

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.681:546.221:536.422/542.655:54.057

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11936>**Высокотемпературные сесквисульфиды галлия и фрагмент T - x -диаграммы системы Ga–S с участием этих фаз****Н. Ю. Брежнев¹, М. В. Дорохин², А. Ю. Завражнов^{1✉}, Н. А. Колышкин³, И. Н. Некрылов¹, В. Н. Трушин²**¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация²Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (НИФТИ ННГУ),
просп. Гагарина, 23, корп. 3, Нижний Новгород 603950, Российская Федерация³Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт»,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва 123098, Российская Федерация**Аннотация**

Известно, что фазы с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями являются перспективными кандидатами в новые материалы с выдающимися термоэлектрическими, радиационно-стойкими, каталитическими и другими свойствами, которые обусловлены большой концентрацией т. н. стехиометрических вакансий, возникающих за счет несоответствия стехиометрии структурному типу. Наиболее интересным представляется поиск таких веществ в полупроводниковых системах $A^{III} - B^{VI}$, для которых известны сесквихалькогениды (Me_2Ch_3 , $Me = Ga, In$; $Ch = S, Se, Te$) со структурами как сфалерита, так и вюрцита, и в которых доля стехиометрических вакансий в катионной подрешетке достигает почти $1/3$. Цель работы состояла в определении или подтверждении высокотемпературных структур сесквисульфидов галлия и в установлении областей стабильности, отвечающих фазам с этими структурами на уточняемых T - x -диаграммах в области высоких температур.

В результате применения комплекса структурных и термических методов исследования доказано, что для сесквисульфида галлия при температурах свыше 878 °C вблизи стехиометрии Ga_2S_3 существуют 4 родственные в структурном отношении модификации, которые связаны друг с другом и другими фазами системы Ga – S энантиотропными переходами. Подтверждены недавние результаты, согласно которым фаза γ - $Ga_{2+8}S_3$ с кубической сфалеритоподобной структурой реализуется в узком температурном интервале $878\text{--}922\text{ °C}$ и уточнен ее состав (59.3 мол. \% S). Установлено, что при температурах свыше 912 °C при небольшом избытке галлия (до $\sim 1.0\text{ мол. \%}$) относительно стехиометрии Ga_2S_3 , реализуются еще две модификации: одна со структурой типа вюрцита (β - Ga_2S_3 , $P6_3mc$), другая – дочерняя фаза со структурой более низкой симметрии (α - Ga_2S_3 , $P6_1$), достигающая конгруэнтного плавления ($1109 \pm 2\text{ °C}$). Обосновывается существование дистектоидного превращения α - $Ga_2S_3 \leftrightarrow \beta$ - Ga_2S_3 ($\sim 1040\text{ °C}$). Четвертая модификация с моноклинной структурой (α' - Ga_2S_3 , Cc) стабильна от комнатной температуры до $\sim 1006\text{ °C}$, а по составу практически строго соответствует формуле Ga_2S_3 . Представлена соответствующая T - x -диаграмма системы Ga – S, в которой определены области существования перечисленных выше фаз.

Ключевые слова – система Ga – S, фазовая диаграмма, структура, стехиометрические вакансии, вакансионное упорядочение, синхротронное рентгеновское излучение для структурного анализа

Благодарности: *in situ*-исследования методом порошковой рентгеновской дифракции выполнены на оборудовании Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт». Также авторы выражают благодарность доценту кафедры общей и неорганической химии ВГУ Наумову А. В. за ценные обсуждения в ходе подготовки работы.

