	2.431(3)	2.302(2)
$X_2(\times 1)$	2.377	2.424(7)	2.27(4)

Явных искажений в катионном окружении в структурах семейства «124» не наблюдается, катионы располагаются в центре октаэдра (по причинам симметрии). В тетраэдре длины связей также практически одинаковые, прослеживается незначительное удлинение связей с анионом X_1 по отношению к X_2 , что приводит к небольшому сдвигу центрального иона к середине блока вдоль направления [001].

Таблица 37 – Основные межатомные расстояния в структурах семейства «225» (Å)

Параметр	Значение					
	Mg ₂ Al ₂ Se ₅ [152]	Mn ₂ Ga ₂ S ₅	Mn ₂ Al ₂ Se ₅	Mn ₂ In ₂ Se ₅	Mn ₂ In ₂ Se ₅	Mn ₂ Al ₂ S ₅
$A_{\text{окт.}}$						
$X_1(\times 3)$	2.637	2.654(7)	2.78(2)	2.83(2)	2.950(5)	2.644(5)
$X_3(\times 3)$	2.698	2.47(1)	2.63(2)	2.67(2)	2.662 (7)	2.498(7)
$B_{\text{тетр.}}$						
$X_2(\times 3)$	2.490	2.343(9)	2.43(1)	2.55(1)	2.610(7)	2.292(5)
$X_3(\times 1)$	2.400	2.27(2)	2.42(3)	2.57(3)	2.50(2)	2.29(1)

В семействе «225» наблюдаются изменения: катион внутри октаэдра смещен в сторону края блока во всех соединениях, кроме $Mg_2Al_2Se_5$, у которого наблюдается сдвиг в сторону центра блока. Это может быть связано с магнитными взаимодействиями (магний заменяется на марганец), энергия которых может существенно изменяться от небольших смещений слоев марганца внутри блока. В отличие от представителей «124», в структуре представителей «225» присутствует 2 слоя катионов марганца, которые могут стремиться расположиться так, чтобы образовались связи Mn-X-Mn с углами 90 и 180° для наиболее эффективного обменного взаимодействия. При этом относительная разница в длинах связей во всех уточненных структурах примерно одинаковая: 5-7% (за исключением *in situ* эксперимента, для которого это изменение достигает 11%). Смещение катионов в тетраэдрическом окружении из центра полиэдра еще менее значительное, разница расстояний не превышает 3%, это вероятно связано с внешней частью блока, которая может деформироваться с меньшими затратами энергии. В системах на основе марганца и алюминия наблюдается практически идеальное центральное расположение катиона. Наибольшее смещение наблюдается в системе Mn-In-Se при нагревании, вероятно, из-за наибольшего радиуса In^{+3} и неравномерного теплового расширения ионов, приводящего к большей дифференциации ионов по размеру.

Общей чертой всех уточненных структур является преимущественное заселение тетраэдрической пустоты трехзарядным ионом: доля катионов 13-группы находится в диапазоне 73-82%, это же значение наблюдается и в литературных данных по изоструктурным соединениям, для которых уточняли смешанные заселенности, например, R-модификации $Mn_2In_2Se_5$ (80%) для «225», $MgIn_2Se_4$ (75%), $FeIn_2S_2Se_2$ (78%) для «124» [156,161,193]. Такое поведение может быть признаком сверхструктурного упорядочения как у представителя $FeGaInSe_4$ [154], однако на дифрактограммах не наблюдались дополнительные рефлексы. Можно предположить для доли = 75% статистическое чередование блоков $(A^{II})_{oct.}(B^{III}_2)_{tet.}S_4$ и $(B^{III})_{oct.}(A^{II}B^{III})_{tet.}S_4$ для «124» («прямые» и «обращенные» структуры, которые характерны для этой же стехиометрии в структурном типе шпинели), по аналогии и $(A^{II}_2)_{oct.}(B^{III}_2)_{tet.}S_5$ и $(A^{II}B^{III})_{oct.}(A^{II}B^{III})_{tet.}S_5$ для «225». Альтернативно можно предположить стабилизацию структуры за счет изменения заряда на границе блока, которая не приводит к дополнительным структурным изменениям.

Можно предположить связь стабильности данных слоистых структур с размерным фактором и оценить область их существования для дальнейших более точных поисков новых представителей. Для этого использовались ионные радиусы из справочных данных [194] (Таблица 38), а для вычисления размеров пустот использовали связь радиусов r (тетраэдрических и октаэдрических пустот) и R (атомов, образующих идеальную ПШУ):

$$r_{окт.} = (\sqrt{2} - 1) \cdot R \quad (31)$$

$$r_{\text{тетр.}} = \left(\frac{\sqrt{6}}{2} - 1\right) \cdot R \quad (32)$$

Из значений (Таблица 38, Таблица 39) видно, что радиус катиона Mn^{2+} больше пустот ПШУ из анионов серы, а в случае каркаса на основе селена его радиус практически совпадает с размером октаэдрической пустоты. При этом, Катионы Al^{3+} свободно могут поместиться и в октаэдрическую, и в тетраэдрическую пустоту для любых халькогенов, катионный радиус Ga^{3+} соответствует размеру октаэдрической пустоты и немного превышает размер тетраэдрической пустоты. Радиус катионов In^{3+} превышает размер пустот ПШУ как серы, так и селена.

Радиус Mn^{2+} требует искажения каркаса для образования структуры при заполнении любой из пустот, позволяя объяснить смешанную заселенность катионных позиций марганцем во всех структурах. Аналогично, по-видимому, искажения, создаваемые большим катионом индия, являются близкими к критичным, что проявляется в существовании фазы только при повышенной температуре и наличием полиморфизма у данного соединения.

Таблица 38 – Радиусы ионов (r) в тетраэдрическом (Т) и октаэдрическом(О) координационном окружении (КО)[194]

Ион	Mn^{2+}		Al^{3+}		Ga^{3+}		In^{3+}		S^{2-}		Se^{2-}		Te^{2-}	
	Т	О	Т	О	Т	О	Т	О	Т*	О	Т*	О	Т*	О
$r, \text{Å}$	0.66	0.83	0.39	0.54	0.47	0.62	0.62	0.8	1.81	1.84	1.95	1.98	2.18	2.21

*Значения, вычисленные из радиусов в октаэдрическом окружении через соотношение радиусов ионов O^{2-} в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении $k = 1.40/1.38$

Таблица 39 – Радиусы тетраэдрической и октаэдрической пустоты для ПШУ из халькогенов (Å)

	S^{2-}	Se^{2-}	Te^{2-}
$r_{\text{тетр.}}$	0.41	0.44	0.50
$r_{\text{окт.}}$	0.76	0.82	0.92

Так как структуры описываются как ПШУ из анионов халькогена и заполняемые тетраэдрические и октаэдрические пустоты образуются смежными атомами – можно предположить наличие некоторого постоянного отношения размеров данных пустот. Ввиду малого числа представителей семейства «225» для оценки области существования фаз использовали только группу соединений со структурой MgAl_2Se_4 . Мы предложили использовать аналог толеранс-фактора Гольдшмидта t . Толеранс-фактор t вычисляется как отношение нормированных (коэффициенты нормировки в данном случае берутся из уравнений 31-32) радиусов полиэдров r , которые могут быть представлены как сумма ионных радиусов соответствующих катионов A или B и анионов X для соединений со стехиометрией AB_2X_4 :

$$t = \frac{r_{\text{окт.}}^{\text{норм.}}}{r_{\text{тетр.}}^{\text{норм.}}} = \frac{(r_A + r_X) \cdot \left(\frac{\sqrt{6}}{2} - 1\right)}{(r_B + r_X) \cdot (\sqrt{2} - 1)} \quad (33)$$

Ввиду того, что радиусы ионов халькогенов в тетраэдрическом окружении неизвестны, для их расчета добавляли поправочный множитель по соотношению ионных радиусов для аниона O^{2-} в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении $k = 1.40/1.38$ (Таблица 38).

Значения t -фактора вычисляли для целевых фаз ($MgAl_2Se_4$, hR21,166) и их аналогов с симметрически независимыми тетраэдрическими пустотами ($ZnIn_2S_4$, hR21,160), а также для двух крупных семейств – шпинелей ($MgAl_2O_4$, cF56,227) и структурного типа $CdGa_2S_4$ (tI14,82), представители которых встречались в виде политипов у целевых соединений. Для шпинелей выбирали только халькогенидных представителей. Информацию о структурах получали из базы данных неорганических соединений Пирсона[195]. Полученные значения t -фактора группировали по семействам и строили гистограммы частот для интервальных вариационных рядов (Рисунок 62). Общее число учтённых представителей для статистики: 19 для «124», 88 для шпинелей, 34 для $CdGa_2Se_4$ (Приложение С Таблица С. 1, Таблица С. 2, Таблица С. 3).

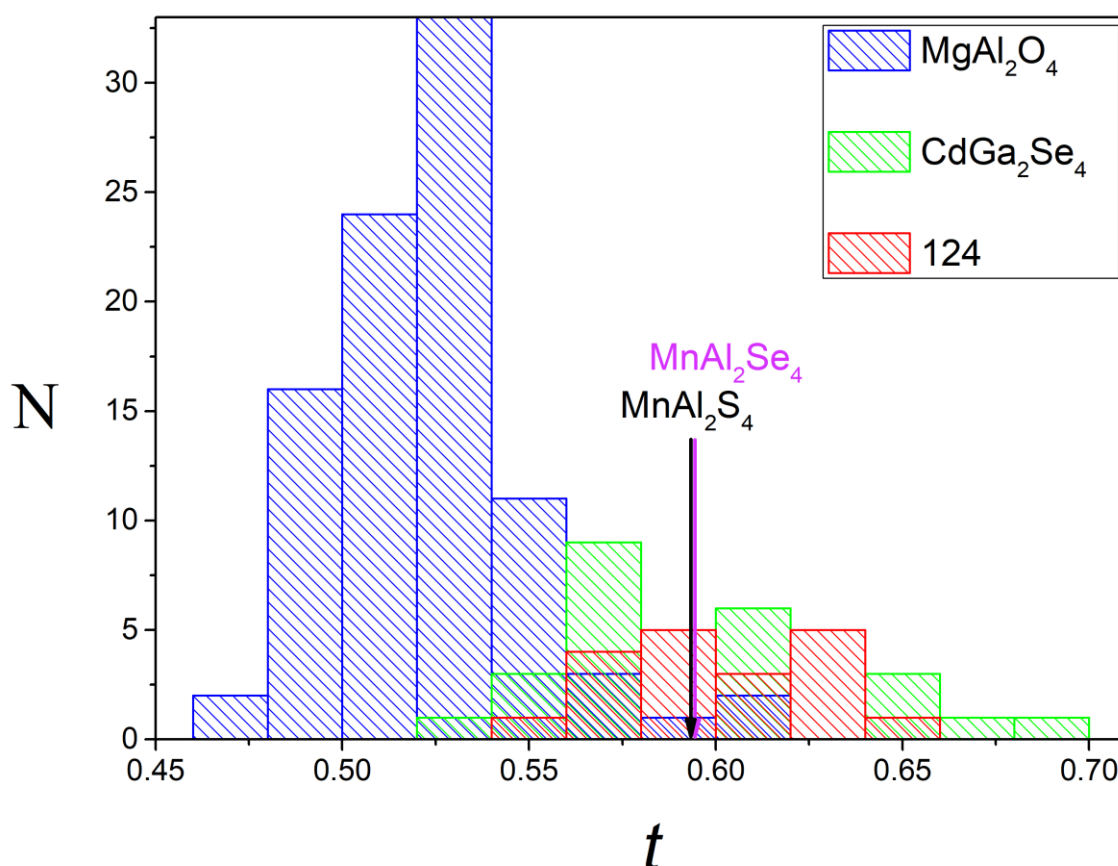


Рисунок 62 – Гистограмма интервального вариационного ряда для t -фактора представителей семейств шпинелей ($MgAl_2O_4$, синий), структурного типа $CdGa_2Se_4$ (зеленый) и целевых соединений структурного типа $MgAl_2Se_4$ (124, красный). Стрелками указан t -фактор соединений, полученных в данной работе

Полученные гистограммы позволяют подтвердить перекрытие областей существования крупных семейств, внутри которой присутствуют целевые слоистые соединения. Пересечение также объясняет и наличие полноти у выбранных соединений. Наличие независимой области существования соединений со структурой $MgAl_2Se_4$ прослеживается и на карте структурных полей в зависимости от радиусов r_A и r_B для тех же выбранных соединений (Рисунок 63). Эти данные подтверждают гипотезу о влиянии форм-фактора на устойчивость данного структурного типа. Значения t для искомых структур можно представить в виде отрезка $[0.54; 0.66]$. Для наглядности приведены t -факторы для полученных в данной работе соединений с учетом смешанной заселенности (Таблица 40).

