



Обзор

Обзорная статья

УДК 546.681:546.221:536.422/542.655:54.057

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12398>

Фазы со слоистыми (AB) и «дефектными» (A_2B_3) структурами в системах A^{III}-B^{VI}

Часть 1. Структурное своеобразие и свойства объемных образцов и пленок. Обзор

А. Ю. Завражнов^{1✉}, Н. Ю. Брежнев², И. Н. Некрылов¹, А. В. Косяков¹, В. Ф. Кострюков¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I»,
ул. Мичурина, 1, Воронеж 394087, Российская Федерация

Аннотация

В работе проанализированы и, по возможности, согласованы данные по двум большим группам очень необычных в плане строения и свойств неорганических веществ, обозначаемых, как соединения A^{III}B^{VI}. Рассмотрены структуры и свойства типичных соединений этих систем – A₁^{III}B₁^{VI} и A₂^{III}B₃^{VI}. Подробно описана взаимосвязь структуры с характером химической связи и организацией стехиометрических вакансий в кристаллических решетках. Для различных модификаций сесквиалькогенидов A₂^{III}B₃^{VI} анализируется генезис структур. Рассматриваются также их превращения друг в друга в связи с процессами упорядочения/разупорядочения стехиометрических вакансий. Для слоистых соединений A₁^{III}B₁^{VI} показываются возможности формирования нанослойных структур, тубуленов, а также интеркалатов. Анализируются перспективы применения как нанослойных покрытий, так и объемных монокристаллов фаз A₁^{III}B₁^{VI} и A₂^{III}B₃^{VI}. Представленный обзор основан на анализе как литературных данных, так и результатов работ авторов этой статьи и некоторых других сотрудников Воронежского госуниверситета.

Ключевые слова: халькогениды галлия, халькогениды индия, стехиометрические вакансии, полиморфизм, вакансионное упорядочение, эпитаксия, слоистая структура

Для цитирования: Завражнов А. Ю., Брежнев Н. Ю., Некрылов И. Н., Косяков А. В., Кострюков В. Ф. Фазы со слоистыми (AB) и «дефектными» (A_2B_3) структурами в системах A^{III}-B^{VI}. Часть 1. Структурное своеобразие и свойства объемных образцов и пленок. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 646–665. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12398>

For citation: Zavrazhnov A. Y., Brezhnev N. Y., Nekrylov I. N., Kosyakov A. V., Kostryukov V. F. Phases with layered (AB) and “defective” (A_2B_3) structures in A^{III}-B^{VI} systems. Part 1. Structural uniqueness and properties of bulk samples and films. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 646–665. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12398>

✉ Завражнов Александр Юрьевич, e-mail: alzavr08@rambler.ru

© Завражнов А. Ю., Брежнев Н. Ю., Некрылов И. Н., Косяков А. В., Кострюков В. Ф., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Настоящая статья посвящена описанию двух больших групп очень необычных в плане строения и свойств неорганических веществ, обозначаемых как соединения $A^{III}B^{VI}$. Целью работы является суммирование, анализ, и, по возможности, согласование данных по структурам моноксалькогенидов $A_1^{III}B_1^{VI}$ и сесквихалькогенидов $A_2^{III}B_3^{VI}$, их иерархии (материнские – дочерние структуры) и превращениям друг в друга. Обратим внимание на то, что теллуриды A^{III} упоминаются здесь лишь в общих чертах, а халькогениды таллия не описываются вовсе в силу специфики соединений с участием тяжелых *sp*-элементов (прежде всего, 6 периода Периодической Системы).

Почти все бинарные системы $A^{III}-B^{VI}$ дают огромное количество разнообразных структур (до двух десятков по данным [1]). Однако наибольший интерес исследователей и практиков связан с особенностями строения твердых фаз и, следовательно, со спецификой свойств этих веществ. Среди огромного разнообразия составов соединений, которые реализуются для каждой из такой халькогенидной системы, выделяются две типичные ориентировочные стехиометрии: $A_1^{III}B_1^{VI}$ (моноксалькогениды) и $A_2^{III}B_3^{VI}$ (сесквихалькогениды). Заметим, что существуют большие структурные различия как между двумя выделенными группами, так и внутри каждой из этих групп. Однако для всех моно-, и сесквихалькогенидов Al, Ga и In имеется общий объединяющий признак: все эти структуры построены только на (почти) тетраэдрических фрагментах. Само по себе такое строение немолекулярных веществ не является необычным: как известно, соединения A^IB^{VII} , $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ образуют структуры типа сфалерита, вюрцита и производные от них, в ко-

торых каждый атом связан с четырьмя соседями именно тетраэдрически. Для перечисленных соединений химические связи построены из валентных *s*- и *p*-состояний; они строятся из восьми электронов, которые приходятся на пару атомов A и B. Однако в системах $A^{III}-B^{VI}$ пары атомов имеют девять валентных электронов. Для соединений $A^{III}B^{VI}$ этот дисбаланс в количестве электронов приводит к структурам, содержащим пустоты атомного масштаба, которые окружены неподделенными парноэлектронными орбиталями [1]. Рассмотрим, к каким последствиям приводит этот факт в формировании многообразия структур типа $A_1^{III}B_1^{VI}$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$, начиная с последней группы (т. е., с сесквихалькогенидов).

2. Соединения $A_2^{III}B_3^{VI}$: общие особенности строения твердых сесквихалькогенидов

Расчет валентной электронной концентрации (VEC) [2, 3] для соединений стехиометрии $A_2^{III}B_3^{VI}$ допускает, что для них могут образовываться сфалеритоподобные, вюрцитоподобные, а также производные от них структуры с КЧ = 4 ($VEC = 4.8$)*.

Действительно, соединения с таким строением характерны для сесквихалькогенидов алюминия, галлия и индия. Однако особенности упомянутого выше электронного дисбаланса приводят к тому, что фазы $A_2^{III}B_3^{VI}$ выделяются среди прочих твердых веществ тем, что содержат в качестве структурных единиц *стехиометрические вакансии* (рис. 1).

$$* \text{ Величина VEC рассчитывается как } VEC = \frac{n_{e(A)}n_A + n_{e(B)}n_B}{n_A + n_B},$$

где n_A и n_B – число атомов A^{III} и B^{VI} в формульной единице соединения, а $n_{e(A)}$ и $n_{e(B)}$ – общее число валентных *s*- и *p*-электронов, поставляемых единичными атомами A^{III} и B^{VI} соответственно.

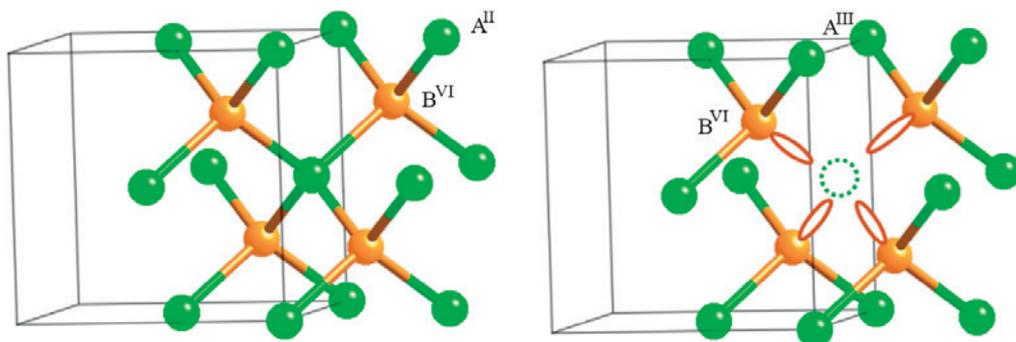


Рис. 1. Фрагмент идеальной структуры сфалерита (слева) и фрагмент сфалеритоподобной «дефектной» структуры халькогенида $A_2^{III}B_3^{VI}$ со стехиометрической вакансией (справа). Кругок в виде пунктирной линии – стехиометрическая вакансия, эллипсы – неподделенные электронные пары атомов халькогена, направленные к вакансии

О последних говорят, когда в какой-либо под-решетке (или нескольких сразу) происходит разупорядочение, возникающее за счет несоответствия стехиометрии структурному типу. В результате, заполнение атомами определенных позиций в подрешетке оказывается неполным, а незаполненные позиции называются *стехиометрическими вакансиями*. Их концентрация может быть огромной – до десятков мол. % [2, 4] (с. 105). Для обсуждаемых халькогенидов, в частности, она составляет около 33 мол. %. Это значение вытекает из того, что вюрцит- или сфалеритоподобная структура подразумевает соотношение количества атомов А к количеству атомов В как 1:1 – однако требование стехиометрии 2:3 вынуждает быть вакантной $\frac{1}{3}$ позиций в катионной подрешетке. Таким образом, более подходящая запись этих соединений отвечает формуле $A_2^{III}(V_A)_{\frac{1}{3}}B^{VI}$.

Если рассматривать химическую связь в этих соединениях как ковалентную парноэлектронную, то появление стехиометрических вакансий можно объяснить тем, что атомы халькогена могут образовывать связь только с тремя атомами катионообразователя A^{III} , а вместо четвертой связи у такого атома остается орбиталь с неподеленной электронной парой, для которой не находится подходящей вакантной орбитали. При этом атомы A^{III} дают в направлении вершин тетраэдра все четыре связи с атомами халькогена. Отметим сразу, что такое рассмотрение не вполне применимо к *сульфидам индия*, для которых велик вклад ионной составляющей химической связи.

Подчеркнем, что стехиометрические вакансии являются полноправными структурными элементами – и уже по этой причине их нельзя полностью ассоциировать с классическими точечными дефектами, например, с тепловыми (термическими) вакансиями. Тем не менее, в литературе используется термин «*дефектные структуры*»; говорят также о структурах «дефектного» сфалерита («дефектного» вюрцита, «дефектной» шпинели). В некоторых случаях стехиометрические вакансии способны упорядочиваться с образованием ряда собственных индивидуальных фаз близкой стехиометрии при небольшом искажении сфалеритоподобных или вюрцитоподобных структур.

Термины, выделенные здесь курсивом, впервые стали использоваться в русскоязычной научной литературе с 1954 г после работ Н. А. Горюновой [2], [5] и Б. Ф. Ормонта [4], а в дальней-

шем получили развитие в основном, благодаря исследованиям научных групп Л. С. Палатника и В. М. Кошкина [6–11]. В англо- и франкоязычной литературе рассмотрение особого рода вакансий и «дефектных» структур началось, видимо, в 1949 г благодаря работе Хана и Клингера [12] и было подхвачено Сюше [13].

Обсуждаемые соединения позволяют получать на их основе перспективные материалы с самыми необычными и разнообразными характеристиками, из которых рассмотрим наиболее специфические. Прежде всего заметим, что низкие координационные числа и положение фазообразующих элементов в Периодической Системе подразумевают наличие полупроводниковых свойств для всех $A_2^{III}B_3^{VI}$. При этом стехиометрические вакансии позволяют сохранять эти свойства практически неизменными даже при больших концентрациях примесей [14] и при высоких уровнях радиации [8]. Заполнение стехиометрических вакансий атомами *d*-элементов дает возможность изолировать эти атомы друг от друга. В результате этого, например, в случае легированного хромом Ga_2Se_3 , обнаруживаются высокие ферромагнитные характеристики уже при комнатной температуре [15]. Атомы лития могут заполнять эти внутренние пустоты в нанопроводах $(In_xGa_{1-x})_2Se_3$, что используется для создания новых типов упорядоченных сверхрешеток вакансия/атом лития и получать таким образом литий-ионные хранилища, фотоэлектрические материалы и устройства для фазовой памяти [16]. По своей идеологии внедрение атомов лития похоже на интеркаляцию слоистого материала – однако в рассматриваемых сескви-халькогенидах атомы лития находятся на спиральных, а не на плоскостях. Сескви-халькогениды индия, обладающие слоистой структурой, показали себя очень перспективными в качестве фотокатализаторов при расщеплении воды под действием света [17].