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

© Брежнев Н. Ю., Дорохин М. В., Завражнов А. Ю., Колышкин Н. А., Некрылов И. Н., Трушин В. Н., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Брежнев Н. Ю., Дорохин М. В., Завражнов А. Ю., Колышкин 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>

For citation: Brezhnev N. Y., Dorokhin M. V., Zavrazhnov A. Y., Kolyshkin N. A., Nekrylov I. N., Trushyn V. N. High-temperature gallium sesquisulfides and a fragment of the T - x diagram of the Ga – S system with these phases. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 225–237. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11936>

1. Введение

Известно, что при формировании полупроводниковых материалов значительное внимание уделяется регулированию концентрации точечных дефектов, в том числе *вакансий*, с целью управления свойствами материала. Однако среди потенциально перспективных полупроводников существуют такие, структуры которых предполагают разупорядочение в одной или нескольких подрешетках за счет несоответствия стехиометрии структурному типу. В результате такого несоответствия заполнение определенных позиций в одной или нескольких подрешетках оказывается существенно меньшим 100 %. Такие незаполненные позиции, которые называются *стехиометрическими вакансиями*, в ряде соединений могут давать огромные концентрации – до десятков мол. % [1]. Так как стехиометрические вакансии являются неотъемлемыми структурными элементами, их нельзя считать полноценными точечными дефектами. Тем не менее, в литературе используется термин «*дефектные структуры*»; говорят также о структурах дефектного сфалерита (вюрцита, шпинели).

Структуры со стехиометрическими вакансиями приводят к появлению уникальных свойств, которыми не обладают соединения, содержащие классические вакансии*. Такие свойства проявляются в высоких термоэлектрических показателях, огромной радиационной стойкости, способности к очень широкому варьированию параметров решетки в пленках и т. д. [1–6].

В настоящей работе основное внимание сконцентрировано на исследовании представителей таких веществ в системе Ga – S как одной из наименее детализированных среди систем A(III) – B(VI). Известно, что сульфиды галлия со стехиометрией, близкой к Ga_2S_3 , кристаллизуются в сфалерито- и вюрцитоподобных структурах, в которых стехиометрические вакансии присутствуют в катионной подрешетке ($\sim 1/3$ от числа узлов) [7]. При этом описывалось широкое разнообразие фаз, возникающих за счет упорядочен-

ного или неупорядоченного расположения этих вакансий. Однако об условиях направленного получения сесквисульфидов галлия с определенной структурой известно очень мало. В недавних работах [8–10] было показано, что помимо устойчивой в широком температурном интервале фазы α' - Ga_2S_3 (одна из дочерних по отношению к дефектному вюрциту структура с упорядоченными вакансиями), имеется и еще одно соединение – γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$, обладающее сфалеритоподобной кубической структурой с неупорядоченными вакансиями. Эта модификация устойчива относительно других фаз в узком температурном интервале (от 878 до 922 °C) и заметно – свыше 0.5 мол. % – смещена по составу в сторону избытка галлия. Вместе с тем, в [9, 10], а также в более ранних работах [11, 12] сообщалось о наличии на фазовой диаграмме и других сесквисульфидов галлия, областям существования которых соответствуют еще более высокие температуры, чем γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$.

Цель настоящей работы состоит в определении или подтверждении структур сесквисульфидов галлия и в определении областей стабильности, отвечающих фазам с этими структурами на уточняемой T - x -диаграмме в области высоких температур ($T \geq 878$ °C).

2. Эксперимент

Работа состояла из нескольких этапов. На подготовительной стадии получали сплавы сульфидов галлия с различным содержанием компонентов при использовании описанной в [8] методики прямого двухтемпературного синтеза. Для структурных исследований закладываемые составы сплавов (массой 1–2 г) соответствовали концентрационному диапазону 58.0–60.2 мол. % S при шаге изменения содержания серы от образца к образцу 0.1–0.2 мол. %. Ампулы с полученными слитками отжигали в течение суток при различных температурах в интервале от 900 до 1080 °C, после чего закачивали в ледяной воде. Далее образцы извлекали из ампул, растирали в порошок.

На первом этапе работ проводили рентгеновский порошковый анализ полученных сплавов, причем некоторые составы исследовали *in situ*

* Классические вакансии могут быть обусловлены отклонением состава твердой фазы от идеальной стехиометрии, а также разупорядочением структуры кристалла при увеличении температуры.

в высокотемпературных равновесных условиях при использовании синхротронного рентгеновского излучения. Однако большую часть порошковых дифрактограмм получали на закаленных образцах при комнатной температуре.