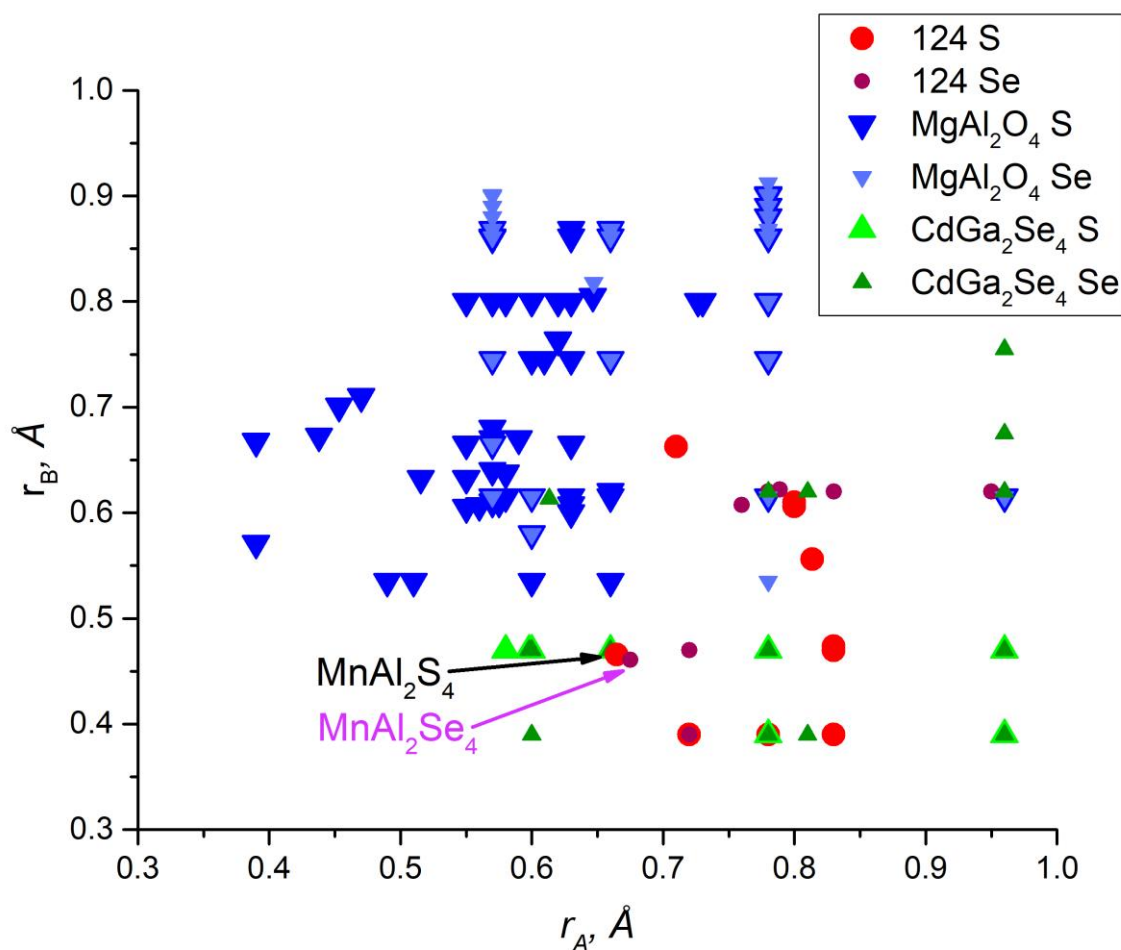


Рисунок 63 – Карта структурных полей в зависимости от радиусов катионов A и B для выбранных сульфидов и селенидов со структурами $MgAl_2Se_4$ (красные кружки), $MgAl_2O_4$ (синие треугольники) и $CdGa_2Se_4$ (зеленые треугольники)

Таблица 40 – Толеранс-фактор t для различных целевых составов, зеленым выделены полученные соединения со слоистыми структурами $MgAl_2Se_4$ и $Mg_2Al_2Se_5$

MnB_2X_4	$X = S^{2-}$	$X = Se^{2-}$	$X = Te^{2-}$		$Mn_2B_2X_5$	$X = S^{2-}$	$X = Se^{2-}$	$X = Te^{2-}$
$B = Al^{3+}$	0.596	0.593	0.588		$B = Al^{3+}$	0.621	0.617	0.610
$B = Ga^{3+}$	0.590	0.588	0.584		$B = Ga^{3+}$	0.608	0.604	0.599
$B = In^{3+}$	0.584	0.581	0.578		$B = In^{3+}$	0.586	0.583	0.580

4.8. 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 нанoeлектроники. 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.

5. Основные результаты и выводы

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Получены новые представители семейств «124» и «225» на основе марганца MnAl_2Se_4 , $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{S}_5$, $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$, $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ и показано, что они кристаллизуются в структурных типах MgAl_2Se_4 и $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$, соответственно. Подтверждено, что разнообразие соединений «124» и «225» достигается за счет гибкости структурных блоков, способных вмещать различные ионы: Mn^{2+} , $\text{Cr}^{2+/3+}$, 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 точечность фаз по составу, и сделан вывод о точечности 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.

6. 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.

7. Список сокращений и условных обозначений

- ГЦК – гранецентрированная кубическая
- ГПУ – гексагональная плотнейшая упаковка
- ПШУ – плотнейшая шаровая упаковка
- РЗЭ – редкоземельный элемент
- к.ч. – координационное число
- ПХО – плазменно-химическое осаждение из газовой фазы
- ХОГФ – химическое осаждение из газовой фазы
- МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия
- АСО – атомно-слоевое осаждение
- ЖЭ – жидкостная эксфолиация
- МЭ – механическая эксфолиация
- ФМ – ферромагнитный
- АФМ – антиферромагнитный
- «124» - семейство слоистых соединений со стехиометрией AB_2X_4 (например, $MgAl_2Se_4$)
- «225» - семейство слоистых соединений со стехиометрией $A_2B_2X_5$ (например, $Mg_2Al_2Se_5$)
- «1111» - семейство слоистых соединений со стехиометрией $ABXX'$ (например, $AgLaSO$)
- «122» - семейство слоистых соединений со стехиометрией AB_2X_2 (например, $CeAl_2Ga_2$)
- «2322» - семейство слоистых соединений со стехиометрией $A_2B_3P_2X_2$ (например, $Ba_2Mn_3As_2O_2$)
- РСМА – рентгеноспектральный микроанализ
- РФА – рентгенофазовый анализ
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- СЭМ – сканирующая (растровая) электронная микроскопия
- ПЭМ (ВР) – просвечивающая электронная микроскопия (высокого разрешения)

8. Список литературы

1. Kganyago K. R., Ngoepe P. E. Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite // *Phys. Rev. B*. 2003. T. 68. C. 205111.
2. Li Q., Yao Z., Wu J., Mitra S., Hao S., Sahu T.S., Li Y., Wolverton C., Dravid V.P. Intermediate phases in sodium intercalation into MoS₂ nanosheets and their implications for sodium-ion batteries // *Nano Energy*. Elsevier, 2017. T. 38. C. 342–349.
3. Liang X., Zang Y., Xu Y., Tan X., Hou W., Wang L., Sun Y. Sorption of metal cations on layered double hydroxides // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* Elsevier, 2013. T. 433. C. 122-131.
4. Liu F.Y., Jiang Y.R., Chen C.C., Lee W.W. Novel synthesis of PbBiO₂Cl/BiOCl nanocomposite with enhanced visible-driven-light photocatalytic activity // *Catal. Today*. Elsevier, 2018. T. 300. C. 112–123.
5. May A.F., Ovchinnikov D., Zheng Q., Hermann R., Calder S., Huang B., Fei Z., Liu Y., Xu X., McGuire M.A. Ferromagnetism Near Room Temperature in the Cleavable van der Waals Crystal Fe₅GeTe₂ // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2019. T. 13, № 4. C. 4436–4442.
6. Seo J., Kim D.Y., An E.S., Kim K., Kim G.Y., Hwang S.Y., Kim D.W., Jang B.G., Kim H., Eom G., Seo S.Y., Muntwiler M., Lee J., Watanabe K., Taniguchi T., Jo Y.J., Lee J., Min B.I., Jo M.H., Yeom H.W., Choi S.-Y., Shim J.H., Kim J.S. Nearly room temperature ferromagnetism in a magnetic metal-rich van der Waals metal // *Sci. Adv.* American Association for the Advancement of Science, 2020. T. 6, № 3.
7. Oliveira F.M., Antonatos N., Mazánek V., Sedmidubský D., Sofer Z., Gusmão R. Exfoliated Fe₃GeTe₂ and Ni₃GeTe₂ materials as water splitting electrocatalysts // *FlatChem*. Elsevier, 2022. T. 32. C. 100334.
8. Antolini E. LiCoO₂: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties // *Solid State Ion*. Elsevier, 2004. T. 170, № 3–4. C. 159–171.
9. Lopez-Varo P., Jiménez-Tejada J.A., García-Rosell M., Ravishankar S., Garcia-Belmonte G., Bisquert J., Almora O. Device Physics of Hybrid Perovskite Solar cells: Theory and Experiment // *Adv. Energy Mater.* John Wiley & Sons, Ltd, 2018. T. 8, № 14. C. 1702772.
10. Wu T., Mayaffre H., Krämer S., Horvatić M., Berthierl C., Hardy W.N., Liang R., Bonn D.A., Julien M.H. Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor YBa₂Cu₃O_y // *Nature* 2011 477:7363. Nature Publishing Group, 2011. T. 477, № 7363. C. 191-194.
11. Ren C., Wang Z.S., Luo H.Q., Yang H., Shan L., Wen H.H. Evidence for two energy gaps in superconducting Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ single crystals and the breakdown of the uemura plot // *Phys. Rev. Lett.* 2008. T. 101, № 25.

12. Snedden A., Lightfoot P., Dinges T., Islam M.S. Defect and dopant properties of the Aurivillius phase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *J. Solid State Chem.* Academic Press, 2004. T. 177, № 10. C. 3660–3665.
13. Casto L.D., Clune A.J., Yokosuk M.O., Musfeldt J.L., Williams T.J., Zhuang H.L., Lin M.W., Xiao K., Hennig R.G., Sales B.C., Yan J.-Q., Mandrus D. Strong spin-lattice coupling in CrSiTe_3 // *APL Mater.* American Institute of Physics Inc., 2015. T. 3, № 4. C. 41515.
14. Dann S.E., Weller M.T., Currie D.B., Thomas M.F., Al-Rawwas A.D. Structure and magnetic properties of Sr_2FeO_4 and $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ studied by powder neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy // *J. Mater. Chem.* The Royal Society of Chemistry, 1993. T. 3, № 12. C. 1231-1237.
15. Rouxel J., Meerschaut A., Wiegers G. A. Chalcogenide misfit layer compounds // *J. Alloys Compd.* Elsevier, 1995. T. 229, № 1. C. 144–157.
16. Wang Z., Wu S., Ji L., Cao G. Block-layer model for intergrowth structures // *Nano Research* 2021 14:10. Springer, 2021. T. 14, № 10. C. 3629–3635.
17. Kusainova A.M., Stefanovich S.Y., Irvine J.T.S., Lightfoot P. Structure–property correlations in the new ferroelectric $\text{Bi}_5\text{PbTi}_3\text{O}_{14}\text{Cl}$ and related layered oxyhalide intergrowth phases // *J. Mater. Chem.* The Royal Society of Chemistry, 2002. T. 12, № 12. C. 3413–3418.
18. Сидоров Ю., Дворецкий С., Варавин В. Молекулярно-лучевая эпитаксия твердых растворов кадмий–ртуть–теллур на «альтернативных» подложках // *Физика и техника* . 2001. T. 35, № 9. C. 1092–1101.
19. Yu W.J., Li Z., Zhou H., Chen Y., Wang Y., Huang Y., Duan X. Vertically stacked multi-heterostructures of layered materials for logic transistors and complementary inverters // *Nature Materials* 2013 12:3. Nature Publishing Group, 2012. T. 12, № 3. C. 246–252.
20. Ahn E. C. 2D materials for spintronic devices // *npj 2D Materials and Applications* 2020 4:1, Nature Publishing Group, 2020. T. 4, № 1. C. 1–14.
21. Trucano P., Chen R. Structure of graphite by neutron diffraction // *Nature* 1975 258:5531. Nature Publishing Group, 1975. T. 258, № 5531. C. 136–137.
22. Shiell T.B., Zhu L., Cook B.A., Bradby J.E., McCulloch D.G., Strobel T.A. Bulk Crystalline 4H-Silicon through a Metastable Allotropic Transition // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2021. T. 126, № 21.
23. Brown A., Rundqvist S. Refinement of the crystal structure of black phosphorus // *International Union of Crystallography*, 1965. T. 19, № 4. C. 684–685.
24. Schiferl D., Barrett C. S. The crystal structure of arsenic at 4.2, 78 and 299°K // *International Union of Crystallography*, 1969. T. 2, № 1. C. 30–36.
25. Cucka P., Barrett C. S. The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi // *Acta Crystallogr.* International Union of Crystallography (IUCr), 1962. T. 15, № 9. C. 865-872.