Первоначальный интерес к материалам $A_2^{III}B_3^{VI}$, в частности к Ga_2Se_3 , возник при поиске путей создания гетероструктур $A^{III}B^{VI}$ на $A^{III}B^V$ на основе идеи об использовании дефектных «алмазоподобных» структур в качестве прослоек. Последние должны были согласовать одинаковые по симметрии ориентированные монокристалльные поверхности веществ с заметно различающимися параметрами решетки. Однако этот интерес быстро угас на длительное время, поскольку обнаружилось, что серьезным препятствием оказывается нарушение межфаз-

ных границ на начальных стадиях формирования гетероструктур типа ZnSe-на-GaAs [18, 19]. Позже выяснилось, что Ga_2Se_3 на GaAs и сам по себе является потенциально полезным материалом, особенно в форме тонкой эпитаксиальной пленки. Покрытия Ga_2Se_3 могут пассивировать различные ориентированные поверхности (прежде всего, (001)) арсенида галлия [20], что имеет большой потенциал для использования GaAs с учетом проблем создания изолирующих или других функциональных слоев в этом важнейшем полупроводнике. Такие слои необходимы, прежде всего, для создания оптоэлектронных устройств, которые используют подходящую для солнечного света величину запрещенной зоны арсенида галлия [21].

Совершенствование технологии молекулярно-лучевой эпитаксии в последние годы позволило обойти и упомянутую проблему нарушения межфазных границ при использовании сескви-халькогенидов как «прослоечных» материалов при формировании гетероструктур типа $A^{III}B^V-A^{III}B^{VI}$ или $A^{II}B^{VI}-A^{III}B^V$ [1]. Близкое соответствие параметра решетки сфалеритоподобного Ga_2Se_3 параметрам подложек Si, GaP и ZnS способствует его использованию в гетероструктурах. В частности, близкое соответствие решетки (0.1 %) и минимальная взаимная диффузия на качественно сформированной границе раздела Ga_2Se_3/Si делают такую гетероструктуру перспективной для использования в электронике. Это связано с тем, что ширина запрещенной зоны в эпитаксиальных пленках сескви-халькогенидов галлия лежит в удобном диапазоне для видимой оптоэлектроники [22]. В частности, было предложено использовать *n*-легированный твердый раствор $Ga_2(S_xSe_{1-x})_3$, нанесенный на гетеропереходы *p*-Si, для солнечных элементов [23]. Среди российских специалистов, работающих по направлению создания гетероструктур с использованием сескви-халькогенидов галлия и индия как «прослоечных» веществ или функциональных покрытий при создании гетероструктур на полупроводниках группы $A^{III}B^V$, нельзя не отметить научную группу – авторов работ [24–27].

3. Варианты «дефектных» структур $A_2^{III}B_3^{VI}$: их иерархия и взаимосвязь

Рассмотрим более подробно структуры «дефектных» фаз на основе вюрцита и сфалерита, уделяя основное внимание взаимосвязи этих структур и упорядочению стехиометрических вакансий. Для многих соединений в системах

$A_2^{III}B_3^{VI}$ наблюдается достаточно большое разнообразие структур «дефектных» различных полиморфных фаз, близких к точному составу A_2B_3 . Для некоторых из таких соединений возможны отклонения от идеального состава в сторону компонента A^{III} . Все структуры $A_2^{III}B_3^{VI}$, кроме некоторых модификаций In_2S_3 , построены на почти тетраэдрических фрагментах: атомы A^{III} (Al, Ga, In), окружены четырьмя атомами халькогена, а атомы халькогена, в свою очередь, окружены атомами A^{III} и стехиометрическими вакансиями. Большинство обсуждаемых «дефектных» структур можно разделить на две группы – т. н. «материнские» и «дочерние» структуры. Материнскими структурами обладают кристаллы с достаточно высокой симметрией – это модификации типа сфалерита или вюрцита. Структурные вакансии в катионных подрешетках этих фаз распределены неупорядоченно. За счет частичного или полного упорядочения стехиометрических вакансий такие структуры могут трансформироваться. При этом происходит возникновение «дочерних» структур. Для рассматриваемых сульфидов и селенидов симметрия кристаллической решетки при упорядочении уменьшается. Изменяется также и пространственная группа кристалла. Для некоторых модификаций $A_2^{III}B_3^{VI}$ обнаруживается несколько дочерних фаз (Ga_2S_3 , In_2Se_3). Это связано с тем, что упорядочение стехиометрических вакансий может происходить различными способами. Дочерние модификации с полностью упорядоченными структурными вакансиями расположены на фазовых диаграммах в более низкотемпературных областях, они имеют узкие области гомогенности и практически идеально отвечают стехиометрии A_2B_3 [28–30].

Высокосимметричные сфалеритоподобные структуры с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями обнаружены для нескольких систем металл A^{III} – халькоген (γ - Ga_2S_3 , α - Ga_2Se_3 , α - Ga_2Te_3 , α - In_2Te_3). Таким структурам, как и классическому сфалериту ZnS, отвечает пространственная группа $F43m$. За счет дефицита катионов металла их кристаллографическая формула записывается как $A^{III}(4c)_{2/3}v(4c)_{1/3}B^{VI}(4a)$. Положения катионообразующего компонента – $4c$ ($43m$) ($1/4, 1/4, 1/4$) – заняты примерно на $2/3$. Оставшаяся часть позиций – примерно $1/3$ – не заселена, и эти вакантные позиции распределяются в катионной подрешетке стохастическим образом. Позиции $4a$ ($43m$) ($0, 0, 0$) в анионной подрешетке полностью заняты атомами халькогена [31] (рис. 2).

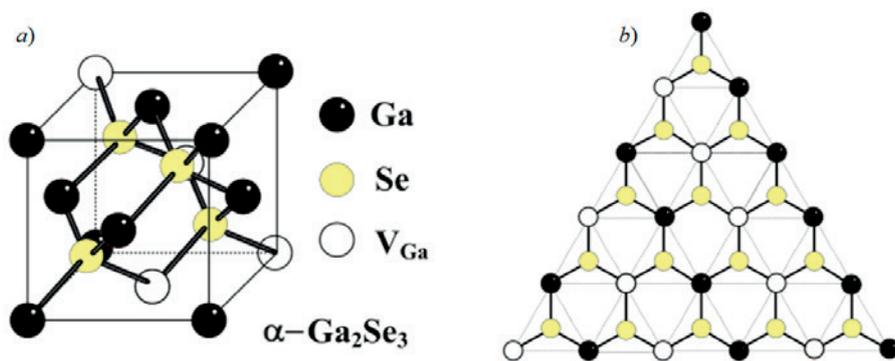


Рис. 2. «Дефектная» сфалеритоподобная структура на примере кубического $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ (a) и плоскость {111} в данной структуре (b) [31]

По аналогии с сульфидом цинка и другими веществами с «алмазоподобными» структурами, элементарные (почти) тетраэдрические «строительные блоки» соединений A^{III}B₃^{VI} могут укладываться и в структуры типа вюрцита (пространственная группа $P6_3mc$). Как и сфалеритоподобные фазы они содержат около 1/3 неупорядоченных вакансий в катионной подрешетке. Кристаллохимическая формула таких фаз записывается как $\text{Me}(2b_{1/2/3})_v(2b_{1/3})\text{Ch}(2b_2)$, где позиции Вайкоффа $2b$ ($3m$) ($1/3, 2/3, z$) характеризуются координатами: $z_1 = 0, z_2 = 3/8$. [12, 30].

Подобные неупорядоченные высокотемпературные фазы могут рассматриваться как родительские по отношению к «дочерним» сверхструктурам. Например, кристаллическая решетка $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ с пространственной группой (ПГ) $P6_1$ была описана как сверхструктура, получаемая из неупорядоченного вюрцитоподобного $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Аналогичные сверхструктуры характерны и для $\alpha\text{-Al}_2\text{S}_3$ [32, 33]. В этом случае преобразование родительской фазы «дефектного» вюрцита в дочернюю сверхструктуру происходит при трехслойном упорядочении вакансий халькогена вдоль оси [001]. При такой перестройке, согласно [28], возникают три кристаллографически неэквивалентных катионных позиции, которые полностью или частично заполняют атомы A^{III}. Позиции типа (1) заполнены практически полностью: коэффициент заполнения близок 1, и вакансии практически отсутствуют. Катионные позиции типа (2) заселены с коэффициентом 0.67 – и в этом отношении заполнение близко к тому, что имеет место для всех катионных мест в материнской структуре дефектного «вюрцита». Наконец, позиции типа (3) заселены с коэффициентом 0.35.

Такое упорядочение вакансий требует изменения симметрии от группы $P6_3mc$ до под-

группы $P6_1$ и иного выбора элементарной ячейки с новыми параметрами решетки: $a_{P6_1} \approx \sqrt{3}a_{P6_3mc}; c_{P6_1} \approx 3c_{P6_3mc}$ (рис. 3). Важно подчеркнуть, что в образовавшихся дочерних структурах каждая катионная позиция продолжает оставаться заполненной стохастически – и в этом смысле, по нашему мнению, можно говорить лишь о квазиупорядочении структуры – в отличие от других видов упорядочения стехиометрических вакансий. Заметим, что несмотря на формирование сверхструктур с ПГ $P6_1$, соответствующие фазы могут быть стабильными лишь при высоких ($> 900^\circ\text{C}$) температурах. Кроме того, они имеют заметные отклонения от идеального стехиометрического состава [34]. По этим свойствам дочерние фазы с таким видом упорядочения оказываются более близкими к материнским «дефектным» структурам вюрцита и сфалерита, нежели к другим дочерним струк-

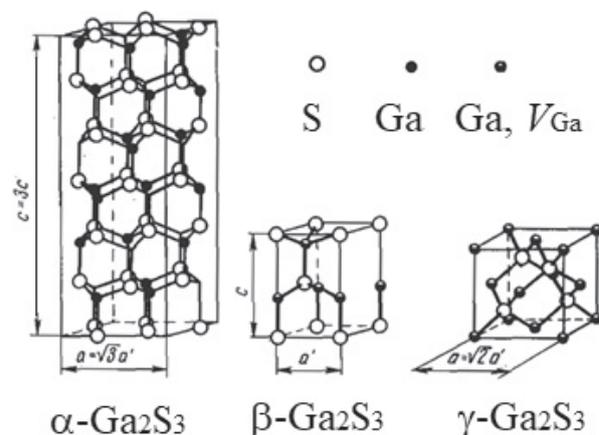


Рис. 3. Структуры некоторых модификаций селеносульфида галлия (реализуются на фазовой диаграмме в высокотемпературных условиях, $T > 878^\circ\text{C}$). Слева направо: сверхструктура типа $P6_1$, дефектные структуры вюрцита и сфалерита на примере Ga_2S_3 [28]

турам с полностью упорядоченными стехиометрическими вакансиями.

Другой вид реорганизации стехиометрических вакансий в вюрцитоподобной модификации $A_2^{III}B_3^{VI}$ приводит к образованию второго типа дочерних фаз. В этом случае упорядочение вакансий происходит вдоль вектора [110] материнской решетки вюрцита и приводит к образованию моноклинной решетки (пространственная группа Cs). Данная структура уже однозначно может быть названа упорядоченной по причине наличия целых рядов вакансий в подрешетке галлия (рис. 4) [31]. Формирование таких моноклинных модификаций происходит в системах Ga – S (α - Ga_2S_3), Al – Se (α' - Al_2Se_3), а также в теллуридных системах. В этом случае упорядочение также приводит к понижению симметрии – до подгруппы Cs группы $P6_3mc$ и образованию двух катионных и трех анионных подрешеток семейства $4a$ (1) хуз.

На этом варианты упорядочения стехиометрических вакансий в вюрцитоподобных структурах не заканчиваются. Для сесквиселенида индия таких вариантов образования дочерних фаз реализуется несколько.

Материнская вюрцитоподобная модификация для In_2Se_3 , описанная в [35], является, скорее всего, всегда метастабильной. Среди фаз, которые могут быть представлены на T - x -диаграмме системы In – Se, наиболее близка к этой структуре высокотемпературная δ - In_2Se_3 (ПГ $P6_3mc$). Несмотря на полное соответствие этой ПГ кристаллической решетке вюрцита, δ - In_2Se_3 , по-видимому, является сверхструктурой и не относится

к «истинному» структурному типу вюрцита, поскольку для последнего отношение параметров решетки (c к a) должно составлять величину ~ 1.6 [36]. В наших исследованиях мы получали величины $a = 4.025(1)$ Å, $c = 19.265(1)$ Å [37], которые сопоставимы с результатами [38]: $a = 4.00$ Å, $c = 6.41$ Å. Эти данные указывают на кратное (\sim в 3 раза) увеличение параметра c ($4.025 \times 1.6 \times 3 = 19.32$ Å) по сравнению с идеализированной (по параметру a) материнской вюрцитной структурой. Последнее может быть свидетельством упорядочения вакансий, которое в данном случае протекает без изменения пространственной группы.