На втором этапе выполняли дифференциальный термический анализ каждого из полученных образцов, а также сплавов, относящихся к более широкому концентрационному интервалу: от 50.0 до 60.7 мол. % S. Методика соответствующих экспериментов описана в [8, 13]. Наконец, на завершающей стадии сравнивали между собой результаты исследований, полученных разными методами.

Эксперименты с использованием рентгеновского синхротронного излучения проводили в НИЦ «Курчатовский институт» на станции «Структурное материаловедение» Курчатковского источника синхротронного излучения, канал K1.3b. Порошок исследуемого вещества вводили в капилляр из кварцевого стекла диаметром 0.3–0.7 мм и длиной 25–30 мм. Вакуумированный и запаянный капилляр помещали в печь резистивного нагрева, которая имела узкую сквозную щель для прохождения рентгеновского излучения. На расстоянии 1–3 мм от капилляра в печи размещали хромель-алюмелевую термопару. Двумерный детектор *Dectris Pilatus 300K-W* устанавливали на расстоянии около 20 см за образцом (уточнение этого расстояния производили по измерению дифракции на самом исследуемом образце при комнатной температуре). Время выхода печи на высокотемпературный режим (860 °C) составляло ~5 ч. Критерием достаточности времени достижения равновесий служила полная идентичность дифрактограмм, полученных в режимах пошагового увеличения температуры и ее пошагового уменьшения. Время получения каждой дифрактограммы составляло ~ 0.5 ч.

Выбор такого метода исследования связан с тем, что заметное давление химически агрессивных паров (Ga_2S , S_2) над сульфидами галлия исключало использование традиционного оборудования для *HT-XRD* экспериментов. Для синхротронного излучения на энергии 18055 эВ (длина волны 0.6867 Å) стенки капилляра толщиной ~10 мкм практически прозрачны, поглощая не более 2 % интенсивности. Это, вкуче с высокой мощностью синхротронного излучения, позволяет получать дифрактограмму заключенного в капилляре порошка. Верхний температурный предел описываемых исследований состав-

лял 1015 °C и ограничивался лишь особенностями нагревательного элемента печи.

Рентгеновский структурный анализ отожженных и закаленных образцов проводили при комнатной температуре с использованием дифрактометра *Empyrean B.V.* (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, диапазон 2θ от 10° до 95°, шаг 0.02°, время экспозиции в каждой точке – не менее 0,2 с).

Для обработки рентгеновских данных расчетные дифрактограммы порошка были смоделированы на основе литературных структурных данных с использованием программы *PowderCell 2.4* [14]. Экспериментальные дифрактограммы, полученные на Курчатовском источнике синхротронного излучения, интегрировались в программе *Fit2D* [15], с помощью этой же программы производилась калибровка расстояния образец – детектор. Результаты были представлены в пересчете на излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (1.54060 Å). Для уточнения параметров ячеек использовалась программа *Unitcell* [16]. Обнаруженные на дифрактограммах рефлексы идентифицировались при сравнении с литературными данными [10].

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на установке, собранной на основе регуляторов/измерителей температуры ТРМ-101 и измерителей ТРМ-200 с температурными датчиками в виде хромель-алюмелевых и нихросил-нисиловых термопар. Цифровую регистрацию данных вели при ежесекундной передаче на компьютер сигнала, предварительно усредняемого прибором. Для получения количественных данных нами использовались только режимы нагревания со скоростями от 0.9 до 4.0 К/мин. Относительно низкие скорости нагревания были выбраны нами, во-первых, для разделения близких по температурам фазовых превращений и во-вторых, во избежание получения метастабильных состояний. Погрешности в температурах фазовых превращений на горизонталях T - x -диаграммы определяли на основании статистической обработки всех значений температуры, полученной для данной горизонтали для разных составов. Минимально возможной погрешностью считали величину ± 2 °C, которая является стандартной погрешностью хромель-алюмелевых и нихросил-нисиловых термопар. И если при статистической обработке формально получалась меньшая величина, то в этом случае окончательно указывали погрешность ± 2 °C.