26. Sokhor M. I., Glukhov V. P. SILICON CARBIDES WITH WURTZITE STRUCTURE // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1965. T. 10, № 3. C. 341.
27. Pease R. S. An X-ray study of boron nitride // *Acta Crystallogr. International Union of Crystallography (IUCr)*, 1952. T. 5, № 3. C. 356–361.
28. Hägg G., Kindström A.-L. Röntgenuntersuchung am System Eisen—Selen // *Zeitschrift für Physikalische Chemie. De Gruyter (O)*, 1933. T. 22B, № 1. C. 453–464.
29. Lennie A.R., Redfern S.A.T., Schofield P.F., Vaughan D.J. Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS // *Mineral. Mag. Cambridge University Press*, 1995. T. 59, № 397. C. 677–683.
30. Bordovskii G. A., IZVOZCHI. V.A. POLYMORPHISM OF LEAD OXIDE SINGLE CRYSTALS // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1968. T. 12, № 5. C. 818.
31. Semeliov S. A., Vlasov V. A. Electron Diffraction Investigation of the Phases in the Gallium-Tellurium System // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1964. T. 8. C. 704–708.
32. Popović S., Tonejc A., Gržeta-Plenković B., Čelustka B., Trojko R. Revised and new crystal data for indium selenides // [urn:issn:0021-8898](https://doi.org/10.1107/S0021-889819790004016). International Union of Crystallography, 1979. T. 12, № 4. C. 416–420.
33. d'Amour H., Holzapfel W.B., Polian A., Chevy A. Crystal structure of a new high pressure polymorph of GaS // *Solid State Commun. Pergamon*, 1982. T. 44, № 6. C. 853–855.
34. Tarascon J.M., Vaughan G., Chabre Y., Seguin L., Anne M., Strobel P., Amatucci G. *In Situ* Structural and Electrochemical Study of Ni_{1-x}Co_xO₂ Metastable Oxides Prepared by Soft Chemistry // *J. Solid State Chem. Academic Press*, 1999. T. 147, № 1. C. 410–420.
35. Wollan E. O., Koehler W. C., Wilkinson M. K. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of MnBr₂ // *Physical Review*. 1958. T. 110, № 3. C. 638–646.
36. van Bruggen C.F., Haange R.J., Wieggers G.A., de Boer D.K.G. CrSe₂, a new layered dichalcogenide // *Physica B+C. North-Holland*, 1980. T. 99, № 1–4. C. 166–172.
37. Passaretti J.D., Kaner R.B., Kershaw R., Wold A. Synthesis of Poorly Crystallized Platinum Metal Dichalcogenides // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 1981. T. 20, № 2. C. 501-503.
38. Bozorth R. M. The crystal structure of cadmium iodide // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1922. T. 44, № 10. C. 2232–2236.
39. Brixner L. H. Preparation and properties of the single crystalline AB₂-type selenides and tellurides of niobium, tantalum, molybdenum and tungsten // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. Pergamon*, 1962. T. 24, № 3. C. 257–263.
40. Keve E. T., Skapski A. C. The Crystal Structure of Dicalcium Nitride // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 1968. T. 7, № 9. C. 1757–1761.

41. Ferrari A., Braibanti A., Bigliardi G. Refinement of the crystal structure of NiCl_2 and of unit-cell parameters of some anhydrous chlorides of divalent metals // urn:issn:0365-110X. International Union of Crystallography, 1963. T. 16, № 8. C. 846–847.
42. Partin D. E., O’Keeffe M. The structures and crystal chemistry of magnesium chloride and cadmium chloride // J. Solid State Chem. Academic Press, 1991. T. 95, № 1. C. 176–183.
43. Schutte W. J., De Boer J. L., Jellinek F. Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide // J. Solid State Chem. Academic Press, 1987. T. 70, № 2. C. 207–209.
44. Hassler E., Lundström T., Tergenius L. E. The crystal chemistry of platinum metal borides // Journal of the Less Common Metals. – 1979. – T. 67. – №. 2. – C. 567-572.
45. Murray R., Evans B. The thermal expansion of $2H\text{-MoS}_2$ and $2H\text{-WSe}_2$ between 10 and 320 K // International Union of Crystallography, 1979. T. 12, № 3. C. 312–315.
46. Wolpert E. H., Cassidy S. J., Goodwin A. L. Polytypism of layered MX_2 materials // Phys. Rev. Mater. American Physical Society, 2023. T. 7, № 9.
47. Trotter J., Zobel T. The crystal structure of SbI_3 and BiI_3 // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. De Gruyter (O), 1966. T. 123, № 1–6. C. 67–72.
48. Morosin B., Narath A. X-Ray Diffraction and Nuclear Quadrupole Resonance Studies of Chromium Trichloride // J. Chem. Phys. AIP Publishing, 1964. T. 40, № 7. C. 1958–1967.
49. Triyanov S. I. Crystal structure of FeCl_3 polytypes // Russian journal of inorganic chemistry. 1993. T. 38, № 12. C. 1821–1824.
50. Van Smaalen S., De Boer J.L., Meetsma A., Graafsma H., Sheu H.S., Darovskikh A., Coppens P., Levy F. Determination of the structural distortions corresponding to the q1- and q2-type modulations in niobium triselenide NbSe_3 // Phys. Rev. B. 1992. T. 45, № 6. C. 3103–3106.
51. Meerschaut A., Guemas L., Rouxel J. Structure and properties of the new phase of the pseudo one-dimensional compound TaS_3 // J. Solid State Chem. Academic Press, 1981. T. 36, № 1. C. 118-123.
52. Feutelais Y., Legendre B., Rodier N., Agafonov V. A study of the phases in the bismuth - tellurium system // Mater. Res. Bull. Pergamon, 1993. T. 28, № 6. C. 591–596.
53. Sakai N., Kajiwara T., Takemura K., Minomura S., Fujii Y. Pressure-induced phase transition in Sb_2Te_3 // Solid State Commun. Pergamon, 1981. T. 40, № 12. C. 1045–1047.
54. El-Sayed K., Heiba Z. K., Abdel-Rahman A. M. Crystal structure analysis and refinement of Kalabsha kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) // Crystal Research and Technology. John Wiley & Sons, Ltd, 1990. T. 25, № 3. C. 305–312.
55. Zvyagin B. B. Electron diffraction determination of the structure of kaolinite // Kristallografiya. 1960. T. 5. C. 32–41.

56. Saalfeld H., Wedde M. Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$ // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater. De Gruyter (O)*, 1974. T. 139, № 1–6. C. 129–135.
57. Krstanovic I., Karanovic L. Crystal structure of two lizardites, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ // *Neues Jahrbuch fur Mineralogie-Monatshefte*. 1995. T. 5. C. 193–201.
58. Arakcheeva A., Pushcharovskii D., Rastsvetaeva R. Crystal Structure and Comparative Crystal Chemistry of $\text{Al}_2\text{Mg}_4(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a New Mineral from the Hydrotalcite-Manasseite Group // *Crystallography Reports*. 1996. T. 41, № 6. C. 972–981.
59. Nalawade P., Aware B., Kadam V.J., Hirlekar R.S. Layered double hydroxides: A review // *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2009. T. 68. C. 267–272.
60. Ghose S. The crystal structure of hydrozincite, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ // *Acta Crystallogr. International Union of Crystallography (IUCr)*, 1964. T. 17, № 8. C. 1051–1057.
61. Kubozono H. Structural analysis for novel materials exhibiting exotic properties. II. A structural study of new geometrically frustrated spin systems $\text{M}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ // *Reports of the faculty of science and engineering, Saga University*. 2006. T. 35. C. 13.
62. Eriksson L., Louër D., Werner P. E. Crystal structure determination and rietveld refinement of $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ // *J. Solid State Chem. Academic Press*, 1989. T. 81, № 1. C. 9–20.
63. Oswald H.R., Reller A., Schmalte H.W., Dubler E. Structure of copper(II) hydroxide, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ // *International Union of Crystallography*, 1990. T. 46, № 12. C. 2279–2284.
64. Yapryntsev A. D., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Layered rare-earth hydroxides: a new family of anion-exchangeable layered inorganic materials // *Russian Chemical Reviews*, 2020. T. 89, № 6. C. 629–666.
65. Geng F., Xin H., Matsushita Y., Ma R., Tanaka M., Izumi F., Iyi N., Sasaki T. New Layered Rare-Earth Hydroxides with Anion-Exchange Properties // *Chemistry – A European Journal. John Wiley & Sons, Ltd*, 2008. T. 14, № 30. C. 9255–9260.
66. Demyanets L. N. Hydrothermal synthesis, X-ray diffraction, and thermogravimetric study of rare-earth hydroxychlorides $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$ // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1974. T. 18. C. 806.
67. Li H., Sheng T., Xue Z., Zhu X., Hu S., Wen Y., Fu R., Zhuo C., Wu X. Synthesis, structure, characterization, and multifunctional properties of a family of rare earth organic frameworks // *CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry*, 2017. T. 19, № 15. C. 2106–2112.
68. Milne C.J., Lightfoot P., Jorgensen J.D., Short S. Synthesis and structure of $\text{Bi}_2\text{LaO}_4\text{Cl}$: a novel variant of the sillen phases // *J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry*, 1995. T. 5, № 9. C. 1419–1421.
69. Keramidis K. G., Voutsas G. P., Rentzeperis P. I. The crystal structure of BiOCl // *Zeitschrift fur Kristallographie - New Crystal Structures. De Gruyter (O)*, 1993. T. 205, № Part-1. C. 35–40.
70. Lopatkin S. S. The layer oxide chlorides MBiO_2Cl // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1987. T. 32. C. 1006.

71. Juza R., Heners J. Über Nitridhalogenide des Titans und Zirkons // *Z. Anorg. Allg. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd, 1964. T. 332, № 3–4. C. 159–172.
72. Kauzlarich S.M., Stanton J.L., Faber J., Averill B.A. Neutron Profile Refinement of the Structure of FeOCl and FeOCl(TTF)_{1/8.5} // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1986. T. 108, № 25. C. 7946–7951.
73. Müller-Buschbaum H., Wilkens J. Ein Beitrag über Sr₂RuO₄ und Sr₃Ru₂O₇ Zur Oktaederstreckung von M⁴⁺ in K₂NiF₄⁻ und Sr₃Ti₂O₇-Typ-Verbindungen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd, 1990. T. 591, № 1. C. 161–166.
74. Ruddlesden S. N., Popper P. New compounds of the K₂NiF₄ type // *International Union of Crystallography*, 1957. T. 10, № 8. C. 538–539.
75. Hervoches C. H., Lightfoot P. A Variable-Temperature Powder Neutron Diffraction Study of Ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ // *Chemistry of Materials. American Chemical Society*, 1999. T. 11, № 11. C. 3359–3364.
76. Aurivillius B. Mixed Bismuth Oxides with Layer lattices I. The structure type of CaNb₂Bi₂O₉ // *Arkiv Kemi.* 1949. T. 1, № 54. C. 463–480.
77. Yanovskii V. K., Voronkova V. I. Polymorphism and Properties of Bi₂WO₆ and Bi₂MoO₆ // *physica status solidi (a).* John Wiley & Sons, Ltd, 1986. T. 93, № 1. C. 57–66.
78. Hong Y.S., Kim S.J., Kim S.J., Choy J.H. B-site cation arrangement and crystal structure of layered perovskite compounds CsLn₂Ti₂NbO₁₀ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) and CsCaLaTiNb₂O₁₀ // *J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry*, 2000. T. 10, № 5. C. 1209–1214.
79. Snedden A., Knight K. S., Lightfoot P. Structural distortions in the layered perovskites CsANb₂O₇ (A=Nd, Bi) // *J. Solid State Chem. Academic Press*, 2003. T. 173, № 2. C. 309–313.
80. Toda K., Kurita S., Sato M. Synthesis and ionic conductivity of novel layered perovskite compounds, AgLaTiO₄ and AgEuTiO₄ // *Solid State Ion. Elsevier*, 1995. T. 81, № 3–4. C. 267–271.
81. Niu T., Xue Q., Yip H. L. Advances in Dion-Jacobson phase two-dimensional metal halide perovskite solar cells // *Nanophotonics. De Gruyter Open Ltd*, 2021. T. 10, № 8. C. 2069–2102.
82. Wiedenmann A., Rossat-Mignod J., Louisy A., Brec R., Rouxel J. Neutron diffraction study of the layered compounds MnPSe₃ and FePSe₃ // *Solid State Commun. Pergamon*, 1981. T. 40, № 12. C. 1067–1072.
83. Ouvrard G., Brec R., Rouxel J. Structural determination of some MPS₃ layered phases (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cd) // *Mater. Res. Bull. Pergamon*, 1985. T. 20, № 10. C. 1181–1189.
84. Pfeiff R., Kniep R. Quaternary selenodiphosphates(IV): M^IM^{III}[P₂Se₆], (M^I = Cu, Ag; M^{III} = Cr, Al, Ga, In) // *J. Alloys Compd. Elsevier*, 1992. T. 186, № 1. C. 111–133.
85. Klingen W., Ott R., Hahn H. Über die Darstellung und Eigenschaften von Hexathio- und Hexaselenohypodiphosphaten // *Z. Anorg. Allg. Chem. Wiley*, 1973. T. 396, № 3. C. 271–278.