Более низкотемпературная – по сравнению с δ - In_2Se_3 – модификация γ - In_2Se_3 представляет собой типичную для полупроводниковых соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ структуру с упорядоченными стехиометрическими вакансиями. Согласно данным наших исследований, полиморфная модификация γ - In_2Se_3 имеет гексагональную структуру с пространственной группой $P6_1$ ($P6_3$), ($a = 7.133$ Å, $c = 19.58$ Å) [37]. Это согласуется с результатами других исследователей [38, 39] – в том числе и тех, кто использовал методы просвечивающей электронной микроскопии [40, 41]. В работе [42] было показано, что в фазе γ - In_2Se_3 структурные вакансии выстраиваются по одной из винтовых осей, а доля вакансий в катионной подрешетке, как и в большинстве других «дефектных» полупроводников $A_2^{III}B_3^{VI}$, составляет $\sim 1/3$ часть от числа катионных позиций. На рис. 5 и рис. 6г показана «дефектная» кристаллическая структура γ - In_2Se_3 .

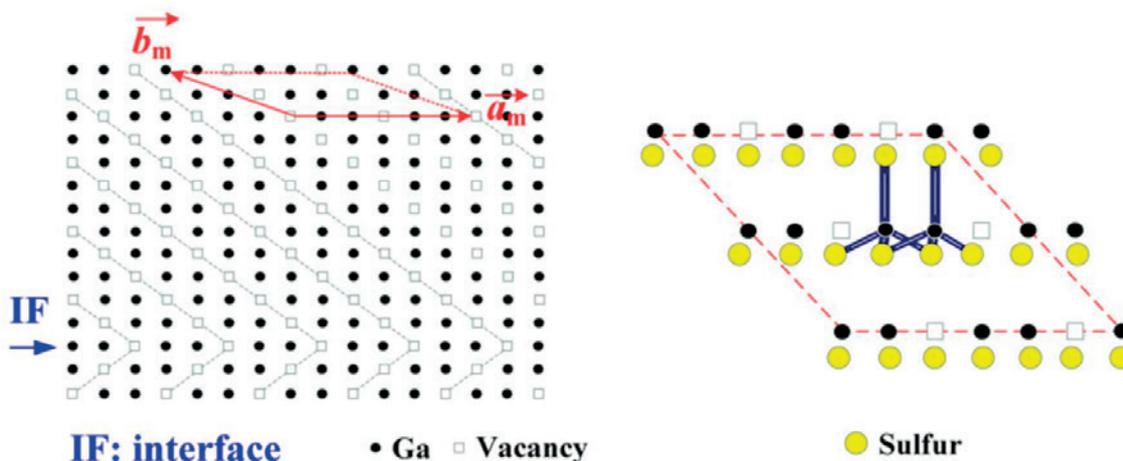


Рис. 4. Фрагмент структуры моноклинной модификации α' - Ga_2S_3 с изображением стехиометрических вакансий в подрешетке Ga. В правой части рисунка указана схема координации атомов галлия с изображением химических связей, близких к sp^3 -гибридным [31]

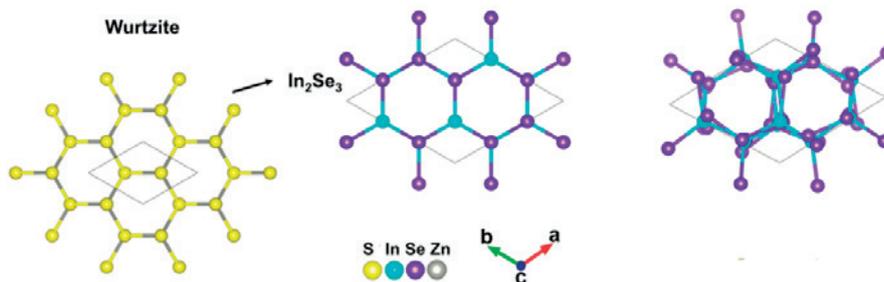


Рис. 5. Связь структуры вюрцита (слева) с вюрцитоподобной идеализированной структурой In_2Se_3 (в центре) и реальной структурой $\gamma-In_2Se_3$ (справа)

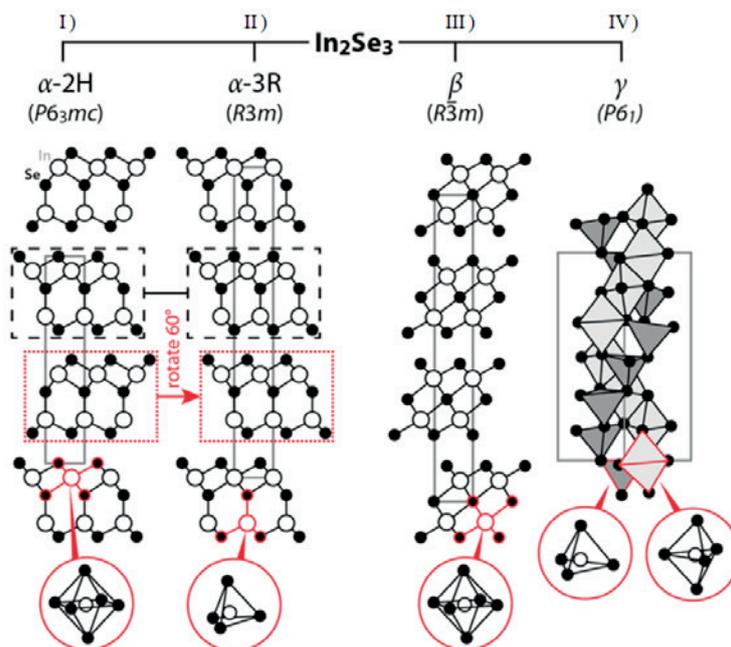


Рис. 6. Структуры $2H-\alpha-In_2Se_3$ (I), $3R-\alpha-In_2Se_3$ (II), $\beta-In_2Se_3$ (III) и $\gamma-In_2Se_3$ (IV) [44]

Для сесквиселенидов и сесквисульфидов индия существуют и иные модификации, которые – с учетом приведенного в начале этой статьи определения – уже не совсем корректно относить к «дефектным» структурам со стехиометрическими вакансиями. В этих фазах упорядочение вакансий приводит к группированию их в отдельные плоскости. В результате химические связи между слоями разрываются – и образующиеся структуры оказываются типичными слоистыми и близкими по свойствам монохалькогенидам $A_1^{III}B_1^{VI}$. В частности, такие модификации вступают в реакции интеркалирования, с ними легко проводить эксфолиацию (расщепление на тончайшие слои) и т. д. В некоторых работах, например, в [1, 43] рассматриваемые структуры по-прежнему продолжают относить к «дефектно-вакансионным» с учетом того, что отдельные слои образованы именно упорядочением вакансий. Заметим, однако, что при таком под-

ходе определения соединений со стехиометрическими вакансиями и «дефектных» фаз будет нуждаться в коррекции.

К слоистым формам сесквиселенида индия относят следующие относительно низкотемпературные модификации: $2H-\alpha-In_2Se_3$, $3R-\alpha-In_2Se_3$ и $\beta-In_2Se_3$ [44]. Наиболее низкотемпературная форма $2H-\alpha-In_2Se_3$ (существует при $t < -125$ °C) относится к пространственной группе $P6_3mc$ с параметрами ячейки $a = 4.025$ Å, $c = 19.235$ Å [45]. Стабильную при комнатной температуре тригональную модификацию $3R-\alpha-In_2Se_3$ относят к пространственной группе $R3m$ с параметрами $a = 4.052$ Å, $c = 28.765$ Å. Структуры обеих α -фаз представлены на рис. 6а и рис. 6б. Для $3R$ -политипа характерной последовательностью слоев является ABCABC, для $2H$ – ABAB. В обоих случаях отдельные слои сложены из пятислойных пакетов, в которых прослеживаются цепи Se–In–Se–In–Se.

«Среднетемпературная» фаза $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ характеризуется пространственной группой $R\bar{3}m$ с параметрами решетки $a = 4.05 \text{ \AA}$, $c = 29.41 \text{ \AA}$. Основное отличие данной фазы (рис. 6в) от $3R\text{-}\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ в том, что атомы селена занимают октаэдрические позиции вместо тетраэдрических для $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ (если рассматривать эти структуры, как образованные атомами индия с плотной гексагональной упаковкой).

Следует также отметить, что формирование буферных слоев на алмазоподобных (кубических $F\bar{4}3m$ или гексагональных $P6_3mc$) структурах может приводить – за счет разной организации стехиометрических вакансий – к образованию покрытий как со слоистой структурой (случай In_2Se_3), так и неслоистых пленок с «дефектными» структурами сфалерита или вюрцита (случай Ga_2Se_3 , рис. 7) [43].

Наконец, еще один существующий тип сесквихалькогенидов со стехиометрическими вакансиями принципиально отличается от всех выше рассмотренных типов, поскольку ему соответствует другая идеальная стехиометрия: A_3B_4 вместо A_2B_3 . Сюда относятся структуры с высокой долей ионной связи, которые имеют кристаллическую решетку шпинели [46]. Наиболее

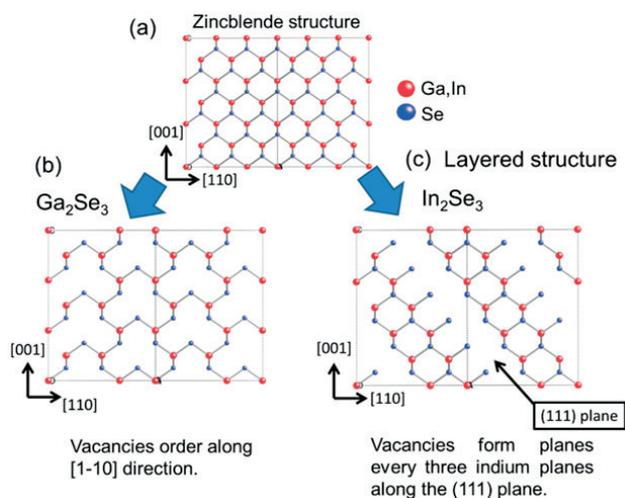


Рис. 7. Соответствие между определенными поверхностями следующих структур: а) – сфалерита, б) – «дефектного» сесквиселенида галлия с упорядочением вакансий (без образования слоистой структуры и с) – «дефектного» сесквиселенида индия (с образованием слоистой структуры) [43]. Пояснения к нижней части рисунка. Слева: вакансии упорядочены вдоль направления $[1\bar{1}0]$; справа: стехиометрические вакансии формируют плоскости, группируясь через каждые три образованные атомами индия плоскости, которые расположены вдоль плоскости (111)

известным, и, возможно, единственным представителем этого типа среди халькогенидов металлов III группы являются фазы $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$.

В большей части литературных источников эту фазу записывают как $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$, что, на наш взгляд, не вполне корректно. Запись In_2S_3 объясняется тем, что по стехиометрии эта фаза оказывается ближе к сесквисульфиду (58.5–59.5 мол. % S по данным наших работ [47, 48]). Фаза $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ ($\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$) имеет кубическую кристаллическую решетку обращенной шпинели (ПГ $Fd\bar{3}m$, $a = 10.724 \text{ \AA}$ [46, 49–51]), в которой существует дефицит атомов индия по сравнению с идеальной стехиометрией In_3S_4 (~ 57.1 мол. % S). Эта модификация существует в «среднетемпературном» интервале (по нашим данным [49] – от 418 до 752 °C, что хорошо коррелирует с [52]). Она легко закаливается и может быть выделена при комнатной температуре. Согласно последнему источнику, формулу этого соединения наиболее правильно записывать как $[\text{In}_{2/3}(\text{v})_{1/3}]^{\text{tet}}[\text{In}_2]^{\text{oct}}\text{S}_4$, где символы «tet» и «oct» означают позиции в тетраэдрических и октаэдрических пустотах упаковки шпинели, каркас которой образован атомами серы; вакансии обозначены символом «v». Указанная формула вытекает из предположения (приближения) о том, что в классических шпинелях имеются зарядовые состояния металла M^{2+} и M^{3+} ; в случае же индия – с учетом особенностей его классической химии – речь должна идти о состояниях In^{+1} и In^{+3} . Тогда запись $[\text{In}_{2/3}(\text{v})_{1/3}]^{\text{tet}}[\text{In}_2]^{\text{oct}}\text{S}_4$ отвечает, как раз стехиометрии $\text{In}_{2.67}\text{S}_4 = \text{In}_2\text{S}_3$. Если же допускаются зарядовые состояния In^{+2} , то указанная формула будет приближаться типичному для шпинелей составу M_3S_4 . Экспериментальные данные, как уже отмечалось, показывают промежуточную ситуацию между двумя стехиометриями. Заметим, что вакансии в кубической форме распределены по позициям (прежде всего, тетраэдрическим) стохастически.