Анализ данных ДТА позволил оценить и погрешность в задании составов образцов. Сплавы, различающиеся по составу на 0.1 мол. % де-

монстрировали воспроизводимо различающиеся эффекты. Например, горизонталь при $910\text{ }^\circ\text{C}$ – эвтектическое плавление $\text{GaS} + \gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3 \rightarrow \text{L}$ – фиксировалась на образцах с содержанием серы до 59.2 мол.%, но исчезала для сплава с $x_s = 59.3$ мол.%. С учетом этого, мы полагали, что концентрационная погрешность в образцах близка к значению ± 0.1 мол. %.

Составы фаз, участвующих в неинвариантных равновесиях, уточнялись при сравнении площадей пиков на дифференциальных термограммах. Очевидно, что эти площади пропорциональны мольным теплотам фазовых превращений. Тогда при исследовании диспропорционирования конденсированной фазы Φ_2 на две другие конденсированные фазы (которое происходит, например, при инконгруэнтном плавлении):



или конпропорционирования Φ_1 и Φ_3 в Φ_2 (реакция, обратная (1): например, эвтектическое плавление) поглощение теплоты образцом оказывается максимальным, если валовый состав исследуемого вещества совпадает с составом фазы Φ_2 . Именно такому составу должна отвечать максимальная площадь пика на дифференциальной термограмме*.

Поскольку организация термографических экспериментов с равными количествами веществ чрезвычайно затруднительна, целесообразно анализировать не абсолютные (S), а приведенные площади (S^*), где в формуле (2) n – количество вещества в сосуде Степанова:

$$S^* = \frac{S}{n} \quad (2)$$

Заметим, что построение зависимостей $S^* = f(x_s)$ аналогично построениям Таммана; в результате, эти зависимости выглядят аналогично треугольникам Таммана [17].

3. Полученные результаты

Моноклинная α' - Ga_2S_3 и кубическая сфалеритоподобная $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ модификации. Результаты рентгеновского порошкового анализа сплавов различного состава, отожженных при различных температурах (и закаленных от этих температур), представлены на рис. 1 и рис. 2 и в

* Это справедливо, если сравниваются результаты ДТА, выполняемого с одинаковыми количествами веществ при одинаковых теплопроводностях и теплопотерях. При этом изменение состава количества паровой фазы, равновесной с Φ_1 , Φ_2 и Φ_3 , должно быть пренебрежимо малым.

табл. 1. На рис. 1 показаны типичные дифрактограммы, вид которых меняется в зависимости от температуры отжига и состава. Дифрактограммы, близкие к кривой 1 с очень большим количеством дифракционных максимумов, наблюдались для всех закаленных образцов, относящихся к исследуемой концентрационной области (58.0 – 60.2 мол. % S), если температуры отжига были ниже $870\text{ }^\circ\text{C}$. Точно такие же дифрактограммы наблюдались и для всех сплавов, которые не закаливались, а медленно охлаждались до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Полнопрофильный анализ дифрактограмм показал, что основной фазой в таких образцах является моноклинная модификация α' - Ga_2S_3 . При содержании серы от 59.8 до 60.2 мол. % эта модификация выявлялась как единственная, а при меньшей концентрации халькогена (58.0–59.6 мол.%) также идентифицировалась примесная фаза – моносulfид галлия (гексагональная модификация GaS-2H, P6₃mmc).