86. Kurosawa K., Saito S., Yamaguchi Y. Neutron diffraction study on MnPS_3 and FePS_3 // Journal of the Physical Society of Japan. – 1983. – T. 52. – №. 11. – C. 3919-3926.
87. Pfeiff R., Kniep R. Darstellung von quaternären Selenodiphosphaten(IV) aus Halogenidschmelzen: Die Kristallstruktur des $\text{CuAl}[\text{P}_2\text{Se}_6]$ // Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences. De Gruyter, 1993. T. 48, № 9. C. 1270–1274.
88. Katty A., Soled S., Wold A. Crystal growth and characterization of $\text{In}_{2/3}\text{PSe}_3$ // Materials Research Bulletin. – 1977. – T. 12. – №. 6. – C. 663-666.
89. Cardeaux V., Ouvrard G., Grenier J.C., Laligant Y. Magnetic structure of the new layered ferromagnetic chromium hexatellurosilicate $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ // J. Magn. Magn. Mater. North-Holland, 1991. T. 94, № 1–2. C. 127–133.
90. Cardeaux V., Brunet D., Ouvrard G., Andre G. Crystallographic, magnetic and electronic structures of a new layered ferromagnetic compound $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ // Journal of Physics: Condensed Matter. IOP Publishing, 1995. T. 7, № 1. C. 69.
91. Clarke S.J., Adamson P., Herkelrath S.J.C., Rutt O.J., Parker D.R., Pitcher M.J., Smura C.F. Structures, physical properties, and chemistry of layered oxychalcogenides and oxypnictides // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2008. T. 47, № 19. C. 8473–8486.
92. Guo Z., Sun F., Yuan W. Chemical Intercalations in Layered Transition Metal Chalcogenides: Syntheses, Structures, and Related Properties // Cryst. Growth Des. American Chemical Society, 2017. T. 17, № 4. C. 2238–2253.
93. Zhu W.J., Huang Y.Z., Wu F., Dong C., Chen H., Zhao Z.X. Synthesis and crystal structure of barium copper fluochalcogenides: $[\text{BaCuFQ}]$ ($Q=\text{S}, \text{Se}$) // Mater. Res. Bull. Pergamon, 1994. T. 29, № 5. C. 505–508.
94. Motomitsu E., Yanagi H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Synthesis, structure and physical properties of layered semiconductors MCuFCh ($M=\text{Sr}, \text{Eu}$, $\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}$) // J. Solid State Chem. Academic Press, 2006. T. 179, № 6. C. 1668–1673.
95. Quebe P., Terbüchte L. J., Jeitschko W. Quaternary rare earth transition metal arsenide oxides RTAsO ($T=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}$) with ZrCuSiAs type structure // J. Alloys Compd. Elsevier, 2000. T. 302, № 1-2. C. 70–74.
96. Leciejewicz J., Siek S., Szytuła A. Structural properties of ThT_2Si_2 compounds // Journal of the Less Common Metals. Elsevier, 1988. T. 144, № 2. C. L9–L13.
97. Marchand R., Jeitschko W. Ternary lanthanoid-transition metal pnictides with ThCr_2Si_2 -type structure // J. Solid State Chem. Academic Press, 1978. T. 24, № 3–4. C. 351–357.
98. Mewis A. Polymorphie bei APd_2X_2 -Verbindungen ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$; $X = \text{As}, \text{Sb}$) // Z. Anorg. Allg. Chem. John Wiley & Sons, Ltd, 1986. T. 536, № 5. C. 7–14.

99. Gignoux D., Schmitt D., Zerguine M., Bauer E., Pillmayr N., Henry J.Y., Nguyen V.N., Rossat-Mignod J. Magnetic properties and magnetic structure of $CeAl_2Ga_2$ // J. Magn. Mater. North-Holland, 1988. T. 74, № 1. C. 1–6.
100. Brechtel E., Cordier G., Schäfer H. On Oxidpnictides: Preparation and Crystal Structure of $A_2Mn_3B_2O_2$ with $A = Sr, Ba$ and $B = As, Sb, Bi$ // Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences. De Gruyter, 1979. T. 34, № 6. C. 777–780.
101. Brock S.L., Raju N.P., Greedan J.E., Kauzlarich S.M. The magnetic structures of the mixed layer pnictide oxide compounds $Sr_2Mn_3Pn_2O_2$ ($Pn = As, Sb$) // J. Alloys Compd. Elsevier, 1996. T. 237, № 1–2. C. 9–19.
102. Ozawa T.C., Kauzlarich S.M., Bieringer M., Wiebe C.R., Greedan J.E., Gardner J.S. The Effect of Interlayer Cations on the Magnetic Properties of the Mixed-Metal Pnictide Oxides: $A_2MnZn_2As_2O_2$ ($A = Sr, Ba$) // Chemistry of Materials. American Chemical Society, 2001. T. 13, № 3. C. 973–980.
103. Kimizuka N., Isobe M., Nakamura M., Mohri T. Syntheses and Crystallographic Data of the Homologous Compounds $InFeO_3(ZnO)_m$, ($m = 1, 2, 3, 7, 11, 13, 15, \text{ and } 19$) and $Fe_2O_3(ZnO)_m$ ($m = 8$ and 9) in the $In_2O_3-ZnFe_2O_4-ZnO$ System // J. Solid State Chem. Academic Press, 1993. T. 103, № 2. C. 394–402.
104. Cannillo E., Giuseppetti G., Tazzoli U. On the crystal structure of leucophanite // International Union of Crystallography, 1969. T. 25, № 5. C. 993–993.
105. Cascarano G., Dogguy-Smiri L., Dung N. H. Surstructures par pseudo-translation. 1. Structure cristalline du polytype hexagonal 2H du pentasulfure de difer et digallium // International Union of Crystallography, 1987. T. 43, № 11. C. 2050–2053.
106. Siwert H., Lutz H. D. Phase relationships of the quaternary systems $MCr_2Se_4-MGa_2Se_4$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$): New layered $ZnIn_2S_4$ -III type selenides // J. Solid State Chem. Academic Press, 1987. T. 69, № 2. C. 215–218.
107. Штыков С. Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // Российский химический журнал. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2008. Т. 52, № 2.
108. Justo Y., Moreels I., Lambert K., Hens Z. Langmuir–Blodgett monolayers of colloidal lead chalcogenide quantum dots: morphology and photoluminescence // Nanotechnology. IOP Publishing, 2010. T. 21, № 29. C. 295606.
109. Narayanam P.K., Soni P., Srinivasa R.S., Talwar S.S., Major S.S. Strong and tunable blue luminescence from $Cd_{1-x}Zn_xS$ alloy nanocrystallites grown in Langmuir-Blodgett multilayers // Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society, 2013. T. 117, № 8. C. 4314–4325.

110. Blinov L. M. Physical Properties and Applications of Langmuir Monomolecular and Multimolecular Structures // Russian Chemical Reviews, 1983. T. 52, № 8. С. 713–735.
111. Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., Strano M.S., Coleman J.N. Liquid Exfoliation of Layered Materials // Science (1979), American Association for the Advancement of Science, 2013. T. 340, № 6139.
112. Wei C., Roy A., Tripathi M., Aljarid K.A., Salvage J.P., Roe S.M., Arenal R., Boland C.S. Exotic electronic properties of 2D nanosheets isolated from liquid phase exfoliated phyllosilicate minerals // Advanced Materials. – 2023. – T. 35. – №. 39. – С. 2303570.
113. Su J., Wang M., Liu G., Li H., Han J., Zhai T. Air-Stable 2D Intrinsic Ferromagnetic Ta₃FeS₆ with Four Months Durability // Advanced Science. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. T. 7, № 22. С. 2001722.
114. Li H., Ruan S., Zeng Y. J. Intrinsic Van Der Waals Magnetic Materials from Bulk to the 2D Limit: New Frontiers of Spintronics // Advanced Materials. John Wiley & Sons, Ltd, 2019. T. 31, № 27. С. 1900065.
115. Mortelmans W., De Gendt S., Heyns M., Merckling C. Epitaxy of 2D chalcogenides: Aspects and consequences of weak van der Waals coupling // Appl. Mater. Today. Elsevier, 2021. T. 22. С. 100975.
116. Ващенко А. В. ВАРИАНТЫ КОСМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ В КОСМИЧЕСКОМ ПРОСТРАНСТВЕ // Труды МАИ. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», 2007. № 27.
117. Kim Y., Woo W.J., Kim D., Lee S., Chung S. min, Park J., Kim H. Atomic-Layer-Deposition-Based 2D Transition Metal Chalcogenides: Synthesis, Modulation, and Applications // Advanced Materials. John Wiley & Sons, Ltd, 2021. T. 33, № 47. С. 2005907.
118. Venkatraman K., Gusley R., Lesak A., Akolkar R. Electrochemistry-enabled atomic layer deposition of copper: Investigation of the deposit growth rate and roughness // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. American Vacuum Society, 2019. T. 37, № 2. С. 20901.
119. Симонов О. Атомно-слоевое осаждение-технология, меняющая мир // Наноиндустрия. 2015. Т. 4. С. 40–45.
120. Пикосан О., Малинен Т., Костамо Ю., Ли В.-М., Пильви Т. Способ и устройство для атомно-слоевого осаждения. RU 2 702 669 C2, 2015.
121. Меууаппан М., Delzeit L., Cassell A., Hash D. Carbon nanotube growth by PECVD: a review // Plasma Sources Sci. Technol. IOP Publishing, 2003. T. 12, № 2. С. 205.

122. Huang H., Winchester K.J., Suvorova A., Lawn B.R., Liu Y., Hu X.Z., Dell J.M., Faraone L. Effect of deposition conditions on mechanical properties of low-temperature PECVD silicon nitride films // *Materials Science and Engineering: A*. Elsevier, 2006. T. 435–436. C. 453–459.
123. Och M., Martin M.B., Dlubak B., Seneor P., Mattevi C. Synthesis of emerging 2D layered magnetic materials // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2021. T. 13, № 4. C. 2157–2180.
124. Barreca D., Camporese A., Casarin M., El Habra N., Gasparotto A., Natali M., Rossetto G., Tondello E., Zanella P. MOCVD Growth and Characterization of Cobalt Phosphide Thin Films on InP Substrates // *J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society*, 2004. T. 151, № 9. C. 638.
125. Maury F. Trends in precursor selection for MOCVD // *Chemical Vapor Deposition*. Wiley, 1996. T. 2, № 3. C. 113–116.
126. Tiwari S.K., Kumar V., Huczko A., Oraon R., Adhikari A. De, Nayak G.C. Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. Taylor & Francis, 2016. T. 41, № 4. C. 257–317.
127. Kashiwaya S., Shi Y., Lu J., Sangiovanni D.G., Greczynski G., Magnuson M., Andersson M., Rosen J., Hultman L. Synthesis of goldene comprising single-atom layer gold // *Nature Synthesis* 2024 3:6. Nature Publishing Group, 2024. T. 3, № 6. C. 744–751.
128. Duong D. L., Yun S. J., Lee Y. H. Van der Waals Layered Materials: Opportunities and Challenges // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2017. T. 11, № 12. C. 11803–11830.
129. Ambrosi A., Sofer Z., Luxa J., Pumera M. Exfoliation of Layered Topological Insulators Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃ via Electrochemistry // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2016. T. 10, № 12. C. 11442–11448.
130. Chi Dongzhi., Goh K. E. Johnson., Wee A. T. S. . 2D semiconductor materials and devices. Elsevier, 2019.
131. Kim H., Lihm J.-M., Park C.-H., Kim G. Confined anionic electrons and their effect on physical properties of Ca₂N bilayers with different stacking configurations // *Applied Surface Science*. – 2025. – T. 681. – C. 161550.
132. Wang H., Li X., Wen Y., Cheng R., Yin L., Liu C., Li Z., He J. Two-dimensional ferromagnetic materials: From materials to devices // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics Inc., 2022. T. 121, № 22.
133. Anasori B., Lukatskaya M. R., Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (*MXenes*) for energy storage // *MXenes: From Discovery to Applications of Two-Dimensional Metal Carbides and Nitrides*. Jenny Stanford Publishing, 2023. C. 677–722.
134. Zhan X., Si C., Zhou J., Sun Z. MXene and MXene-based composites: synthesis, properties and environment-related applications // *Nanoscale Horiz.* Royal Society of Chemistry, 2020. T. 5, № 2. C. 235–258.

135. Сметкин А. А., Майорова Ю. К. Свойства материалов на основе *MAX*-фаз (обзор) // Вестник ПНИПУ. 2015. С. 120–138.
136. Han H., Lin H., Gan W., Xiao R., Liu Y., Ye J., Chen L., Wang W., Zhang L., Zhang C., Li H. Field-induced spin reorientation in the Néel-type antiferromagnet MnPS_3 // *Physical Review B*. – 2023. – Т. 107. – №. 7. – С. 075423.
137. Mak K. F., Shan J., Ralph D. C. Probing and controlling magnetic states in 2D layered magnetic materials // *Nature Reviews Physics* 2019 1:11. Nature Publishing Group, 2019. Т. 1, № 11. С. 646-661.
138. Wu B., Quhe R., Yang J., Liu S., Shi J., Lu J., Du H. High-Performance Spin Filters and Spin Field Effect Transistors Based on Bilayer VSe_2 // *Adv. Theory Simul.* John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Т. 4, № 2. С. 2000238.
139. Wang Z., Sapkota D., Taniguchi T., Watanabe K., Mandrus D., Morpurgo A.F. Tunneling Spin Valves Based on $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{hBN}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ van der Waals Heterostructures // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2018. Т. 18, № 7. С. 4303–4308.
140. Hu G., Zhu Y., Xiang J., Yang T.Y., Huang M., Wang Z., Wang Z., Liu P., Zhang Y., Feng C., Hou D., Zhu W., Gu M., Hsu C.-H., Chuang F.-C., Lu Y., Xiang B., Chueh Y.-L. Antisymmetric Magnetoresistance in a van der Waals Antiferromagnetic/Ferromagnetic Layered $\text{MnPS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ Stacking Heterostructure // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2020. Т. 14, № 9. С. 12037-12044.
141. Wimmer S., Sánchez-Barriga J., Küppers P., Ney A., Schierle E., Freyse F., Caha O., Michalička J., Liebmann M., Primetzhofer D., Hoffman M., Ernst A., Otrokov M. M., Bihlmayer G., Weschke E., Lake B., Chulkov E.V., Morgenstern M., Bauer G., Springholz G., Rader O. Mn-Rich MnSb_2Te_4 : A Topological Insulator with Magnetic Gap Closing at High Curie Temperatures of 45-50 K // *Advanced Materials*. John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Т. 33, № 42. С. 2102935.
142. Kuo C.T., Neumann M., Balamurugan K., Park H.J., Kang S., Shiu H.W., Kang J.H., Hong B.H., Han M., Noh T.W., Park J.-G. Exfoliation and Raman Spectroscopic Fingerprint of Few-Layer NiPS_3 Van der Waals Crystals // *Scientific Reports* 2016 6:1. Nature Publishing Group, 2016. Т. 6, № 1. С. 1-10.
143. Gibertini M., Koperski M., Morpurgo A.F., Novoselov K.S. Magnetic 2D materials and heterostructures // *Nature Nanotechnology* 2019 14:5. Nature Publishing Group, 2019. Т. 14, № 5. С. 408–419.
144. Lee S., Choi K.Y., Lee S., Park B.H., Park J.G. Tunneling transport of mono- and few-layers magnetic van der Waals MnPS_3 // *APL Mater.* American Institute of Physics Inc., 2016. Т. 4, № 8.
145. Adhikari A., Mahato B. K., Sahoo S., Mukhopadhyay S., Palit M., Bera S., Datta S., Mondal M., Barman A. Room Temperature Evolution of Laser-Induced Ultrafast Spin and Phonon Dynamics in

2D van der Waals Magnets Fe_xGeTe_2 ($x=3, 4, 5$) // *Advanced Functional Materials*. – 2025. – T. 35. – №. 13. – C. 2418006.