Напротив, в низкотемпературной форме – $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ имеет место упорядочение вакансий (рис. 8), а структура с понижением симметрии превращается в тетрагональную (ПГ $I4_1/amd$; $a = 7.61 \text{ \AA}$, $c = 32.24 \text{ \AA}$). Эта фаза существует на фазовой T - x -диаграмме до 418 °C и легко выделяется при отжиге любой другой модификации сесквисульфида индия ниже указанной температуры [49]. Для указанных двух соединений кубическую структуру $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ ($\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$) можно считать материнской, а упорядоченную $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ – дочерней.

В завершение этого обзора дефектных сесквисульфидов индия рассмотрим и третью, наи-

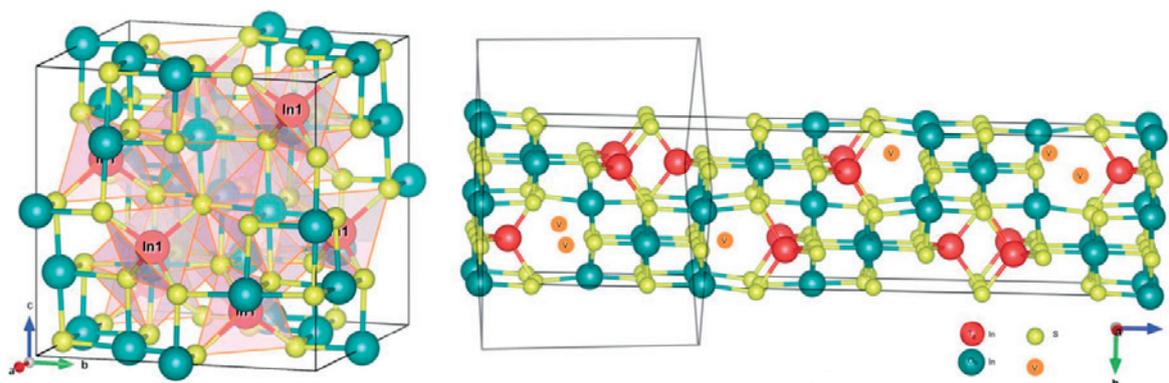


Рис. 8. Структуры In₂S₃: шпинелеподобная, с более корректной формулой In_{3-x}S₄ (слева), тетрагональная In₂S₃ (слева) [56]

более высокотемпературную и дискуссионную в плане структуры модификацию – γ -In₂S₃. Согласно [52] структура этой тригональной (ПГ $P\bar{3}m1$) фазы не является шпинелеподобной и, по-видимому, близка к β -модификации сесквиселенида индия – т. е., является слоистой и образованной от вюрцитной «дефектной» структуры за счет такого упорядочения вакансий, при котором они образуют отдельные плоскости, размыкающие отдельные пятислойные пакеты S–In–S–In–S [53, 54]. Это заключение не подтверждается авторами недавних публикаций [55] и [56], которые настаивают на принадлежности γ -модификации структурному типу дефектного Th₃P₄. В последнем атомы катионообразователя стохастически занимают только октаэдрические пустоты с коэффициентом заполнения ~ 89%. Сложность однозначной интерпретации структуры γ -In₂S₃ обуславливается тем, что чистая фаза не закаливается, а авторами [56] она была выделена при быстром охлаждении образца, преднамеренно загрязненного примесями ванадия и титана.

4. Соединения A^{III}B^{VI}: общие особенности строения твердых монохалькогенидов

Монохалькогениды обычно дают слоистые структуры, в которых отдельные четырехслойные пакеты B^{VI}–A^{III}–A^{III}–B^{VI} связаны друг с другом лишь слабыми силами Ван-дер-Ваальса (рис. 9) [1]. Исключение в некоторой степени представляет собой лишь α -InS* [49, 57–59].

* При этом нет надежных сведений об объемных структурах монохалькогенидов алюминия, хотя строение эпитаксиальных пленок наноразмерной толщины оказались близким к структурам других типичных слоистых монохалькогенидов. Нет также надежных структурных данных и о существующей в очень узком (чуть больше 10 °С) диапазоне температур высокотемпературной форме β

Эти соединения технологи часто называют «материалами Ван-дер-Ваальса». Их способность к изолированному существованию в виде отдельных слоев B–A–A–B открывает перспективы использования в развивающейся двумерной электронике [60].

В слоистых соединениях A^{III}B^{VI} каждый четырехслойный пакет составлен из двух плоскостей, включающих атомы халькогена B^{VI}. Слои, состоящие из таких атомов, находятся по обе стороны от двух смежных внутривагонных плоскостей; в последних же находятся связанные попарно друг с другом (и с атомами B^{VI}) атомы элементов III группы (рис. 9). Основной строительный блок образован путем укладки четырех гексагональных моноатомных листов в последовательности B–A–A–B с тригональной призматической симметрией. Различная укладка и/или поворот на 180° этих ковалентно связанных

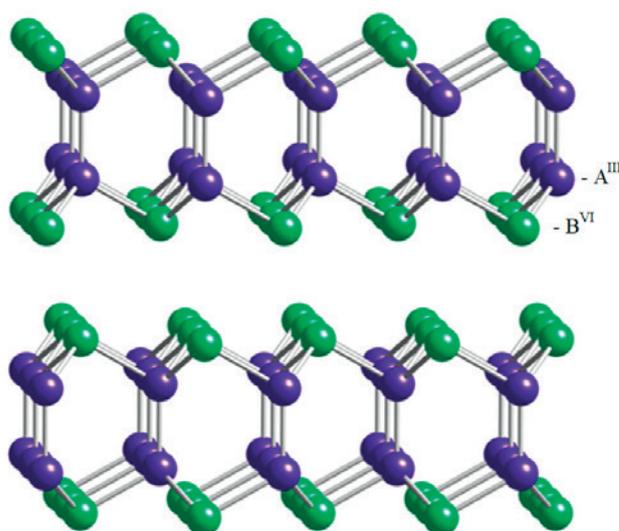


Рис. 9. Фрагмент слоистой структуры монохалькогенида A^{III}B^{VI} [1]

слоев приводит к образованию нескольких политипов, причем некоторые из них проявляют инверсионную симметрию. Заметим попутно: этот факт указывает на то, что, например, зависящие от наличия или отсутствия такой симметрии линейные и нелинейные оптические свойства слоистых A^{III}V^{VI} будут зависеть от получаемого политипа [61].

Последовательность В–А–А–В в квазидвумерных слоистых полупроводниках A^{III}V^{VI} приводит к необычной комбинации разных типов химических связей что, в свою очередь, дает нетривиальные электронные состояния [1]. Межслоевое связывание осуществляется посредством слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий при сильных внутрислоевых взаимодействиях. Ковалентная гомодесмическая связь «катион – катион» неполярна, в то время как гетеродесмическая связь «катион – анион» имеет частично ионный характер [59]. Во всех трех веществах валентные электроны сильно локализованы вокруг атомов V^{VI}, а два атома A^{III} связаны практически исключительно образованной s-электронами s-связью. При увеличении доли ионности от GaSe (0.66) до GaS (0.74) и до InSe (0.80), очевидно, увеличивается ионный характер связи A^{III}–V^{VI}, а электронная плотность смещается в сторону атомов V^{VI}. Кроме того, если атом галлия заменяется на индий или же селен замещен серой, то атомные s-состояния атома A^{III} становятся менее отделенными по энергии от p-состояний V^{VI}. Последнее сказывается в виде делокализации заряда связи A^{III}–A^{III} и ослаблении центральной связи при увеличении длины связи. Дальнейшее нарастание ионности приво-

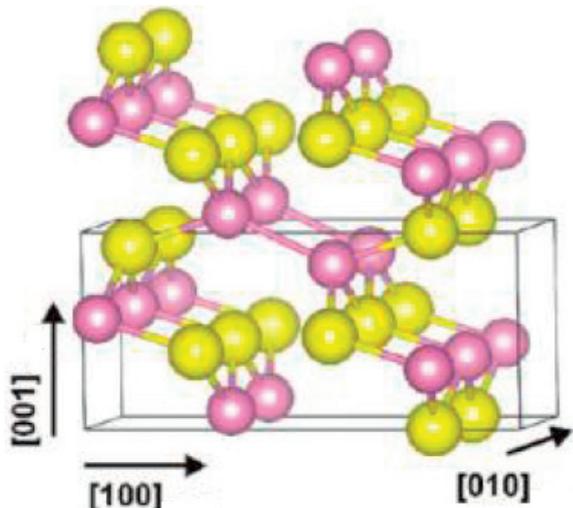


Рис. 10. Фрагмент структуры низкотемпературной орторомбической модификации α -InS

дит к тому, что низкотемпературная модификация α -InS в структурном отношении оказывается стоящей особняком среди соединений A^{III}V^{VI}, поскольку перестает быть в полной мере слоистой 2D-структурой. В α -InS по-прежнему можно выделить отдельные пакеты S–In–In–S, но они уже перестают быть изолированными друг от друга: при длинной и слабой связи In–In происходит наплыв и вклинивание одного пакета в другой. В результате атомы серы, принадлежащие одному пакету, связываются с атомами индия из соседнего пакета. Таким образом образуется 3D-орторомбическая структура (рис. 10), в которой отсутствуют слои, связанные только силами Ван-дер-Ваальса [59].

Увеличение размеров атомов халькогена также приводит к изменению структуры. Так при переходе GaS → GaSe → GaTe слоистая 2D-структура, состоящая из слабо связанных четырехслойных пакетов, сохраняется. Однако для α -GaTe слои – вместо плоских – становятся гофрированными (рис. 11), а сама структура из гексагональной (2H и 4H-политипы) или ромбоэдрической (3R-политипы) превращается в моноклинную [62, 63]. При этом существует и всегда метастабильная модификация β -GaTe с устройством пакетов, идентичных моноселениду галлия (рис. 9) [63].

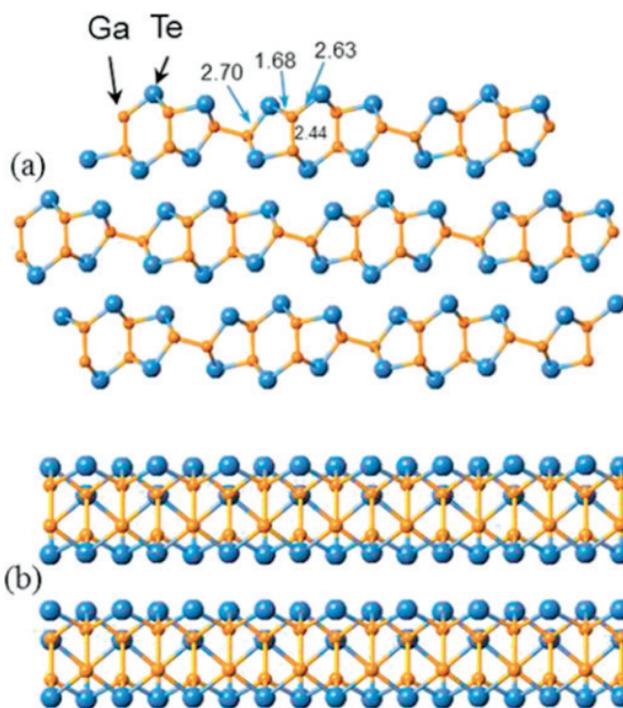


Рис. 11. Фронтальный (а) и боковой вид (б) структуры пакетов и укладки этих пакетов в объемной структуре α -GaTe [63]

5. Реакции интеркалирования в слоистые кристаллы $A_1^{III}B_1^{VI}$ (и α - и β - In_2Se_3)

С учетом описанных структурных особенностей монохалькогенидов алюминия, галлия и индия, для этих веществ должны быть характерны реакции интеркалирования – т. е. взаимодействия, связанные с вхождением атомов (молекул, ионов) в пространство между слабо связанными 2D-слоями или 1D-цепочками, а также внедрение атомов в каналы атомного уровня. Напомним, упорядочение стехиометрических вакансий, характерное для сесквихалькогенидов $A_2^{III}B_3^{VI}$, может приводить и к образованию структур типа низко- и среднетемпературных форм селенида индия (α -2H- и β - In_2Se_3) с очень слабо связанными отдельными слоями. В результате, как для последней фазы, так и для почти всех монохалькогенидов $A_1^{III}B_1^{VI}$, известны многочисленные публикации о реакциях интеркалирования и о получении продуктов межслоевого внедрения – интеркалатов (обзоры [64, 65]).