При более высокой температуре отжига ($905, 910\text{ }^\circ\text{C}$) для сплавов с избытком галлия относительно стехиометрии Ga_2S_3 (содержание серы от 58.0 до 59.8 мол. %) регистрировались порошковые дифрактограммы с редкими широкими максимумами специфической формы, (кривая 2 рис. 1), которые с учетом данных просвечивающей электронной микроскопии [10], свидетельствовали о появлении кубической сфалеритоподобной структуры $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями. Однако для сплавов с самым высоким содержанием серы – от 59.8 до 60.2 мол. % – такая перестройка не происходила, и моноклинная модификация α' - Ga_2S_3 сохранялась, по крайней мере, до $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты высокотемпературного рентгеновского исследования сплава с содержанием серы 58.0 мол. %, выполненного с использованием синхротронного излучения (кривая 2 рис. 1) и подробно проанализированные в настоящей работе, показывают, что кубическая модификация $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ может существовать как устойчивая относительно других фаз в условиях равновесия (а не получается в результате закаливания при распаде каких-то других структур). Выявлено, что для данного состава при температурах 883, 893 и $903\text{ }^\circ\text{C}$ $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ сосуществует с моносulfидом галлия GaS. При выдерживании образца при температуре $918\text{ }^\circ\text{C}$ дифракционные максимумы GaS исчезают, и на высокотемпературной дифрактограмме вместе с редкими пиками γ -фазы прояв-