146. Zhang H., Chen R., Zhai K., Chen X., Caretta L., Huang X., Chopdekar R. V., Cao J., Sun J., Yao J., Birgeneau R., Ramesh R. Itinerant ferromagnetism in van der Waals $\text{Fe}_{5-x}\text{GeTe}_2$ crystals above room temperature // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2020. T. 102, № 6.

147. Karmodak N., Andreussi O. Catalytic Activity and Stability of Two-Dimensional Materials for the Hydrogen Evolution Reaction // *ACS Energy Lett. American Chemical Society*, 2020. T. 5, № 3. C. 885–891.

148. Cho Y. S., Kang J. Two-dimensional materials as catalysts, interfaces, and electrodes for an efficient hydrogen evolution reaction // *Nanoscale. Royal Society of Chemistry*, 2024. T. 16, № 8. C. 3936–3950.

149. Glavin N.R., Rao R., Varshney V., Bianco E., Apte A., Roy A., Ringe E., Ajayan P.M. Emerging Applications of Elemental 2D Materials // *Advanced Materials. John Wiley & Sons, Ltd*, 2020. T. 32, № 7. C. 1904302.

150. Nichols B.M., Mazzoni A.L., Chin M.L., Shah P.B., Najmaei S., Burke R.A., Dubey M. Advances in 2D Materials for Electronic Devices // *Semiconductors and Semimetals. Elsevier*, 2016. T. 95. C. 221–277.

151. Kamal A., Li B., Solayman A., Luo S., Kinloch I., Zheng L., Liao K. Mechanical properties of two-dimensional material-based thin films: a comprehensive review // *Nanoscale Horiz. Royal Society of Chemistry*, 2025.

152. 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. T. 426, № 3. C. 260–268.

153. Lee D.S., Kim T.H., Park C.H., Chung C.Y., Lim Y.S., Seo W.S., Park H.H. Crystal structure, properties and nanostructuring of a new layered chalcogenide semiconductor, Bi_2MnTe_4 // *CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry*, 2013. T. 15, № 27. C. 5532–5538.

154. Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Imamaliyeva S.Z., Babanly M.B. Phase Relations in the $\text{FeSe}-\text{FeGa}_2\text{Se}_4-\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ System: Refinement of the Crystal Structures of FeIn_2Se_4 and FeGaInSe_4 // *J. Phase Equilibria Diffus. Springer*, 2019. T. 40, № 6. C. 787–796.

155. Yan J.-Q., Okamoto S., Mcguire M.A., May A.F., Mcqueeney R.J., Sales B.C. Evolution of structural, magnetic, and transport properties in $\text{MnBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_4$ // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2019. T. 100, № 10. C. 104409.

156. Cordes W., Reil S., Haeuseler H. $\text{Ga}_{1.93}\text{V}_{0.97}\text{S}_4$, eine neue gemischtvalente Verbindung mit $\alpha\text{-FeGa}_2\text{S}_4$ -Struktur/ $\text{Ga}_{1.93}\text{V}_{0.97}\text{S}_4$, a New Mixed Valent Compound with $\alpha\text{-FeGa}_2\text{S}_4$ Structure // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1995. – T. 50. – №. 5. – C. 725–728.

157. Goya G. F., Memo A., Haeuseler H. Magnetic and Mössbauer Study of the Novel $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ Layered Compound // *J. Solid State Chem. Academic Press*, 2002. T. 164, № 2. C. 326–331.
158. 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 $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ System // *Inorganic Materials, Springer*, 2002. T. 38, № 1. C. 17–24.
159. Geller S., Jayaraman A., Hull G. W. Crystal chemistry and superconductivity of pressure-induced phases in the In-Te system // *Journal of Physics and Chemistry of Solids. Pergamon*, 1965. T. 26, № 2. C. 353–361.
160. Nakatsuji S., Tonomura H., Onuma K., Nambu Y., Sakai O., Maeno Y., MacAluso R.T., Chan J.Y. Spin disorder and order in quasi-2D triangular heisenberg antiferromagnets: Comparative study of FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, and NiGa_2S_4 // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 2007. T. 99, № 15. C. 157203.
161. Range K. -J, Klement U., Döll G., Bucher E., Baumann J.R. Dimanganese diindium pentaselenide, $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ // *International Union of Crystallography*, 1992. T. 48, № 2. C. 355-356.
162. Zhukova T. B., Zaslavskii A. I. Characteristics of powder patterns of compounds in the $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ system // *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorgan. Materialy. . 1976. T. 12. C. 539–541.*
163. Li H., Li Y., Lian Y., Xie W., Chen L., Zhang J., Wu Y., Fan S. Glassy magnetic ground state in layered compound MnSb_2Te_4 // *Sci. China Mater. Science Press (China)*, 2022. T. 65, № 2. C. 477-485.
164. Radautsan S.I., Donika F.G., Kyosse G.A., Mustya I.G. Polytypism of Ternary Phases in the System Zn-In-S // *physica status solidi (b). John Wiley & Sons, Ltd*, 1970. T. 37, № 2. C. 123–127.
165. Haeuseler H. Structure field maps for sulfides of composition AB_2X_4 // *J. Solid State Chem. Academic Press*, 1990. T. 86, № 2. C. 275–278.
166. Pardo M. P., Fourcroy P. H., Flahaut J. Systeme $\text{Ga}_2\text{S}_3|\text{MnS}$ diagramme de phase — etude cristallographique // *Mater. Res. Bull. Pergamon*, 1975. T. 10, № 7. C. 665–675.
167. Donika F. G. CRYSTAL STRUCTURE OF POLYTYPIC FORM $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ (III) A // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1971. T. 15, № 4. C. 698.
168. Kalomiros J. A., Anagnostopoulos A. N., Spyridelis J. Temperature dependence of the energy gap and some electrical properties of $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ (II) single crystals // *Semicond. Sci. Technol. IOP Publishing*, 1989. T. 4, № 7. C. 536.
169. Viswanadham P., Edwards J. G. Vaporization reactions of manganese gallium sulfide // *Mater. Res. Bull. Pergamon*, 1975. T. 10, № 7. C. 651–657.
170. Pardo M. P., Flahaut J. Metastable phases in the binary system $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-MnS}$: Thermal and structural features // *Progress in Crystal Growth and Characterization. Pergamon*, 1986. T. 13, № 2. C. 83–95.

171. Aliev Z.S., Amiraslanov I.R., Nasonova D.I., Shevelkov A. V., Abdullayev N.A., Jahangirli Z.A., Orujlu E.N., Otrokov M.M., Mamedov N.T., Babanly M.B., Chulkov E.V. Novel ternary layered manganese bismuth tellurides of the MnTe-Bi₂Te₃ system: Synthesis and crystal structure // *J. Alloys Compd.* Elsevier Ltd, 2019. T. 789. C. 443–450.
172. Yang J., Zhou Z., Fang J., Wen H., Lou Z., Shen G., Wei Z. Magnetic and transport properties of a ferromagnetic layered semiconductor MnIn₂Se₄ // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics Inc., 2019. T. 115, № 22.
173. Ranmohotti K.G.S., Djieutedjeu H., Lopez J., Page A., Haldolaarachchige N., Chi H., Sahoo P., Uher C., Young D., Poudeu P.F.P. Coexistence of high-T_c ferromagnetism and n-type electrical conductivity in FeBi₂Se₄ // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2015. T. 137, № 2. C. 691-698.
174. Verchenko V.Y., Kanibolotskiy A. V., Bogach A. V., Znamenkov K.O., Shevelkov A. V. Ferromagnetic correlations in the layered van der Waals sulfide FeAl₂S₄ // *Dalton Transactions.* The Royal Society of Chemistry, 2022. T. 51, № 21. C. 8454–8460.
175. Williams A.J., Reifsnnyder A., Yu B., Moore C.E., Susner M.A., Windl W., McComb D.W., Goldberger J.E. Single crystal synthesis and properties of the two-dimensional van der Waals frustrated magnets, Mn₂In₂Se₅ and Mn₂Ga₂S₅ // *J. Mater. Chem. C Mater.* The Royal Society of Chemistry, 2024. T. 12, № 5. C. 1753–1762.
176. Shen J., Xu X., He M., Liu Y., Han Y., Qu Z. Spin freezing in the van der Waals material Mn₂Ga₂S₅ // *Chinese Physics B.* IOP Publishing, 2022. T. 31, № 6. C. 067105.
177. Lurf A., Schöllhorn R. Solvation Reactions of Layered Ternary Sulfides A_xTiS₂, A_xNbS₂, and A_xTaS₂ // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 1977. T. 16, № 11. C. 2950–2956.
178. Aswathy V.S., Sankar C.R., Varma M.R., Assoud A., Bieringer M., Kleinke H. Thermoelectric properties and thermal stability of layered chalcogenides, TlScQ₂, Q = Se, Te // *Dalton Transactions.* The Royal Society of Chemistry, 2017. T. 46, № 48. C. 17053–17060.
179. Seifert G., Köhler T., Tenne R. Stability of Metal Chalcogenide Nanotubes // *Journal of Physical Chemistry B.* American Chemical Society, 2002. T. 106, № 10. C. 2497–2501.
180. Брауэр Г. Б. М., Б. Х. Руководство по препаративной неорганической химии. Издание под ред. Брауэр Г. 1956. 402–402 с.
181. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. Металлургия. Москва, 1973. 148 с.
182. Puliganda V., Edwards J. VAPORIZATION REACTIONS OF MANGANESE GALLIUM SULFIDE // *MATER. RES. BULL.* 1975. T. 10, № 7. C. 651–657.
183. Dotzel K. P. D., Schäfer H. S. Zur Darstellung und Kristallstruktur von Mg₅Al₂Se₈ // *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences.* De Gruyter, 1977. T. 32, № 12. C. 1488-1489.

184. Haeuseler H., Kwarteng-Acheampong W. Materials with layered structures II: A new quaternary compound with $ZnIn_2S_4$ (IIIa)-type structure in the system $MnGa_2S_4$ - $MnCr_2S_4$ // Mater. Res. Bull. Pergamon, 1989. T. 24, № 8. C. 939–943.
185. 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 MAl_2S_4 ($M = Mn^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+}) // Chemistry of Materials. American Chemical Society, 2011. T. 23, № 12. C. 3086–3094.
186. Haeuseler H., Cordes W. Materials with layered structures VII: New layered chalcogenides with zinc indium sulfide structure $[M(Ga,T)_2S_4]$, where $M = Mg, Mn$; $T = V, Ti$ // Mater. Res. Bull. Pergamon, 1992. T. 27, № 9. C. 1057–1063.
187. Buschow K. H. J., de Boer F. R. Physics of Magnetism and Magnetic Materials // Physics of Magnetism and Magnetic Materials. Springer US, 2003.
188. Wiedemeier H., Chaudhuri A. K. Röntgenstrahlenbeugung bei hohen Temperaturen zur Untersuchung der thermischen Ausdehnung von $MnSe$ und $MnSe_2$ // Monatsh. Chem. Springer-Verlag, 1972. T. 103, № 1. C. 326–332.
189. Mammadov F.M., Imamaliyeva S.Z., Ismailova E.N., Amiraslanov I.R., Ahmadov E.I., Babanly M.B. Refinement of the phase diagram of the $MnSe$ – In_2Se_3 system and the crystal structures of $MnIn_2Se_4$ and $Mn_2In_2Se_5$ compounds // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases. Voronezh State University, 2025. T. 27, № 1. C. 57–66.
190. Химический портал [Электронный ресурс] // Диаграмма состояния системы Mn-Se. URL: <https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/Mn-Se.php> (дата обращения: 16.09.2025).
191. Huang C.H., Wang C.W., Chang C.C., Lee Y.C., Huang G.T., Wang M.J., Wu M.K. Anomalous magnetic properties in $Mn(Se, S)$ system // J. Magn. Magn. Mater. North-Holland, 2019. T. 483. C. 205–211.
192. R. Dronskowski. Computational chemistry of solid state materials // ssc.rwth-aachen.de. WILEY-VCH Verlag Gm, Germany, 2005.
193. Range K.J. The space group of $MgAl_2Se_4$ and $MgIn_2Se_4$ // Zeitschrift für Naturforschung B - Journal of Chemical Sciences. 1996. T. 51, № 9. C. 1363–1364.
194. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // International Union of Crystallography, 1976. T. 32, № 5. C. 751–767.
195. P. Villars K. C. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 2009.