Максимум интереса к таким объектам и попыток их практического использования приходится на 90-е и нулевые годы рубежа XX–XXI веков. В частности, авторы [64] сообщали о проекте понижения радиационного фона на территории Чернобыльской АЭС путем нанесения на внутренние стены аварийного энергоблока и других конструкций монокристаллических пластин GaSe: предполагалось, что атомы изотопов йода и других находящихся в воздухе радиоактивных элементов будут самопроизвольно внедряться в слоистую структуру моноселенида галлия. Однако многочисленные сложности в изучении и воспроизводимости получения интеркалатов соединений $A^{III}B^{VI}$ привели к падению интереса к этим объектам.

В качестве гостевых (внедряемых) частиц фигурировали как мельчайшие частицы – отдельные атомы (ионы) щелочных, щелочноземельных редкоземельных элементов и некоторых других элементов, так и целые молекулы с преимущественно выраженными основными (по Льюису) свойствами – от аммиака до пиридина или антрацена, а также относительно крупные ионы, входящие в структуру при обработке монохалькогенидов A^{III} растворами и расплавами нитритов и нитратов [64, 65]. Наиболее часто для синтеза таких интеркалатов использовались прямое взаимодействие кристалла с веществом-источником гостевых атомов (внедрение при контакте с газовой или жидкой фазой) или же электрохимические реакции с участием рас-

творов (расплавов), в которых монохалькогениды были электродами. Один из авторов настоящей работы исследовал межслоевое внедрение, происходящее при обработке монокристаллических GaSe и InSe концентрированной азотной кислотой, растворами некоторых нитратов, тетраоксидом азота [66, 67] а также пиридином и антраценом [68].

Заметим, что нам не удалось провести ни одну реакцию интеркалирования с участием моносulfида галлия. В литературе данные по этому вопросу также крайне скудны. В имеющихся работах, например, в [69], описывается эксфолиация GaS, проходящая через этап образования промежуточного интеркалированного соединения. Однако этот предшествующий эксфолиации этап никак не анализируется. Причиной затруднений при межслоевом внедрении в GaS, видимо, является слишком малый размер атомов серы, выстилающих межслоевые промежутки между пакетами [1].

Наиболее явно интеркалирование проявляется в ходе дифракционных структурных исследований. Оно фиксируется по смещению в сторону малых углов таких рефлексов, которые связаны с увеличением расстояний между плоскостями, связанными силами Ван-дер-Ваальса. В некоторых случаях увеличение расстояний в перпендикулярном слоями направлении наблюдается даже визуально – как анизотропное «разбухание» кристалла при его интеркалировании [67–70]. Однако внедренные атомы малых размеров (особенно таких d -элементов, как Cu или Pd) как бы стягивают прилегающие к ним пакеты – тогда соответствующие межплоскостные расстояния почти не меняются или даже уменьшаются [71].

В наших работах [72, 73] рассматривается возможность автоинтеркалирования (селеном) в качестве причины, обуславливающей значительное расширение и смещение (до 0.6–0.8 мол. %) области гомогенности моноселенида галлия в сторону селена в относительно узком диапазоне температур, близких к температуре конгруэнтного плавления GaSe. Более подробно гипотеза о взаимосвязи специфического вида области гомогенности этой фазы и автоинтеркалирования – межслоевого внедрения атомов одного из фазообразующих компонентов – описывается при рассмотрении фазовой диаграммы системы Ga – Se.

В публикациях по исследованию интеркалатов почти всегда отмечаются заметные отли-

чия электрофизических, оптических, каталитических и других свойств интеркалированных полупроводников по сравнению с исходными веществами. В ряде случаев эти свойства описаны как очень перспективные для материаловедения. В частности, в [67] показано, что внедрение в GaSe нитрата палладия (II) (из водных растворов) с последующим восстановлением интеркалированного продукта приводит к получению материала с выраженными каталитическими свойствами, которые типичны для матриц, активированных палладием.

Однако существует несколько нерешенных до сегодняшнего дня проблем, которые и привели к охлаждению – надеемся, временному – интереса к межслоевому внедрению в объемные кристаллы соединений $A^{III}B^{VI}$. По нашему мнению, основная такая нерешенная проблема состоит в неравномерном прохождении внедрения. Часто непонятно, какая часть кристалла и какие области в нем оказались затронутыми межслоевым внедрением. Хорошо известно, что гостевые частицы часто заполняют не каждую щель Ван-дер-Ваальса, а внедряются через определенное n -ное количество слоев (в этом случае говорят об образовании интеркалата n -ной степени). Однако для рассматриваемых структур, скорее всего, имеет место другой случай: интеркалирование происходит стохастично, а число затронутых внедрением слоев может не превышает нескольких % от их общего числа (как это показано, например, в ходе исследований при использовании нуль-манометра в работе [68]). Кроме того, в объемном кристалле $A^{III}B^{VI}$, по-видимому, существуют прилегающие друг к другу слои с большим количеством дефектов (сверх-

стехиометрические атомы, прослойки другого поли типа (другой фазы), толщиной в несколько атомных слоев и т. д.). Предполагается, что интеркалирование происходит *только* в такие межслоевые области, не затрагивая большую часть кристалла. Вместе с тем, практически во всех работах по этой теме (например, описываемых в обзорной работе [64]), не сообщается ни о составе полученного вещества, ни о равномерности распределения гостевой примеси по объему кристалла.

Следующая проблема связана с тем, что интеркалирование часто носит разрушающий характер: гостевые молекулы или ионы активно взаимодействуют с веществом, в которое произошло внедрение, сильно меняясь сами и изменяя структуру хозяина. В частности, анализ продукта обработки GaSe азотной кислотой, проведенный одним из авторов этой работы, выявил фрагменты Ga–OH, Se–OH, Se=O, связанные с исходной селенидной матрицей [66, 67]. По-видимому, такие же деструктивные процессы идут и при обработке GaSe (InSe) расплавами нитритов и нитратов [64]. Для этих реакций вырисовывается аналогия с окислительным внедрением в графит таких кислот, как $HClO_3$, HNO_3 , $HMnO_4$ и т. п., когда внедренное вещество частично окисляет слои «изнутри», давая карбоксильные, кетонные, гидроксильные и прочие группировки, ковалентно связанные с поврежденными слоями графита ([66, 74] рис. 12).

К сожалению, возможность «коррозии изнутри» интеркалированного слоистого кристалла часто вообще не рассматривается, хотя она может приводить как к невоспроизводимости, так и к деградации свойств материала. Особенно воз-

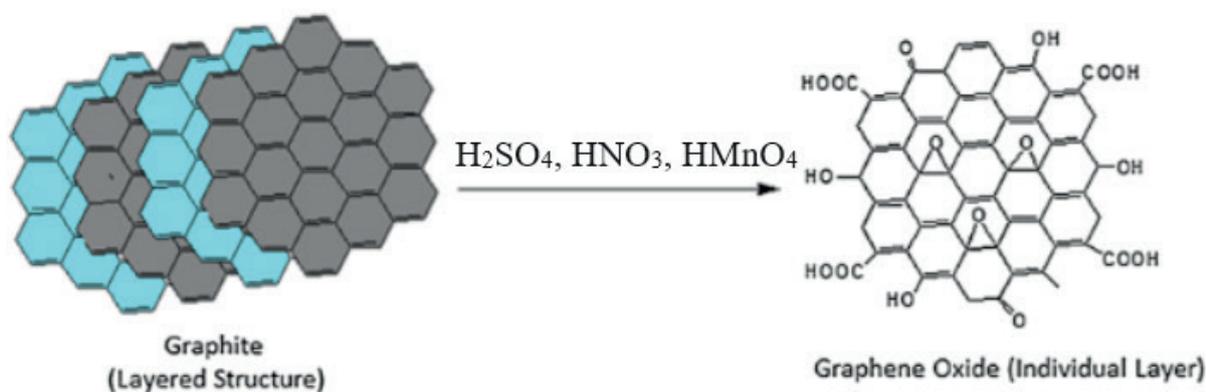


Рис. 12. Изменение структуры графита при действии на него кислот-окислителей (азотной, хлорноватой, марганцевых и пр. кислот-окислителей в сильноокислых средах) с образованием поврежденных графеновых слоев с гидроксильными, карбоксильными, кетонными и эпокси-подобными группировками [74]

можны локальные изменения атомного уровня при электролитическом способе внедрения, поскольку в слоистую структуру могут входить молекулы растворителя и прочие посторонние примеси, активные в плане дальнейших окислительно-восстановительных взаимодействий.

Несмотря на замедление прогресса в идеях и применении интеркалирования $A^{III}B^{VI}$ для конструирования перспективных полупроводниковых и нелинейно-оптических материалов в настоящее время продолжают попытки использовать межслоевое внедрение для создания новых химических источников тока (ХИТ) [75] (с. 136), комбинирования нанослоев разных слоистых веществ (например, In_2Se_3 и MoS_2), получаемых после интеркалирования (литием) и последующего самопроизвольного расщепления (эксфолиации) интеркалата на графеноподобные нанопластины [76]. Кроме того, представляется оригинальным путь получения рожизитоподобных материалов (типа $Cu(Ag)Ga(In)Se_2$) при интеркалировании матрицы монохалькогенита A^{III} медью и последующей стимулированной (например, термически) перестройки структуры интеркалата [71].

6. Наноструктуры на основе монохалькогенидов $A^{III}B^{VI}$

Сходство монохалькогенидов с графитом и подобными слоистыми веществами типа черного фосфора не заканчивается на реакциях интеркалирования. Монохалькогениды $A^{III}B^{VI}$ и примыкающие к ним слоистые модификации полупроводящего халькогенита – In_2Se_3 – могут существовать в виде нанослойных графеноподобных тонкослойных фрагментов, образовывать наноленты, и нанотрубки (тубулены).

Нанослойные графеноподобные монохалькогениды галлия и индия

Уникальные свойства нанослойных (в идеале – однослойных) слоистых веществ делают их перспективными в самом широком спектре приложений [77–79]. Содержащие малое количество слоев (нано)монокристаллические халькогениды галлия и индия получают разными способами, среди которых преобладает самый простой вариант, заключающийся в разрыве монокристалла на слои – например, при растягивании в противоположные стороны приклеенной с двух сторон полимерной ленты типа скотча. Процедуру разрыва повторяют много раз до тех пор, пока оставшийся на ленте слой не станет темно-серым (после прохождения этапов с получением

интенсивно окрашенных – за счет интерференции – более толстых слоёв). В итоге, после удаления клеящего органического полимера, получают фрагменты слоев монохалькогенидов толщиной до 300 нм [60].

Среди других способов заслуживает внимания вариант, в котором расщепление (эксфолиацию) объемного монокристалла на отдельные пластинки проводят в ходе электролиза раствора при использовании монокристалла слоистого вещества в качестве катода. В качестве электролита обычно используют растворы солей щелочных металлов (прежде всего, лития; обычно в форме $LiClO_4$ [80]) в воде или в ионогенных органических растворителях. Таким образом получают интеркалированный халькогенид. Потом в раствор добавляют соль органического азотистого основания (чаще всего – соль тетрабутиламмония) и продолжают электролиз. Входящие между слоями огромные катионы окончательно разрывают эти слои, которые дальше выделяют в виде суспензии [81]. Следует заметить, что при проведении электролитической эксфолиации факт промежуточного образования интеркалата не всегда оказывался доказанным. Более того, указанным способом удавалось получать нанослойные фрагменты даже моносulfида индия (α -InS), в котором отдельные слои связаны полноценной химической (ионно-ковалентной) связью [82].