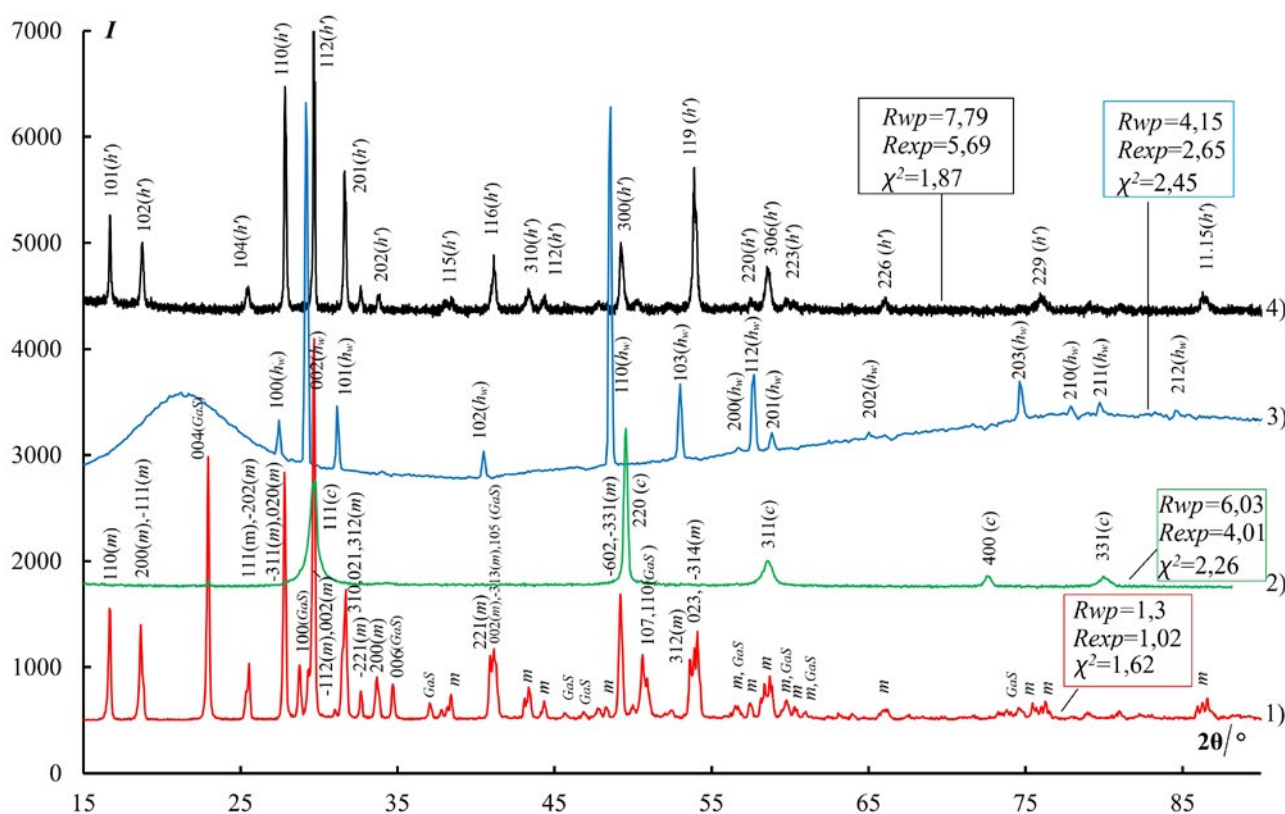


Рис. 1. Дифрактограммы для образцов системы Ga – S различных составов, полученные в разных условиях и идентифицируемые как: 1 – α' -Ga₂S₃ (m) с примесью GaS; 2 – γ -Ga₂₊₈S₃ (c); 3 – β -Ga₂S₃ (h_w); 4 – α -Ga₂S₃ (h'); в скобках указаны обозначения рефлексов для данной фазы. Кривые 1, 2 соответствуют образцам, полученным в ходе отжигово-закалочных экспериментов; кривая 3 соответствует данным *in-situ* исследования с использованием синхротронного рентгеновского излучения с пересчетом результатов на «медное» излучение

ляется широкое гало, что указывает на появление в качестве второй (примесной) фазы сульфидно-расплава. Заметим, что в [10] были описаны результаты аналогичного исследования такого сплава, однако относились они только к равновесию при единственной температуре (918 °C).

Гексагональные высокотемпературные фазы: вюрцитоподобная β -Ga₂S₃ (P6₃mc) и ее дочерняя модификация α -Ga₂S₃ (P6₁). В [10] было доказано, что при температурах свыше 922 °C сфалеритоподобная фаза γ -Ga₂₊₈S₃ испытывает перитектическое разложение на расплав и еще одну высокотемпературную фазу \sim Ga₂S₃. Однако структурный анализ вещества, выделенного при закаливании от $T \geq 945$ °C, всегда показывал смесь нескольких гексагональных фаз (α -Ga₂S₃, β -Ga₂S₃, и – для отдельных образцов – GaS).

В настоящей работе длительное (≥ 72 ч) подержание постоянных температур отжига (диапазон от 940 до 1080 °C) вакуумированных в кварцевых ампулах измельченных сплавов различных составов вблизи Ga₂S₃ позволил – с помо-

стью последующей закалки – выделить *раздельно* в рентгеновски чистом виде еще две высокотемпературные модификации сесквисульфида галлия (рис. 2). Так, на сплавах с содержанием серы 59.0 и 59.3 мол. %, отожженных при 930 °C и закаленных от этой температуры, выявлялась единственная структура – β -Ga₂S₃ с вюрцитоподобной кристаллической решеткой (P6₃mc), в которой стехиометрические вакансии неупорядочены. Эта же модификация фиксировалась и в *in situ* «синхротронном» эксперименте для образца с $x_s = 59.75$ мол. % при температурах 965, 970, 975 и 1015 °C. Для последней температуры β -Ga₂S₃ реализуется как единственная фаза (кривая 3 рис. 1), а для более низких температур она существовала с третьей высокотемпературной модификацией α -Ga₂S₃ (не путать с моноклинной модификацией α' -Ga₂S₃, которая стабильна, в т. ч., и при комнатной температуре). К сожалению, конструкционные особенности установки не позволили проследить за превращениями этого сплава при температурах свыше 1015 °C.