Приложение А
(справочное)

**Результаты исследования поликристаллических образцов на сканирующем
электронном микроскопе**

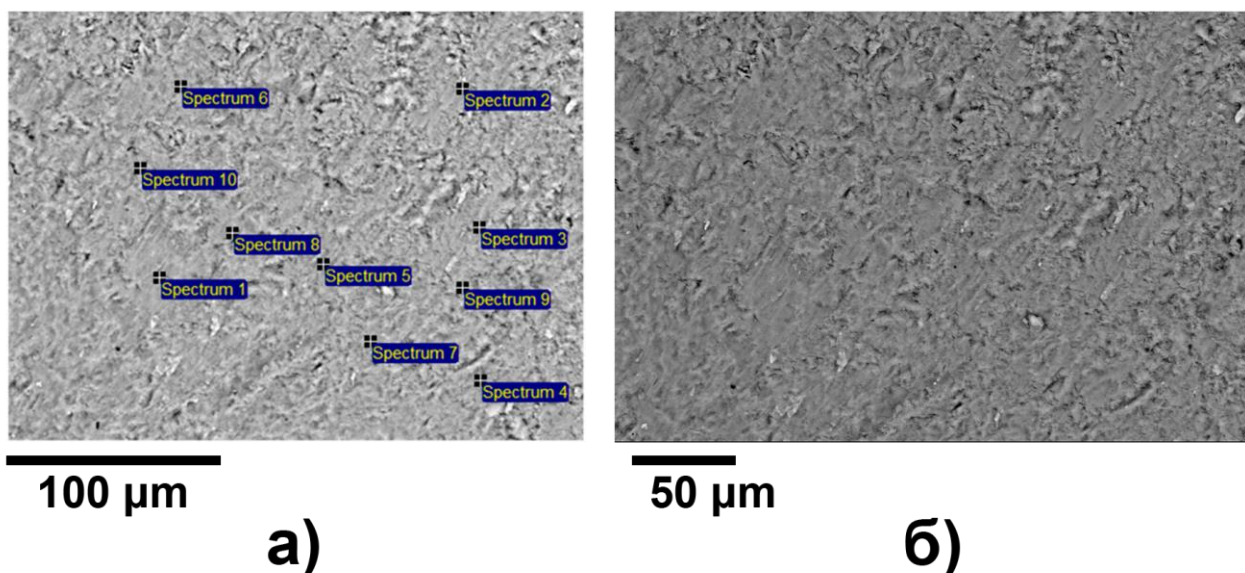


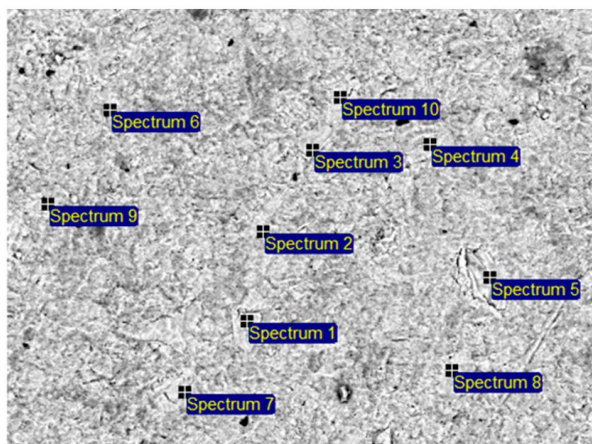
Рисунок А. 1 – СЭМ-изображения поликристаллического образца $Mn_2Ga_2S_5$, спрессованного в таблетку: а) Расположение точечных спектров РСМА; б) изображение образца в детекторе обратнорассеянных электронов в режиме химического контраста

Таблица А. 1 – Элементный состав поликристаллического образца $Mn_2Ga_2S_5$ (ат. %) согласно точечным спектрам РСМА. Нормированный на содержание серы состав: $Mn_{2.02(8)}Ga_{1.96(11)}S_{5.00(5)}$

Точка	S	Mn	Ga
Spectrum 1	55.9	21.4	22.7
Spectrum 2	55	22.6	22.4
Spectrum 3	55.9	22.2	21.9
Spectrum 4	56.4	24.8	18.8
Spectrum 5	55.6	22.6	21.8
Spectrum 6	54.9	21.9	23.2
Spectrum 7	55.4	22.7	22
Spectrum 8	56.4	22.1	21.5

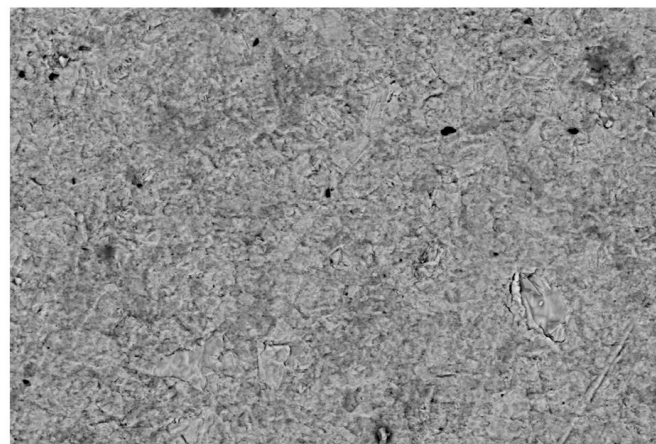
Окончание таблицы А. 1

Точка	S	Mn	Ga
Spectrum 9	56.2	22	21.7
Spectrum 10	55.3	22.4	22.3
Среднее	55.7	22.5	21.8
Стандартная ошибка	0.5	0.9	1.2



100 µm

а)



50 µm

б)

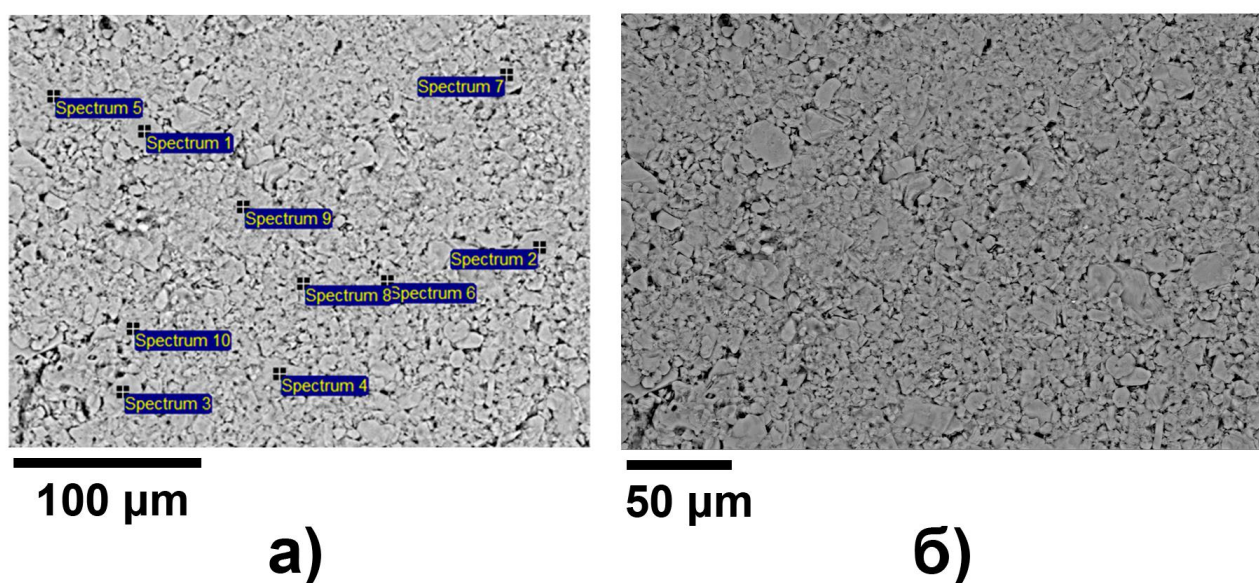
Рисунок А. 2 – СЭМ-изображения поликристаллического образца $Mn_2In_2Se_5$, спрессованного в таблетку: а) Расположение точечных спектров РСМА; б) изображение образца в детекторе обратнорассеянных электронов в режиме химического контраста

Таблица А. 2 – Элементный состав поликристаллического образца $Mn_2In_2Se_5$ (ат. %) согласно точечным спектрам РСМА. Нормированный на содержание селена состав: $Mn_{1.88(3)}In_{1.98(12)}Se_{5.00(14)}$

Точка	Mn	Se	In
Spectrum 1	21.2	59.5	19.3
Spectrum 2	21.4	55	23.6
Spectrum 3	21.5	55.8	22.7
Spectrum 4	21.7	55.2	23.1
Spectrum 5	21.1	57	22
Spectrum 6	21.6	53.9	24.5

Окончание таблицы А. 2

Точка	Mn	Se	In
Spectrum 7	20.8	57	22.1
Spectrum 8	20.5	57.4	22
Spectrum 9	21.6	56.2	22.2
Spectrum 10	21.2	57.2	21.7
Среднее	21.3	56.4	22.3
Стандартная ошибка	1.4	0.4	1.6



100 µm

а)

50 µm

б)

Рисунок А. 3 – СЭМ-изображения поликристаллического образца $MnAl_2Se_4$, спрессованного в таблетку: а) Расположение точечных спектров РСМА; б) изображение образца в детекторе обратнорассеянных электронов в режиме химического контраста

Таблица А. 3 – Элементный состав поликристаллического образца $MnAl_2Se_4$ (ат. %) согласно точечным спектрам РСМА. Нормированный на содержание селена состав: $Mn_{1.03(3)}Al_{2.23(20)}Se_{4.00(17)}$

Точка	Al	Mn	Se
Spectrum 1	30.7	14.1	55.2
Spectrum 2	32.3	14	53.7
Spectrum 3	30.7	14.2	55.1
Spectrum 4	30.3	14.2	55.4
Spectrum 5	24.4	14.7	60.8

Окончание таблицы А. 3

Точка	Al	Mn	Se
Spectrum 6	33.7	14	52.3
Spectrum 7	29.9	14.6	55.5
Spectrum 8	34.3	13.1	52.6
Spectrum 9	30.9	14.4	54.7
Spectrum 10	29.7	14.2	56.1
Среднее	30.7	14.2	55.1
Стандартная ошибка	2.7	0.4	2.4

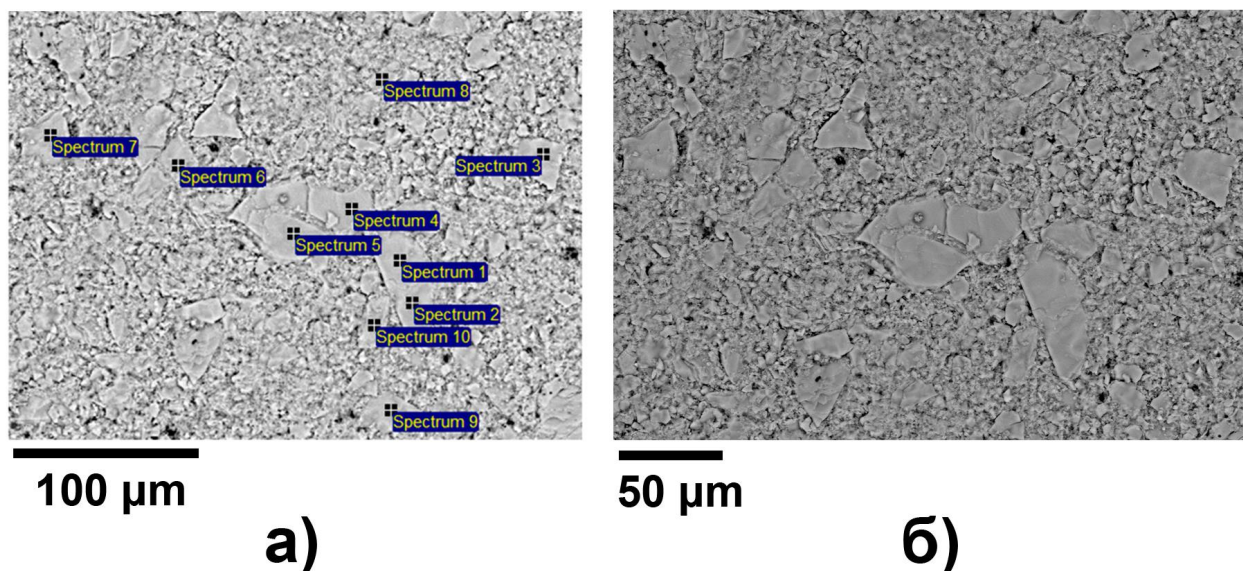


Рисунок А. 4 – СЭМ-изображения поликристаллического образца $Mn_2Al_2Se_5$, спрессованного в таблетку: а) Расположение точечных спектров РСМА; б) изображение образца в детекторе обратнорассеянных электронов в режиме химического контраста

Таблица А. 4 – Элементный состав поликристаллического образца $Mn_2Al_2Se_5$ (ат. %) согласно точечным спектрам РСМА. Нормированный на содержание селена состав: $Mn_{2.09(4)}Al_{2.32(16)}Se_{5.00(12)}$

Точка	Al	Mn	Se
Spectrum 1	25.7	22.2	52.1
Spectrum 2	23.3	22.6	54.1
Spectrum 3	21.6	23.3	55.1
Spectrum 4	27.5	21.7	50.8