Среди свойств суспензии из отдельных наноразмерных по толщине фрагментов фаз разных слоистых кристаллов следует выделить способность этих фрагментов к самосборке в подобие трехмерной гетероструктуры. Сюда, в частности, относится и гетероструктура, «самособранная» из отдельных чередующихся нанослойных фрагментов селенида индия и дисulfида молибдена [75].

Среди халькогенидных «истинно»-2D-структур недавно был выделен и исследован монослойный моносulfид галлия (*mono*-2D-GaS) [79, 83]. Материалы на основе *mono*-2D-GaS оказались перспективным для использования в реакциях выделения водорода [84], а также при создании перспективных литий-ионных аккумуляторов [85], материалов нелинейной оптики [86], фотодетекторов [87] и газовых датчиков [88]. Четырехатомный по толщине (одиночный пакет S–Ga–Ga–S) монослойный GaS является полупроводником с широкой запрещенной зоной ~3.33 эВ, что на ~0.8 эВ больше, чем для объемного монокристалла GaS [89].

Нанотрубки (тубулены) из слоев монокалькогенидов индия и галлия

Нанотрубки – ближайшие аналоги углеродных нанотрубок – наиболее изучены для моноселенида галлия. Первые работы по таким нанотрубкам появились, по-видимому, в 90-ые гг. В первых публикациях сообщалось лишь о результатах квантово-химических расчетов, подтверждающих возможность появления таких структур. В частности, в [90] приведено изображение предсказанного фрагмента такой нанотрубки GaSe (рис. 13). В настоящее время такие тубулены получены не только для GaSe, но и для GaS. Для синтеза как сульфидных, так и селенидных нанотрубок использовалось длительное (72 ч) взаимодействие ацетилацетоната галлия с халькогеном в органическом растворителе (додециламин, гексадециламин) при повышенной температуре (200 °C) [91].

В [92] отмечалась самопроизвольное скручивание некоторых нанослойных фрагментов InSe, получаемых в ходе ультразвуковой эксфолиации в изопропанолe объемных образцов моноселенида индия. В результате получались нанотрубки диаметром меньше 1 нм.

7. Некоторые аспекты применения монокристаллических слоистых монокалькогенидов $A^{III}B^{VI}$ как новых перспективных материалов нелинейной оптики

Слоистые объемные кристаллы $A^{III}B^{VI}$ демонстрируют сильную оптическую и электрическую анизотропию [93, 94] и высокие нелинейные оптические коэффициенты в инфракрасном диапазоне [95], что делает их кандидатами на материалы для генерации второй гармоники излучения (прежде всего, ИК-лазеров) [96–100]. Этот интерес привел к активной деятельности в 1970-х и 1980-х годах по изготовлению объемных монокристаллов GaSe и InSe. Были также подробно исследованы многие оптические и электрические свойства этих веществ [101]. Среди монокалькогенидов галлия наибольшее практическое значение имеет моноселенид галлия. Устойчивые на воздухе слоистые красно-рубиновые монокристаллы моноселенида галлия несколько похожи на окрашенную слюду, но более тяжелые (плотность 5.03 г/см^3) и мягкие (микротвердость 30 кГ/мм^2) [14].

Моноселенид галлия является высокоомным полупроводником с низкой концентрацией электронов и дырок и невысокими значени-

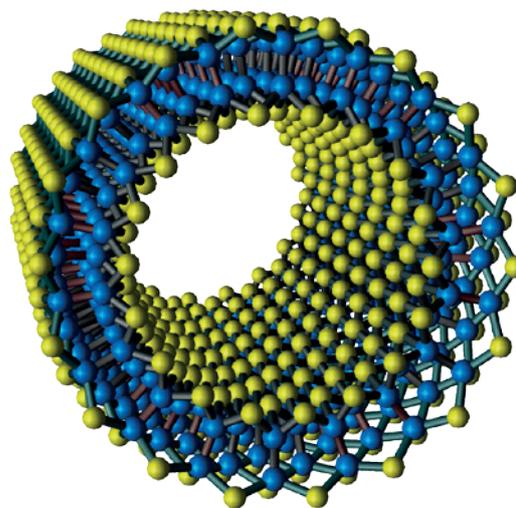


Рис. 13. Структура нанотрубки моноселенида галлия [90]

ями подвижности носителей заряда. По причине невысоких концентраций носителей и низких значений подвижности, этот материал долгое время считался бесперспективным непрямозонным полупроводником p -типа независимо от способа получения и легирования (энергия перехода между валентной зоной и зоной проводимости 2.03 эВ при различии в энергии между прямым и непрямым переходами в GaSe 0.025 эВ) [101].

Однако в последнее десятилетие отношение к GaSe принципиально изменилось, что связано с его использованием в нелинейной оптике [78, 98, 101–103]. В настоящее время на моноселениде галлия разрабатываются разнообразные оптические системы, которые применяются для:

- генерации второй гармоники излучения CO_2 -лазера или близких типов генераторов когерентного излучения (удвоение выходной частоты при возбуждении кристалла короткоимпульсным излучением в диапазоне длин волн от 6.3 до 12 мкм). Выходной сигнал стабилен в течение многих часов при эффективности преобразования до 36% ;
- преобразования частоты излучения CO_2 -лазера в область больших энергий – вплоть до видимой области или ближнего ИК-диапазона (т. н. “ап-конверсия” [102];
- генерации суммарных частот в средней ИК области;
- генерации разностных частот в средней ИК области от 5.5 до 18 мкм ;
- создания радиационностойких фотодиодов, предназначенных для видимой и ближ-

ней ИК-области спектра в области спектра 0.6–1.1 мкм (для приборов ночного видения) [104];

- создания твердотельных лазерных систем на основе параметрической генерации света с использованием накачки различных типов лазеров (например, работающего на основе алюмоиттриевого граната, легированного Nd). Частным случаем последних систем являются устройства для генерации терагерцевых частот с $\nu = 10^{11}-10^{12}$ Гц) [98, 105].

На последней возможности практического использования материалов на основе монокристаллов GaSe остановимся более подробно. Как известно, электромагнитные волны длиной $\lambda = 100-1000$ мкм (им соответствуют частоты колебаний $\nu = 3 \cdot 10^{12}-10^{11}$ Гц), занимают промежуточную область между длинноволновым инфракрасным и сверхвысокочастотным радиодиапазоном. Эти волны, называемые терагерцевыми, представляют значительный интерес для различных применений, в том числе, для биологии, медицины и археологии. Подобно рентгеновским лучам, терагерцевое излучение обладает высокой проникающей способностью, но, в отличие от первых, не представляет опасности для живых организмов или предметов древности. Однако до последнего времени терагерцевый диапазон остается одним из технически слабо оснащенных участков спектра.

Ситуация принципиально изменилась лишь в последнее десятилетие с разработкой различных материалов, в том числе, сконструированных из монокристаллов In и Ga [1], [101, 105, 106]. В частности, на основе кристаллов GaSe [107, 108] создан компактный источник терагерцевой частоты, способный давать излучение в диапазоне между 56.8 и 1618 микронами (от 0.18 до 5.27 THz). В [108] отмечается, что в ключевые преимущества такого разночастотного генератора (DFG) заключаются в чрезвычайно широком диапазоне настройки, высокой стабильности, малых размерах и высокой пиковой мощности. При этом, согласно [107], в точности настройки волнового диапазона никакие другие терагерцевые источники не могут конкурировать с устройством из GaSe.

В развитии находится и разработка и других слоистых монокристаллов галлия в качестве материалов для нелинейной оптики. Например, моносulfид галлия (лимонно-желтые, похожие на слюду кристаллы; непрямозонный полупроводник n -типа с $E_g = 2.5$ эВ) обладает хорошей фотопроводимостью в ультрафиолетовой

части спектра [86, 109]. Также перспективны в качестве фотопроводящих материалов моносulfид индия (темно-коричневые кристаллы; полупроводник n -типа с несколькими примерными уровнями; $E_g = 1.9$ эВ) [110] и монокристалл галлия [111, 112].

8. Заключение

К сожалению, практическое использование халькогенидов $A_2^{III}B_3^{VI}$ с разнообразными «дефектными» структурами упирается, прежде всего, в проблему воспроизводимого синтеза каждой из множества рассмотренных здесь модификаций. Для объемных образцов эта проблема связана, прежде всего с тем, что для многих бинарных систем до сих пор не удавалось получить согласованное представление о расположении обсуждаемых промежуточных соединений на соответствующих фазовых диаграммах. Помимо регулирования фазового состава, т. е. структурной принадлежности получаемого соединения далее добавляется проблема следующего уровня, связанная с необходимостью регулирования состава в пределах области гомогенности конкретной фазы для более тонкой «настройки» свойств получаемого вещества. Последняя задача является актуальной и для пленочных покрытий, являющихся частями формируемых гетероструктур.

В отношении монокристаллов $A_1^{III}B_1^{VI}$ остро стоит вопрос о регулировании политипической принадлежности для получаемых слоистых монокристаллов (что является частным, но более сложным случаем задачи о регулировании фазового состава). Так, ни в одной из цитированных работ по применению моноселенида или родственных слоистых монокристаллов в генераторах различного длинноволнового излучения никогда не ставился вопрос о взаимосвязи основных характеристик прибора с нестехиометрическим составом кристалла и его принадлежностью к определенному политипу. Вместе с тем, во многих работах (например, в [97]) отмечалось, что без качественного контроля состава материалов невозможно получение воспроизводимых характеристик выходного излучения. Подходы к этим поставленным вопросам будут рассмотрены во второй части нашего обзора.

Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли примерно равный вклад в создание статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Olmstead M. A., Ohuchi F. S. Group III selenides: controlling dimensionality, structure, and properties using through defects and heteroepitaxial growth. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2021;A39: 020801. <https://doi.org/10.1116/6.0000598>
- Горюнова Н. А. *Сложные алмазоподобные полупроводники*. М.: Советское радио; 1968. 268 p.
- Parthé E. *Elements of inorganic structural chemistry*. CN-1213: Petit-Lancy, Switzerland; 1996. 230 p.
- Ормонт Б. Ф. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*: Учеб. пособие. Под ред. В. М. Глазова. 3-е изд., испр. и доп. М.: Высшая Школа; 1982. 528 p.
- Горюнова Н. А. Некоторые вопросы кристаллохимии соединений со структурой цинковой обманки. *Известия Академии наук СССР. Физика*. 1957;21(1): 120.
- Атрощенко Л. В., Жузе В. П., Кошкин В. М., Овечкина Е. Е., Палатник Л. С. Свойство химической инертности примесей металлов в полупроводниках со стехиометрическими вакансиями. *Бюллетень изобретений и открытий СССР*. 1981;41: 1.
- Палатник Л. С., Комник Ю. Ф., Кошкин, В. М. Кристаллохимия соединений с тетраэдрической координацией атомов. *Кристаллография*. 1952;7(4): 563–567.
- Кошкин В. М., Воловичев И. Н., Гуревич Ю. Г., Гальчинецкий Л. П., Раренко И. М. Материалы и устройства с гигантским радиационным ресурсом. *Материалы сцинтилляционной техники: Ин-т монокристаллов*. 2006: 5–60.
- Палатник Л. С., Рогачева Е. И. Диаграммы равновесия и структура некоторых полупроводниковых сплавов A₂C^{VI}–B₂^{III}C₃^{VI}. *Доклады Академии Наук СССР*. 1967;174(1): 80.
- Палатник Л. С., Кошкин В. М., Комник Ю. Ф. *Химическая связь в полупроводниках и твердых телах*. М.: Наука и техника; 1965. 301 p.
- Атрощенко Л. В. Гальчинецкий Л. В., Кошкин В. М., Палатник Л. С. Отклонения от стехиометрии и растворимость примесей в полупроводниках со стехиометрическими вакансиями. *Химическая связь в полупроводниках и термодинамика*. Минск: Наука и техника. 1966. 261 с.
- Hahn H., Klingler W. Über die Kristallstrukturen von Ga₂S₃, Ga₂Se₃ und Ga₂Te₃. *Z. Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1949;259(1-4): 110–119. <https://doi.org/10.1002/zaac.19492590111>
- Suchet J. P. *Chimie physique des semiconducteurs*. Dunod, France. 1962. 361 p.
- Madelung O. III₂–VI₃ compounds. *Semiconductors Data Handbook*. Springer, Berlin. 2004: 275–288. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-18865-7>
- Yitamben E. N., Lovejoy T. C., Pakhomov A. B., Heald S. M., Negusse E. Correlation between morphology, chemical environment, and ferromagnetism in the intrinsic

vacancy dilute magnetic semiconductor Cr-doped Ga₂Se₃/Si(001). *Physical Review B*. 2011;83: 045203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.045203>