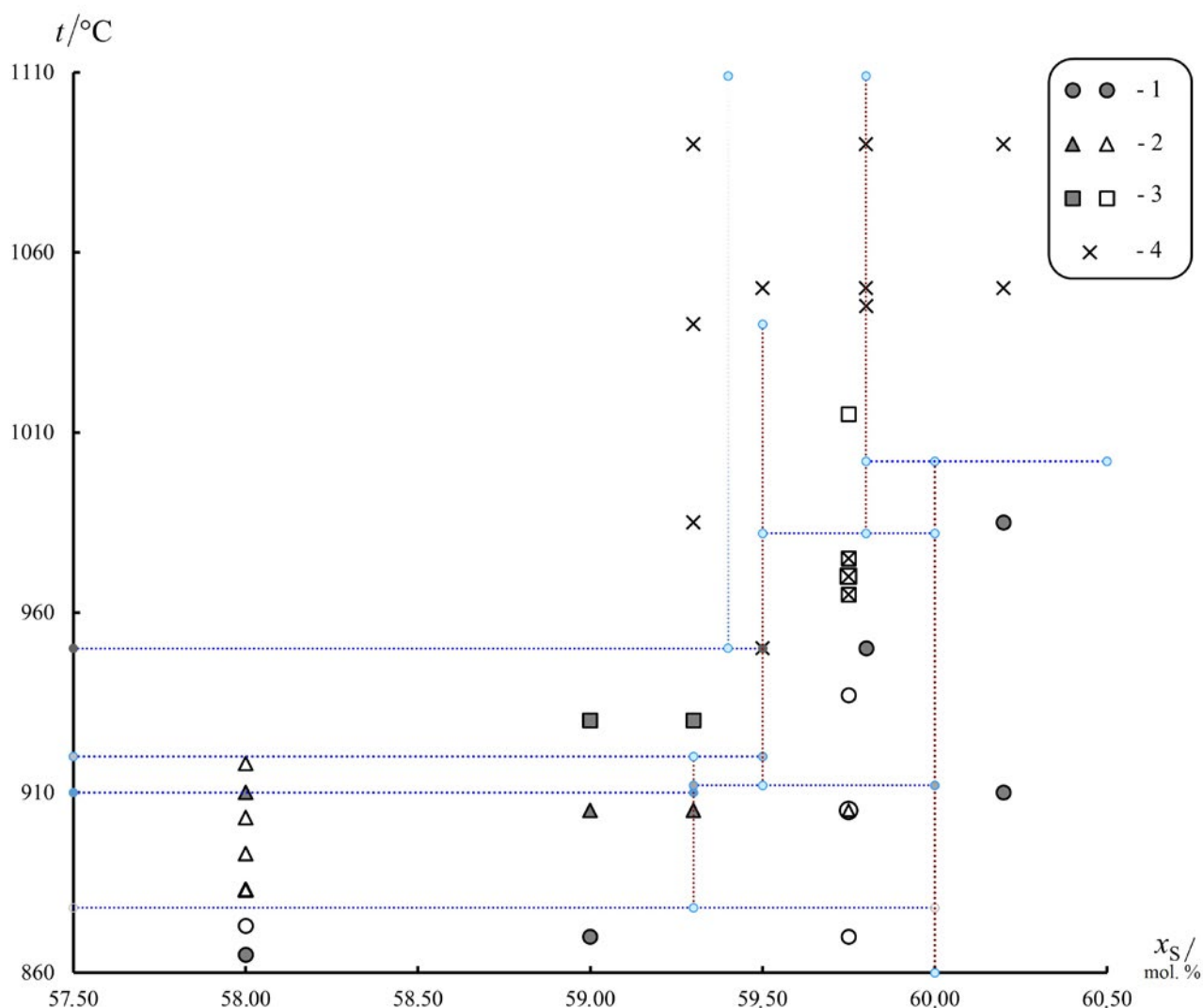


Рис. 2. Выявленные в ходе рентгеновского порошкового анализа составы образцов системы Ga – S, поставленные в соответствие T - x -координатам фазовой диаграммы. **Обозначения.** Отожженные и закаленные сплавы обозначены как темные, с серой заливкой фигурки – кружочки, треугольники, квадраты, крестики; образцы, исследованные *in situ* при высоких температурах в «синхротронном» эксперименте – светлые фигурки без заливки. Цифровые обозначения: 1 – α' - Ga_2S_3 (+ следы GaS для составов с $x_S < 60.0$ мол. %), 2 – γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ (+ следы GaS для температур меньше 910 °C), 3 – β - Ga_2S_3 , 4 – α - Ga_2S_3 . Пунктирными линиями нанесены горизонтали, полученные по результатам ДТА, а также составы вероятных фаз (вертикальные пунктирные линии)