Окончание таблицы А. 4

Точка	Al	Mn	Se
Spectrum 5	25.8	22	52.2
Spectrum 6	25.7	21.9	52.5
Spectrum 7	23.6	22.3	54.1
Spectrum 8	23.9	22.2	53.9
Spectrum 9	24.6	21.9	53.5
Spectrum 10	24.9	22.2	52.9
Среднее	24.7	22.2	53.1
Стандартная ошибка	1.7	0.5	1.3

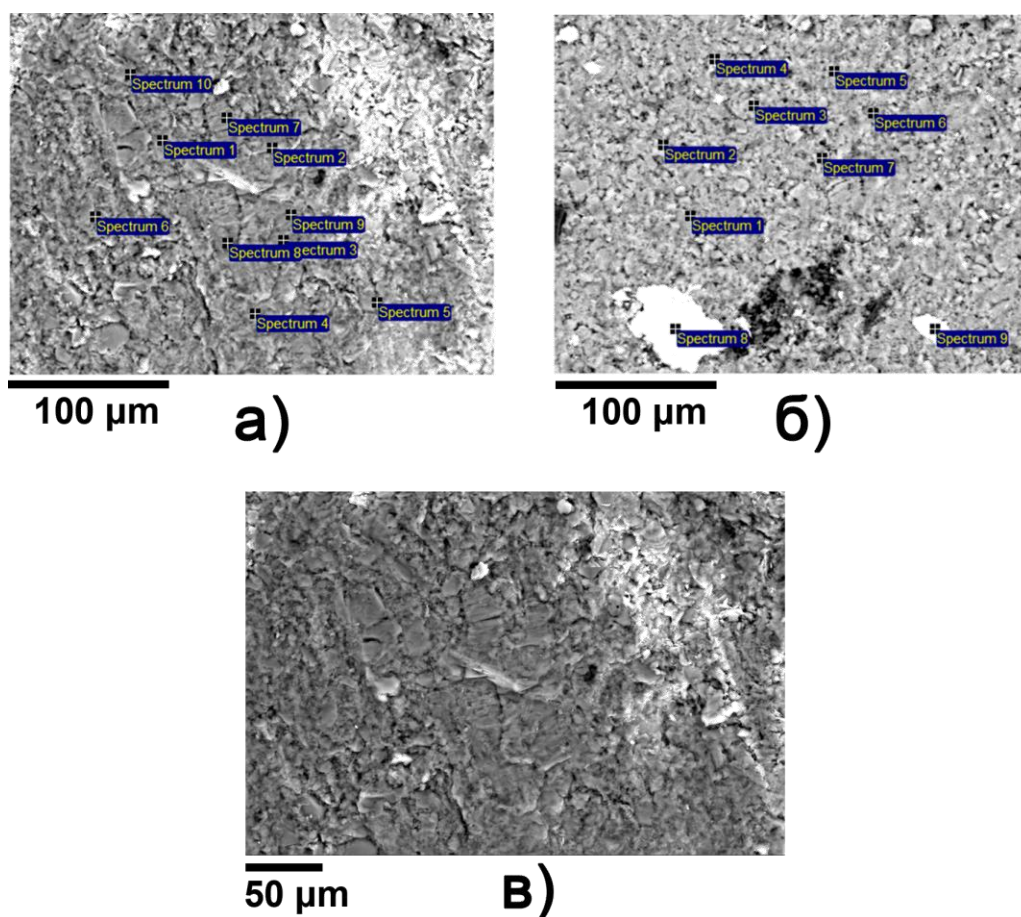


Рисунок А. 5 – СЭМ-изображения поликристаллического образца $MnAl_2S_4$, спрессованного в таблетку: а), б) Расположение точечных спектров РСМА в двух экспериментах; в) изображение образца в детекторе обратнорассеянных электронов в режиме химического контраста

Таблица А. 5 – Элементный состав поликристаллического образца $MnAl_2S_4$ (ат. %) согласно точечным спектрам РСМА в двух экспериментах. Нормированный на содержание серы состав: $Mn_{0.83(14)}Al_{1.89(8)}S_{4.00(3)}$

Точка	Al	S	Mn
Эксперимент 1			
Spectrum 1	28.6	60.2	11.3
Spectrum 2	28.7	60.5	10.8
Spectrum 3	28.0	60.7	11.3
Spectrum 4	29.5	59.8	10.7
Spectrum 5	27.7	60.1	12.2
Spectrum 6	28.0	59.1	12.9
Spectrum 7	28.3	60.4	11.4
Spectrum 8	29.4	60.4	10.2
Spectrum 9	30.8	59.0	10.3
Spectrum 10	29.6	59.2	11.2
Среднее			
	28.8	59.9	11.2
Стандартная ошибка			
	1.0	0.7	0.8
Эксперимент 2			
Spectrum 1	27.8	59.6	12.6
Spectrum 2	27.6	59.1	13.2
Spectrum 3	24.7	58.9	16.4
Spectrum 4	28.4	59.7	11.9
Spectrum 5	27.1	58.8	14.1
Spectrum 6	28.3	58.9	12.7
Spectrum 7	28.3	59.5	12.2
Среднее			
	27.5	59.2	13.3
Стандартная ошибка			
	1.3	0.4	1.5

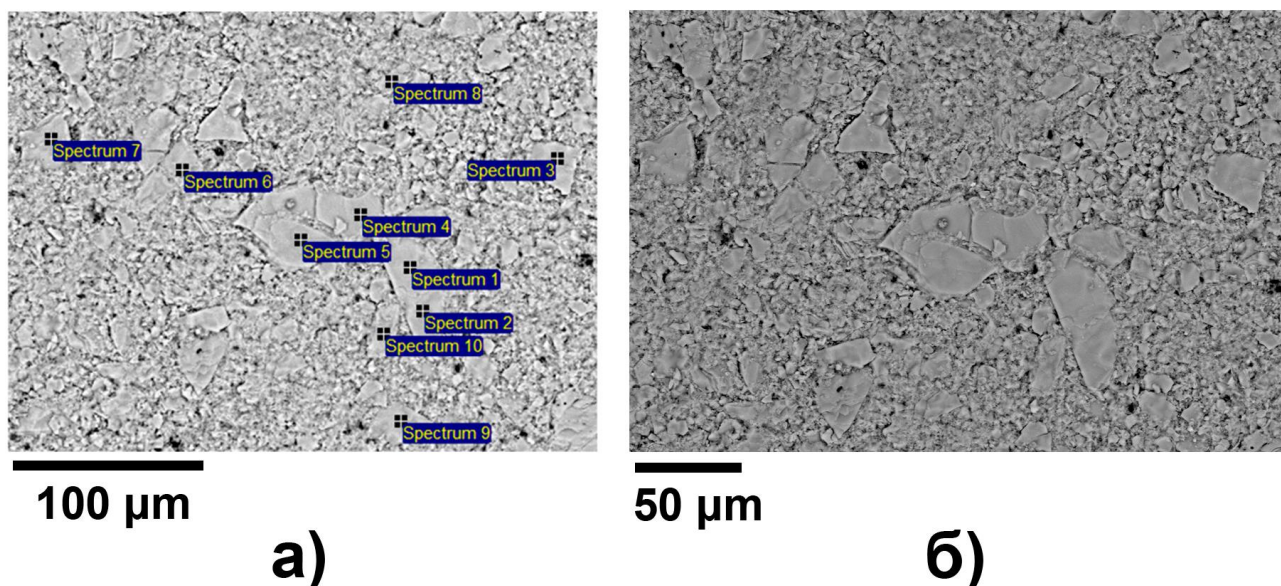


Рисунок А. 6 – СЭМ-изображения поликристаллического образца $Mn_2Al_2S_5$, спрессованного в таблетку: а) Расположение точечных спектров РСМА; б) изображение образца в детекторе обратнорассеянных электронов в режиме химического контраста

Таблица А. 6 – Элементный состав поликристаллического образца $Mn_2Al_2S_5$ (ат. %) согласно точечным спектрам РСМА. Нормированный на содержание серы состав: $Mn_{2.03(11)}Al_{2.12(9)}S_{5.00(4)}$

Точка	Al	S	Mn
Spectrum 1	24.3	55.4	20.4
Spectrum 2	22	54.5	23.5
Spectrum 3	23.9	55.1	21
Spectrum 4	23.4	54.9	21.7
Spectrum 5	22.9	54.1	23
Spectrum 6	22.5	54.4	23.1
Spectrum 7	23.3	54.8	21.9
Spectrum 8	24	54.8	21.2
Spectrum 9	21.5	54.2	24.3
Spectrum 10	23.9	54.6	21.5
Среднее	23.2	54.7	22.2
Стандартная ошибка	0.9	0.4	1.3

Приложение В

(справочное)

Расширенные данные термического анализа

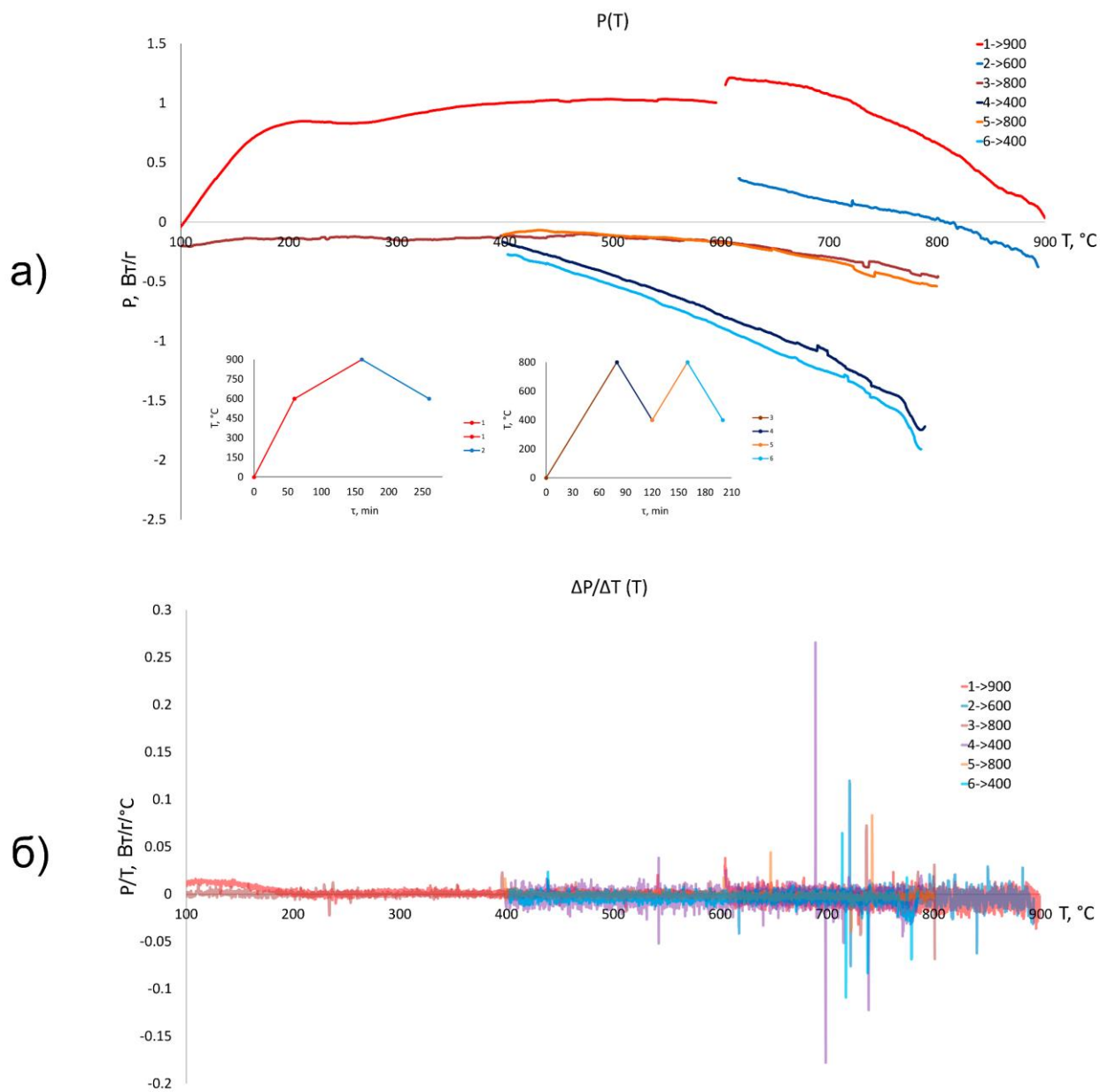


Рисунок В. 1 – а) Зависимость отданного/полученного тепла от температуры; (б) Значения производной по температуре от функции мощности от температуры. Вставкой обозначен режим нагрева и охлаждения двух образцов

Приложение С
(справочное)

Список соединений с вычисленным значением t -фактора

Таблица С. 1 – Выбранные соединения со структурой шпинели и вычисленные значения их фактора толерантности t