- Peng H., Zhang X. F., Twisten R. D., Cui Y. Vacancy ordering and lithium insertion in III₂VI₃ nanowires. *Nano Research*. 2009;2: 327–335. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9030-y>
- Zhao P., Ma Y., Lv X., Li M., Huang B. Two-dimensional III₂–VI₃ materials: promising photocatalysts for overall water splitting under infrared light spectrum. *Nano Energy*. 2018;51: 533. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.07.010>
- Krost A., Richter W., Zahn D. R. T. Chemical reaction at the ZnSe/GaAs interface detected by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 1990;57: 1981. <https://doi.org/10.1063/1.104149>
- Wright A. C., Williams J. O. Detection of compound formation at the ZnSe/GaAs interface using high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). *Journal of Crystal Growth*. 1991;99: 114. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90684-W](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90684-W)
- Takatani S., Nakano A., Ogata K., Kikawa T. Structure of chalcogen-stabilized GaAs interface. *MRS Proceedings*. 1992;31: L458. <https://doi.org/10.1557/PROC-281-677>
- Guler I., Isik M., Gasanly N. M., Gasanova L. G. Structural and optical properties of Ga₂Se₃ crystals by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Electronic Materials*. 2019;48: 2418. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07000-4>
- Morley S., Emde M., Zahn D. R. T., ... Poole I. B. Optical spectroscopy of epitaxial Ga₂Se₃ layers from the far infrared to the ultraviolet. *Journal of Applied Physics*. 1996;79: 3196–3199. <https://doi.org/10.1063/1.361264>
- El-Rahman K. F. Charge conduction mechanisms and photovoltaic properties of n-(Ga₂S₃ – Ga₂Se₃)/p-Si heterojunctions. *The European Physical Journal Applied Physics*. 2007;37(2): 143–147. <https://doi.org/10.1051/epjap:2007004>
- Кузубов С. В., Котов Г. И., Сыноров Ю. В. Упорядочение вакансий галлия в тонких слоях Ga₂Se₃ на подложках из кремния различной ориентации: (100), (111), (123). *Кристаллография*. 2017;62(5): 800–804. <https://doi.org/10.7868/S0023476117050125>
- Budanov A. V., Vlasov Y. N., Kotov G. I., Rudnev E. V., Mikhailuk E. A. Deep levels in Ga₂Se₃/GaP (111) heterostructures. *Chalcogenide Letters*. 2018;15(8): 425–428. Режим доступа: https://chalcogen.ro/425_BudanovAV.pdf
- Буданов А. В., Власов Ю. Н., Котов Г. И., Бурцев А. А., Руднев Е. В. Фоточувствительность гетероструктур In₂Se₃/InAs. *Актуальные проблемы в микро- и нанoeлектронике*. Межвузовский сборник научных трудов: Воронеж-2022. 2022: 24–30. Режим доступа: <https://catalog.inforeg.ru/Inet/GetEzineByID/338620>
- Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кубузов С. В., Власов Ю. Н. Поверхностная фаза Ga₂Se₃ на GaP (111). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(4): 382–386. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20931229>
- Pardo M., Tomas A., Guittard M. Polymorphisme de Ga₂S₃ et diagramme de phase Ga–S. *Materials Research Bulletin*. 1987;22(12): 1677–1684. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90011-0)

29. Pardo M., Guittard M., Chilouet A., Tomas A. Diagramme de phases gallium – soufre et études structurales des phases solides. *Journal of Solid State Chemistry*. 1993;102(2): 423–433. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1054>
30. Volkov V. V., Sidey V. I., Naumov A. V., ... Zavrazhnov A. Yu. Structural identification and stabilization of the new high-temperature phases in A(III) – B(VI) systems (A = Ga, In, B = S, Se). Part 1: High-temperature phases in the Ga – S system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;899: 163264. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163264>
31. Ho C. H. Ga₂Se₃ defect semiconductors: the study of direct band edge and optical properties. *ACS Omega*. 2020;29(5): 18527–18534. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02623>
32. Shi C., Yang B., Hu B., Du1 Y., Yao S. Thermodynamic description of the Al–X (X = S, Se, Te) systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2019;40: 392–402. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00733-z>
33. Chen G., Drennan Z. G., Zou J. Indium selenides: structural characteristics, synthesis and their thermoelectric performances. *Small*. 2014;14(10): 2747–2765. <https://doi.org/10.1002/smll.201400104>
34. Брежнев Н. Ю., Дорохин М. В., Завражнов А. Ю., Кольшкин Н. А., Некрылов И. Н. Трушин В. Н. Высокотемпературные сесквисульфиды галлия и фрагмент T-x-диаграммы системы Ga–S с участием этих фаз. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 225–237. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11936>
35. Likforman A., Fourcroy P.-H., Guittard M., Flahaut J., Poirier R., Szydlo N. Transitions de la forme de haute température α de In₂Se₃, de part et d'autre de la température ambiante. *Journal of Solid State Chemistry*. 1980;33(1): 91–97. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90551-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90551-4)
36. Давыдов С. Ю., Кобяков И. Б. Зависимость упругих постоянных сульфида цинка от фазового состава вюрцит/сфалерит. *Журнал технической физики*. 1983;53(2): 377–379. Режим доступа: https://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=jtf&aperid=2201&option_lang=rus
37. Брежнев Н. Ю. Системы Ga-S и In-Se: кристаллическая структура промежуточных фаз и T-x-диаграммы. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Воронеж, 2023. 189 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_012131968/
38. Lutz D, Fischer M., Baldus H.-P., Blachnik R. Zur polymorphie des In₂Se₃. *Journal of the Less Common Metals*. 1988;143: 83–92. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(88\)90033-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90033-1)
39. Pfitzner A., Lutz H. D. Redetermination of the crystal structure of γ -In₂Se₃ by twin crystal X-ray method. *Journal of Solid State Chemistry*. 1996;124: 305–308. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0241>
40. Manolikas C. New results on the phase transformations of In₂Se₃. *Journal of Solid State Chemistry*. 1988;74: 319–328. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90361-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90361-1)
41. Landuyt J., Tendeloo G., Amelinckx S. Phase transitions in In₂Se₃ as studied by electron microscopy and electron diffraction. *Physica Status Solidi (a)*. 1975;30: 299–302. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210300131>
42. Ye J., Yoshida T, Nakamura Y.; Nittono O. Optical activity in the vacancy ordered III₂VI₃ compound semiconductor (Ga_{0.3}In_{0.7})₂Se₃. *Applied Physics Letters*. 1995;67(21): 3066–3068. <https://doi.org/10.1063/1.114866>
43. Kojima N., Morales C., Ohshita T., Yamaguchi M. Ga₂Se₃ and (InGa)₂Se₃ as novel buffer layers in the GaAs on Si system. *AIP Conference Proceedings*. 2013;1556(1): 38–40. <https://doi.org/10.1063/1.4822194>
44. Küpers M., Konze P. M., Meledin A., ... Dronskowski R. Controlled crystal growth of indium selenide, In₂Se₃, and the crystal structures of α -In₂Se₃. *Inorganic Chemistry*. 2018;57(18): 11775–11781. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01950>
45. Popovic S., Celustka B., Bidjin D. X-ray diffraction measurement of lattice parameters of In₂Se₃. *Physica Status Solidi (a)*. 1971;6(1): 301–304. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210060134>
46. Likforman A., Guittard M., Tomas A., Mise en évidence d'une solution de type spinelle dans le diagramme de phase du système In – S. *Journal of Solid State Chemistry*. 1980;34(3): 353–359. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90434-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90434-X)
47. Косяков А. В., Наумов А. В., Завражнов А. Ю. Уточнение фазовой диаграммы системы In–S с помощью спектродифракционного исследования равновесия водорода с сульфидом индия. *Неорганические Материалы*. 2010;46(4): 398–401. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_13724715_52597787.pdf
48. Косяков А. В., Завражнов А. Ю. Наумов А. В., Сергеева А. С. Уточнение фазовой диаграммы системы In – S по данным спектродифракционных исследований равновесия между сульфидами индия и водородом. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2009;2: 28–39. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12992199>
49. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Аноров П. В., ... Первов В. С. T-x фазовая диаграмма системы In–S. *Неорганические материалы*. 2006;42(12): 1420–1424. Режим доступа: <https://elibrary.ru/hyio1k>
50. Наумов А. В., Сергеева А. В. Семенов В. Н. Структура и спектры отражения пленок In_{3-x}S₄(111)/mono-Si и In_{3-x}S₄(111)/SiO₂/mono-Si. *Неорганические материалы*. 2015;51(12): 1299–1306. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_24187432_48348824.pdf
51. Наумов А. В., Сергеева А. В. Семенов В. Н. Ориентированные пленки In_{3-x}S₄ на поверхности (100) монокристаллов Si, GaAs, InP. *Неорганические материалы*. 2017;53(6): 570–577. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29404576>
52. Pistor P., Alvarez J. M., Leon M., di Michiel M. Structure reinvestigation of a-, b- and g-In₂S₃. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2016;72(3): 410–415. <https://doi.org/10.1107/S2052520616007058>
53. Bartzokas D., Manolikas C. Spyridelis J. Electron microscopic study of the destabilization of stabilized γ -phase of indium sesquisulphide. *Physica Status Solidi (a)*. 1978;47(2): 459–467. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210470216>
54. Diehl R., Carpentier C. D., Nitsche R. The crystal structure of γ -In₂S₃ stabilized by As or Sb. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and*

- Crystal Chemistry*. 1976;32(4): 1257–1260. <https://doi.org/10.1107/s0567740876005062>
55. Liu K., Dai L., Li H., Hu H., ... Hong M. Evidences for phase transition and metallization in β -In₂S₃ at high pressure. *Chemical Physics*. 2019;524: 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.04.025>
56. Jebasty R. M., Sjastad A. O., Vidya R. Prediction of intermediate band in Ti/V doped γ -In₂S₃. *RSC Advances*. 2022;12(3): 1331–1340. <https://doi.org/10.1039/d0ra08132a>
57. Березин С. С., Березина М. В., Завражнов А. Ю., Косяков А. В., Сергеева А. В., Сидей В. И. Фазовые превращения моно- и сесквисульфидов индия по данным новой статической методики термического анализа. *Неорганические материалы*. 2013;49(6): 590–598. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18901126>
58. Zavrazhnov A. Y., Kosyakov A. V., Naumov A. V., Sergeeva A. V., Berezin S. S. Study of the In-S phase diagram using spectrophotometric characterization of equilibria between hydrogen and indium sulfides. *Thermochimica Acta*. 2013;566(20): 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.031>
59. Depeursinge Y., Electronic properties of the layer III–VI semiconductors. A comparative study. *Il Nuovo Cimento B Series 11*. 1981;64: 111–150. <https://doi.org/10.1007/BF02721299>
60. Jie W., Hao J. Two-dimensional layered gallium selenide: preparation, properties and applications. In: *Advanced 2D Materials*. Tiwari A., Syväjärvi M. (eds.). New York: Wiley; 2016: 1–36. 514 p. <https://doi.org/10.1002/9781119242635.ch1>
61. Schluter M., Camassel J., Kohn S., ... Cohen M. L. Optical properties of GaSe and GaS_xSe_{1-x} mixed crystals. *Physical Review B*. 1976;13(8): 3534–3547. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.3534>
62. Liu F., Shimotani H., Shang H., ... Drummond N. High-sensitivity photodetectors based on multilayer GaTe flakes. *ACS Nano*. 2014;8(1): 752–760. <https://doi.org/10.1021/nn4054039>
63. Edwards D. F. Gallium telluride (GaTe). In: *Handbook of Optical Constants of Solids*. Palik E. D. (ed.). Amsterdam: Elsevier; 1997. p. 489–505. <https://doi.org/10.1016/b978-012544415-6/50114-x>
64. Grygorchak I., Voitovych S., Stasyuk I., Velychko O., Menchyshyn O. Electret effect in intercalated crystals of the A^{III}B^{VI} group. *Condensed Matter Physics*. 2007;10(1): 51–60. <https://doi.org/10.5488/CMP.10.1.51>
65. Rajapakse M., Karki B., Abu U. O., ... Yu M. Intercalation as a versatile tool for fabrication, property tuning, and phase transitions in 2D materials. *Npj 2D Materials and Applications*. 2021;5: Article-30. <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00211-6>
66. Некрасов О. В., Завражнов А. Ю., Семенов В. Н., Долгополова Э. А., Авербах Е. М., Фалькенгоф А. Т. Окислительное внедрение HNO₃ в GaSe и InSe. *Неорганические материалы*. 1994;30(6): 737–740. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28934301>
67. Zavrazhnov A. Yu., Turchen D. N., Semenov V. N., Zlomanov V. P., Pervov V. S. Oxidizing intercalation of layered structures. *Materials Technology*. 2000;15(2): 155–160. <https://doi.org/10.1080/10667857.2000.11752872>
68. Завражнов А. Ю., Некрасов О. В., Авербах Е. М., Фалькенгоф А. Т. О возможности внедрения молекул некоторых органических соединений в GaSe и InSe. *Неорганические Материалы*. 1994;30(8): 1030–1033. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29831583>
69. Vela Y. G., Juan D., Dicoarato S., Losurdo M. Layered gallium sulfide optical properties from monolayer to CVD crystalline thin films. *Optics Express*, 2022;30: 15. <https://doi.org/10.1364/OE.459815>
70. Завражнов А. Ю., Турчен Д.Н. Окислительное внедрение в структуры типа GaSe. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 1999;1(2): 190–196. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24120596>
71. Motter J. P., Koski K. J. Cui Y. General strategy for zero-valent intercalation into two-dimensional layered nanomaterials. *Chemistry of Materials*. 2014;26: 2313–2317. <https://doi.org/10.1021/cm500242h>
72. Турчен Д. Н., Завражнов А. Ю., Гончаров Е. Г., Суворов А. В. Исследование нестехиометрии фаз с низкой летучестью. Область гомогенности GaSe. *Журнал общей химии*. 1998;68(6): 920–925. Режим доступа: <https://elibrary.ru/ynceoh>
73. Турчен Д. Н., Завражнов А. Ю., Пригородова Т. В. Сканирование T-x-проекций фазовых микродиаграмм по растворимости газов в расплавах. Область гомогенности GaSe при температурах предплавления. *Журнал общей химии*. 1999;69(5): 1–8.
74. Ikram R., Jan B. M., Ahmad W. An overview of industrial scalable production of graphene oxide and analytical approaches for synthesis and characterization. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(5): 11587–11610. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.050>
75. Julien C., Nazri G. A. Intercalation compounds for advanced lithium batteries. Chapter 3. In: *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. H. S. Nalwa (ed.). USA: Academic Press; 2001;10: 99–181. <https://doi.org/10.1016/b978-012513745-4/50083-4>
76. Ng B., Wong C., Niu W., ... Tsang S. Molecular layer-by-layer re-stacking of MoS₂-In₂Se₃ by electrostatic means: assembly of a new layered photocatalyst. *Materials Chemistry Frontiers*. 2023;7(5): 937–945. <https://doi.org/10.1039/D2QM01095J>
77. Карпов В. В., Бандура А. В., Эварестов Р. А. Неэмпирические расчеты структуры и устойчивости нанотрубок на основе монохалькогенидов галлия. *Физика твердого тела*. 2020;62(6): 908–913. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.06.49346.023>
78. Xu K., Yin L., Huang Y. Synthesis, properties and applications of 2D layered M^{III}X^{VI} (M = Ga, In; X = S, Se, Te) materials. *Nanoscale*. 2016;8(38): 16802–16818. <https://doi.org/10.1039/C6NR05976G>
79. Abd-Elkader O. H., Abdelsalam H., Sakr M. A., Teleb N. H., Zhang Q. Electronic and optical properties of finite gallium sulfide nano ribbons: a first-principles study. *Crystals*. 2023;1215: 13. <https://doi.org/10.3390/cryst13081215>
80. Ren D., Merdrignac-Conanec O., Dorcet V., ... Zhang X. *In situ* synthesis and improved photoelectric performances of a Sb₂Se₃/β-In₂Se₃ heterojunction composite with potential photocatalytic activity for methyl orange degradation. *Ceramics International*. 2020;46(16): 25503–25511. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.021>

81. Ambrosi A., Pumera A. Exfoliation of layered materials using electrochemistry. *Chemical Society Reviews*. 2018;47: 7213–7224. <https://doi.org/10.1039/c7cs00811b>
82. Wang T., Wang J., Wu J., Ma P., Su R., Zhou P. Near-infrared optical modulation for ultrashort pulse generation employing indium monosulfide (InS) two-dimensional semiconductor nanocrystals. *Nanomaterials*. 2019;9: 865. <https://doi.org/10.3390/nano9060865>
83. Shao M., Bie T., Yang L., ... He L. Over 21% efficiency stable 2D perovskite solar cells *Advanced Materials*. 2022;34: 2107211. <https://doi.org/10.1002/adma.202107211>
84. Harvey A., Backes C., Gholamvand Z., Hanlon D., McAteer D. Preparation of gallium sulfide nanosheets by liquid exfoliation and their application as hydrogen evolution catalysts. *Chemistry of Materials*. 2015;27: 3483–3493. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00910>
85. Zhang C., Park S. H., Ronan O., ... Nicolosi V. Enabling flexible heterostructures for Li-ion battery anodes based on nanotube and liquid-phase exfoliated 2D gallium chalcogenide nanosheet colloidal solutions. *Small*, 2017;13(34): 1701677. <https://doi.org/10.1002/sml.201701677>
86. Ahmed S., Cheng P.K., Qiao J. Nonlinear optical activities in two-dimensional gallium sulfide: a comprehensive study. *ACS Nano*. 2022;16(8): 12390–12402 <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c03566>
87. Zappia M. I., Bianca G., Bellani S., Curreli N. Two-dimensional gallium sulfide nanoflakes for UV-selective photoelectrochemical-type photodetectors. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2021;125(22):11857–11866. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03597>
88. Opoku F., Akoto O., Asare-Donkor N. K., Adimado A. A. Defect-engineered two-dimensional layered gallium sulphide molecular gas sensors with ultrahigh selectivity and sensitivity. *Applied Surface Science*. 2021;562: 150188. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150188>
89. Lu Y., Warner J. H. Synthesis and applications of wide bandgap 2D layered semiconductors reaching the green and blue wavelengths. *ACS Applied Electronic Materials*. 2020;7(2): 1777–1814. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00105>
90. Côté M., Cohen M. L., Chadi J. D. GaSe nanotubes. *Physical Review B*. 1998;58: R4277. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R4277>
91. Seral-Ascaso A., Metel S., Pokle A. Long-chain amine-templated synthesis of gallium sulfide and gallium selenide nanotubes. *Nanoscale*. 2016;8: 11698–11706. <https://doi.org/10.1039/C6NR01663D>
92. Petroni E., Lago E., Bellani S. Liquid-phase exfoliated indium-selenide flakes and their application in hydrogen evolution reaction. *Small*. 2018;26(14): e1800749. <https://doi.org/10.1002/sml.201800749>
93. Shi G., Kioupakis E. Anisotropic spin transport and strong visible-light absorbance in few-layer SnSe and GeSe. *Nano Letters*. 2015;15:6926. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b02861>
94. Wasala M., Sirikumara H. I., Raj Sapkota Y., ... Talapatra S. Recent advances in investigations of the electronic and optoelectronic properties of group III, IV, and V selenide based binary layered compounds. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017;43(5): 11214–11225. <https://pubs.acs.org/10.1039/c7tc02866k>
95. Yüksek M., Elmali A., Karabulut M. Nonlinear absorption in undoped and Ge doped layered GaSe semiconductor crystals. *Applied Physics B*. 2010;98: 77–81. <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3665-y>
96. Zhou X., Cheng J., Zhou Y., ... Yu D. Strong second-harmonic generation in atomic layered GaSe. *American Chemical Society*. 2015;137(25): 7994–7997. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04305>
97. Hu L., Huang X., Wei D. Layer-independent and layer-dependent nonlinear optical properties of two-dimensional GaX (X = S, Se, Te) nanosheets. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017;19(18): 11131–11141. <https://doi.org/10.1039/c7cp00578d>
98. Gan X. T., Zhao C., Hu S. Microwatts continuous-wave pumped second harmonic generation in few- and mono-layer GaSe. *Light: Science and Applications*. 2018;7: 17126. <https://doi.org/10.1038/lsa.2017.126>
99. Karatay A., Yüksek M., Ertap H., Elmali A., Karabulut M. Enhancing the blue shift of SHG signal in GaSe:B/Ce crystal. *Optics and Laser Technology*. 2018;99: 392–395. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.09.027>
100. Yuan Q., Fang L., Fang H., ... Gan X. Second harmonic and sum-frequency generations from a silicon metasurface integrated with a two-dimensional material. *ACS Photonics*. 2019;6: 2252–2259. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00553>
101. Ferneli N. Properties of gallium selenide single crystal. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 1994;28(4): 275–353. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(94\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0960-8974(94)90010-8)
102. Саркисов С. Ю., Михайлов Т. А., Березная С. А., Коротченко Э. В., Редькин Р. А. *Нелинейно-оптический элемент на основе монокристалла GaSe с двусторонним просветляющим покрытием для генерации терагерцового излучения*. Патент РФ: № 193143U1. Опубл. 15.10.2019, бюл. № 29. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/RU193143U1/ru>
103. Ежов Д. М., Лосев В. Ф., Андреев Ю. М., Ланский Г. В., Лубенко Д. М. Даун-конверсия ИК излучения в нелинейных кристаллах GaSe:Al в ТГц диапазоне. *Известия Российской Академии наук. Серия физическая*. 2020;84(7): 948–950. <https://doi.org/10.31857/S0367676520070169>
104. Кульчицкий Н. А., Наумов А. В. Современное состояние рынков селена и соединений на его основе. *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2015;3: 40–48. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2015-3-40-48>
105. Гершензон Е. Г. Субмиллиметровая спектроскопия. *Соросовский образовательный журнал. Серия Физика*. 1998;4: 78–85. Режим доступа: <https://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/533.html>
106. Song M., An N., Zou Y. Epitaxial growth of 2D gallium selenide flakes for strong nonlinear optical response and visible-light photodetection. *Frontiers of Physics*. 2023;18: 52302. <https://doi.org/10.1007/s11467-023-1277-3>
107. Yan D., Xu D., Wang Y., Zhong K., Tunable J. High-repetition-rate, tunable and coherent mid-infrared source based on difference frequency generation from a dual-wavelength 2 μm laser and GaSe crystal. *Laser Physics*. 2018;28(12): 126205. <https://doi.org/10.1088/1555-6611/aae060>

108. Rao Z., Wang X., Lu Y. Tunable terahertz generation from one CO₂ laser in a GaSe crystal. *Optics Communications*. 2011;23(284): 5472–5474. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2011.08.009>

109. Gamal G. A., Azad M. A. Photoelectric studies of gallium monosulfide single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005;66(1): 5–10. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.011>

110. Qasrawi A. F., Gasanly N. M. Carrier transport properties of InS single crystals. *Crystal Research and Technology*. 2002;37: 1104. [https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200210\)37:10<1104::AID-CRAT1104>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200210)37:10<1104::AID-CRAT1104>3.0.CO;2-A)

111. Ayddinli A., Gasanly N. M., Uka A. Anharmonicity in GaTe layered crystals. *Crystal Research and Technology*. 2002;37(12): 1303–1309. <https://doi.org/10.1002/crat.200290006>

112. Ahmad H., Azali N., Yusoff N. Layered gallium telluride for inducing mode-locked pulse laser in thulium/holmium-doped fiber. *Luminescence*, 2022;248: 119002. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119002>

Информация об авторах

Завражнов Александр Юрьевич, д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский

государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0241-834X>
alzavr08@rambler.ru

Брежнев Николай Юрьевич, мл. н. с. кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3287-8614>
brezhnevnick@gmail.com

Некрылов Иван Николаевич, ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4491-4739>
Icq492164858@gmail.com

Косяков Андрей Викторович, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9662-7091>
lavchukb@mail.ru.

Кострюков Виктор Федорович, д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5753-5653>
vc@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.07.2024; одобрена после рецензирования 18.08.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.