Состав	t	Состав	t	Состав	t	Состав	t
MgHo ₂ Se ₄	0.480	CrIn ₂ S ₄	0.505	CuRh ₂ Se ₄	0.523	CdIn ₂ S ₄	0.538
MgY ₂ Se ₄	0.480	MgSc ₂ S ₄	0.505	CdTm ₂ Se ₄	0.523	CdIn ₂ Se ₄	0.539
MgEr ₂ Se ₄	0.481	FeIn ₂ S ₄	0.507	MnSc ₂ S ₄	0.525	ZnCr ₂ S ₄	0.539
CrAl ₂ S ₄	0.482	MgSc ₂ Se ₄	0.507	LiTi ₂ S ₄	0.525	ZnCr ₂ Se ₄	0.539
MgYb ₂ S ₄	0.482	MnIn ₂ Se ₄	0.507	MnSc ₂ Se ₄	0.525	FeCr ₂ S ₄	0.546
MgTm ₂ Se ₄	0.483	MnIn ₂ S ₄	0.510	CdYb ₂ Se ₄	0.526	ZnMn ₂ Te ₄	0.547
MgLu ₂ S ₄	0.483	ZnSc ₂ S ₄	0.512	CdLu ₂ S ₄	0.526	ZnMn ₂ Se ₄	0.547
MgYb ₂ Se ₄	0.485	In ₂ Sn _{0.5} S ₄	0.512	CdLu ₂ Se ₄	0.527	ZnMn ₂ S ₄	0.547
MgLu ₂ Se ₄	0.486	NiIn ₂ S ₄	0.514	CuV ₂ S ₄	0.527	Fe ₂ RhS ₄	0.548
FeNi ₂ S ₄	0.489	Co _{2.33} Ni _{0.67} S ₄	0.517	Ag _{0.23} In _{2.59} S ₄	0.527	FeNi ₂ S ₄	0.549
NiIn ₂ S ₄	0.491	NiRh ₂ S ₄	0.517	CaIn ₂ S ₄	0.528	CdSc ₂ Se ₄	0.550
CrGa ₂ S ₄	0.491	CdDy ₂ Se ₄	0.518	Co ₂ RhS ₄	0.530	CdSc ₂ S ₄	0.550
CoNi ₂ S ₄	0.491	FeSc ₂ S ₄	0.518	CoNi ₂ S ₄	0.530	MnGa ₂ S ₄	0.552
FeYb ₂ S ₄	0.494	CdHo ₂ S ₄	0.518	NiCo ₂ S ₄	0.532	MnCr ₂ S ₄	0.553
MgIn ₂ S ₄	0.495	CdY ₂ S ₄	0.519	Li _{0.5} Al _{2.5} S ₄	0.532	ZnAl ₂ S ₄	0.558
FeLu ₂ S ₄	0.496	CuIr ₂ S ₄	0.519	CuCr ₂ S ₄	0.533	MnAl ₂ S ₄	0.572
CoIn ₂ S ₄	0.497	CdHo ₂ Se ₄	0.520	CuCr ₂ Se ₄	0.533	RhNi ₂ S ₄	0.578
MnYb ₂ S ₄	0.500	CdY ₂ Se ₄	0.520	CuCo ₂ S ₄	0.534	CdCr ₂ S ₄	0.580
ZnIn ₂ S ₄	0.501	CdEr ₂ S ₄	0.520	CuCr ₂ Te ₄	0.534	CdCr ₂ Se ₄	0.580
Cr _{0.89} Al _{1.78} S ₄	0.501	CuTi ₂ S ₄	0.521	Cu _{0.5} Co _{2.5} S ₄	0.535	CdAl ₂ Se ₄	0.596
Lu ₂ MnS ₄	0.502	CdEr ₂ Se ₄	0.522	CoCr ₂ S ₄	0.535	HgCr ₂ Se ₄	0.616
MnYb ₂ Se ₄	0.503	CuRh ₂ S ₄	0.522	FeRh ₂ S ₄	0.535	HgCr ₂ S ₄	0.620
MnLu ₂ Se ₄	0.504	CdTm ₂ S ₄	0.522	Cu _{0.5} Al _{2.5} S ₄	0.537	CuZr ₂ S ₄	0.713

Таблица С. 2 – Выбранные соединения со структурой $CdGa_2Se_4$ и вычисленные значения их фактора толерантности t

Состав	t	Состав	t	Состав	t	Состав	t
$Cu_{0.5}In_{2.5}Te_4$	0.571	$ZnGa_2S_4$	0.607	$ZnAl_2Se_4$	0.624	$Ag_{0.5}Al_2In_{0.5}Te_4$	0.666
Ag_2HgI_4	0.572	$CoGa_2S_4$	0.608	$HgIn_2Se_4$	0.627	$CdAl_2Se_4$	0.672
$ZnIn_2Se_4$	0.578	$Fe_{0.73}Ga_{2.18}S_4$	0.609	$MnGa_2S_4$	0.628	$HgGa_2S_4$	0.673
$CdTl_2Te_4$	0.580	$Ag_{0.5}In_{2.5}Te_4$	0.611	$CdGa_2Te_4$	0.641	$Ag_{0.5}Al_2In_{0.5}Se_4$	0.678
Hg_2SnSe_4	0.596	$CdIn_2Se_4$	0.612	$CdGa_2Se_4$	0.650	$CdAl_2S_4$	0.681
$ZnGa_2Te_4$	0.598	Hg_2GeSe_4	0.614	$HgGa_2Te_4$	0.655	$HgAl_2Se_4$	0.689
$ZnGa_2Se_4$	0.603	$Ag_{0.5}In_{2.5}Se_4$	0.617	$CdGa_2S_4$	0.657	$HgAl_2S_4$	0.698
$Fe_{0.73}Ga_{2.18}Se_4$	0.605	$HgIn_2Te_4$	0.620	$CdAl_2Te_4$	0.661		
$CdIn_2Te_4$	0.607	$MnGa_2Se_4$	0.623	$HgGa_2Se_4$	0.666		

Таблица С. 3 – Выбранные соединения со структурой $MgAl_2Se_4$ и вычисленные значения их фактора толерантности t

Состав	t	Состав	t
$CdGaInS_4$	0.553	$MnGaInS_4$	0.602
$MgIn_2Se_4$	0.575	$CdIn_2Se_2S_2$	0.614
$MgIn_2Se_4$	0.575	$MgAl_2Se_4$	0.619
$FeIn_2Se_{3.6}S_{0.4}$	0.577	$MgAl_2S_4$	0.624
$FeIn_2Se_2S_2$	0.579	$Ti_{0.4}MnGa_{1.6}S_4$	0.627
$ZnIn_2S_4$	0.585	$MnGa_2S_4$	0.628
$ZnIn_2S_4$	0.585	$V_{0.2}MnGa_{1.8}S_4$	0.628
$Zn_{0.6}Co_{0.4}In_2S_4$	0.586	$FeAl_2S_4$	0.639
$MnIn_2Se_2S_2$	0.588	$MnAl_2S_4$	0.651
$MgGa_2Se_4$	0.599		

Приложение D

(справочное)

Спектр характеристического рентгеновского излучения для Al и Se

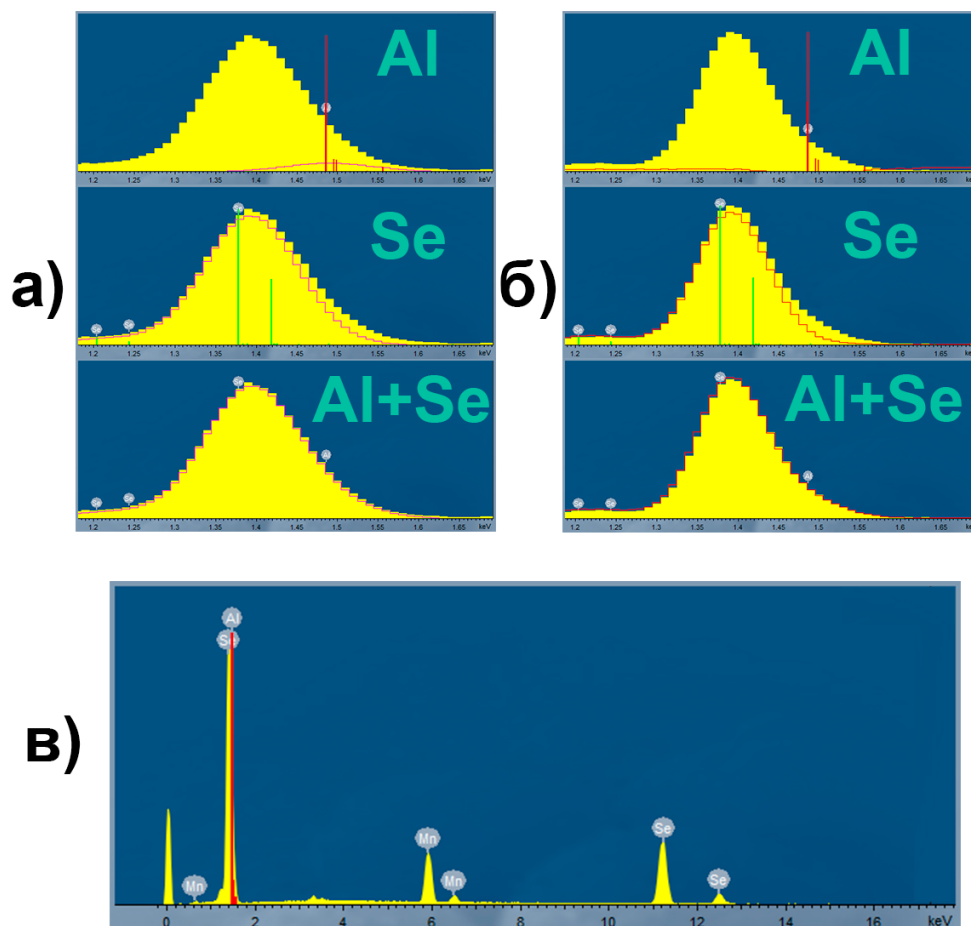


Рисунок D. 1 – Спектр характеристического рентгеновского излучения для образца $MnAl_2Se_4$. а) Описание пика при добавлении спектра алюминия, селена и их суммы при параметре «process time» = 2; б) Описание пика при добавлении спектра алюминия, селена и их суммы при параметре «process time» = 5; в) Общий вид спектра, красной линией выделены характеристические линии алюминия

Приложение Е
(справочное)

Изображения эксфолированных частиц и агломератов соединения $Mn_2Ga_2S_5$

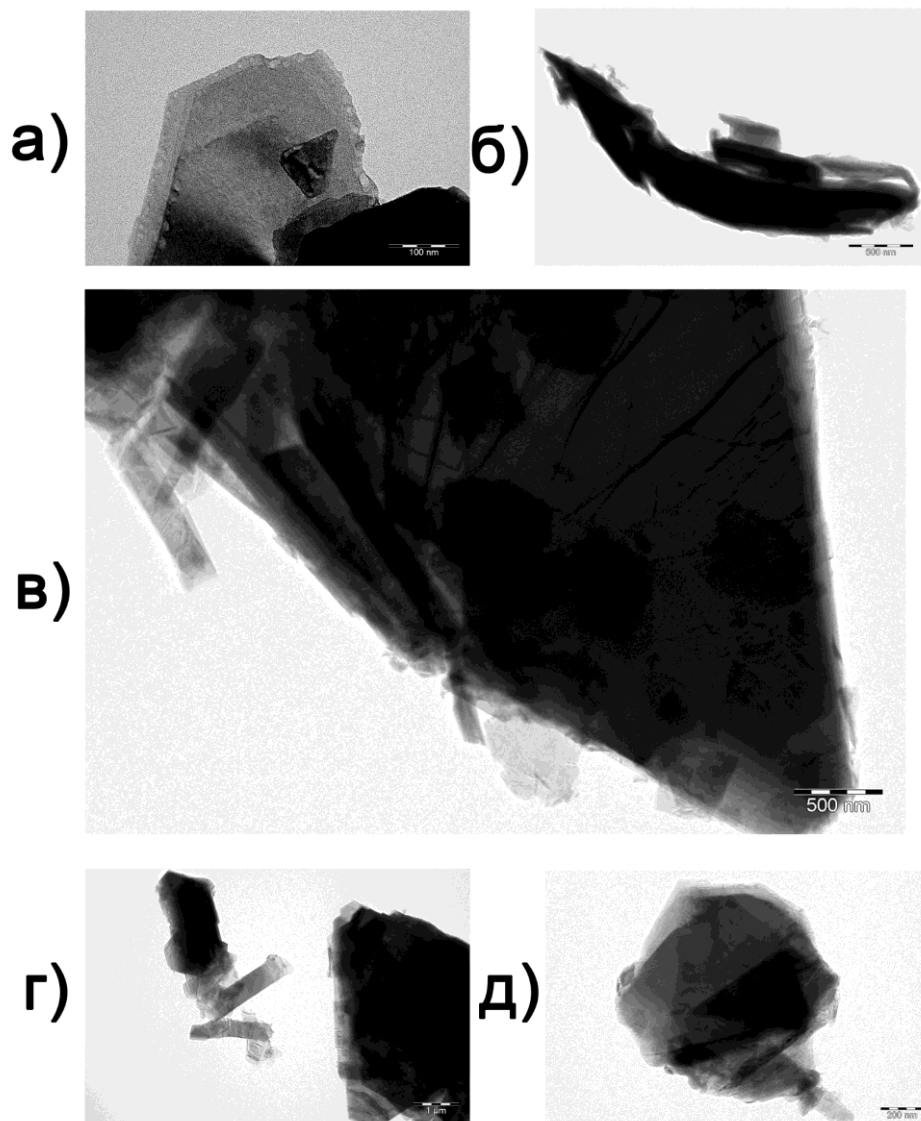


Рисунок Е. 1 – Изображение частиц $Mn_2Ga_2S_5$, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии: а) Пластины толщиной в несколько блоков, б) Продолговатая частица с признаками эксфолиации наносвертков на границе, в), г) агломераты крупных частиц с эксфолированными нанопластинами и наносвертками, д) плоская крупная частица с признаками незаконченной эксфолиации на поверхности: видны свернутые тонкие слои, которые не отщепились полностью в ходе эксфолиации