В закалочных экспериментах при температурах отжига, начиная с 950 °C удалось выделить в рентгеновски чистом виде и третью высокотемпературную модификацию – α - Ga_2S_3 . Эта фаза имеет гексагональную структуру и является дочерней модификацией от β - Ga_2S_3 . При ее образовании происходит упорядочение стехиометрических вакансий, что приводит к снижению симметрии до ПГ $R\bar{6}_1$. Последнее проявляется на дифрактограмме в виде дополнительных максимумов относительно порошкограммы β - Ga_2S_3 ; ср. кривую 4 с кривой 3 рис. 1. На рис. 2 показана

но, что для наиболее богатых галлием сплавов исследованной области составов, эта третья высокотемпературная фаза – α - Ga_2S_3 – расположена на T - x -диаграмме над β - Ga_2S_3 . В частности, α -модификация выделялась для составов 59.3 и 59.5 мол. % S, начиная с температур отжига 985 и 950 °C соответственно. При более высоких температурах отжига – свыше 1050 °C – эта модификация обнаруживалась в закаленных образцах уже для всей исследованной концентрационной области – вплоть до состава с содержанием серы 60.2 мол. %. Во всех этих эксперимен-

Таблица 1. Термическая устойчивость конденсированных фаз системы Ga – S и их структуры

Фаза	Нижний температурный предел существования фазы и соответствующее превращение	Верхний температурный предел существования фазы и соответствующее равновесие	Структура и параметры решетки; наличие упорядоченных (+) или неупорядоченных (-) вакансий	Состав твердой фазы, мол. % S
$\gamma\text{-Ga}_{2+8}\text{S}_3$	$878 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{GaS} + \alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \gamma\text{-Ga}_{2+8}\text{S}_3$ (I), эвтектоидное	$922 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$, $\gamma\text{-Ga}_{2+8}\text{S}_3 = \beta\text{-Ga}_2\text{S}_3 + \text{L}$, (II) перитектическое	кубическая сфалеритоподобная, ПГ $F43m$, $a = 5.17 - 5.21 \text{ \AA}$, (-)	59.3
L расплав	$910 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{GaS} + \gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \text{L}$, (III) эвтектическое	-	расплав на основе сульфидов галлия	-
$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$	$912 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $\gamma\text{-Ga}_{2+8}\text{S}_3 + \alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, (IV) эвтектоидное	$\sim 1040 \text{ }^\circ\text{C}$, $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, (V) дистектоидное	гексагональная вюрцитоподобная, ПГ $P6_3mc$, $a = 3.682$, $b = 6.031 \text{ \AA}$, (-)	59.8
$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	$\sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ (со стороны Ga), $\text{L} + \beta\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, (VI) кататектическое $\sim 982 \text{ }^\circ\text{C}$ (со стороны S), $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3 + \alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, (VII) эвтектоидное	$1109 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \text{L}$, (VIII) конгруэнтное плавление	гексагональная, ПГ $P6_3$, $a = 6.3883$, $b = 18.081 \text{ \AA}$, (+)	59.0–60.2
$\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$	стабильна при комнатной температуре	$1002 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \text{L} + \alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, (IX) перитектическое плавление	моноклинная, ПГ Cc , $a = 11.14$, $b = 6.41$, $c = 7.04 \text{ \AA}$, $b = 121.2^\circ$, (+)	60.0
GaS-(2H)	стабильна при комнатной температуре	$967 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ [10], $\text{GaS} = \text{L}$, (XI) конгруэнтное плавление	Гексагональная слоистая ПГ $P6_3mmc$, $a = 3.59$, $b = 15.43 \text{ \AA}$ [10]	50.0

тах фаза $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ определялась как единственная (кривая 4 рис. 1). При этом наиболее устойчивая при комнатной температуре моноклинная модификация $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ не фиксировалась даже как примесь и даже для максимально обогащенных серой образцов (60.2 мол. % S).

Данные дифференциального термического анализа (ДТА) позволили получить примерный вид *T-x* диаграммы системы Ga – S. Однако перед представлением этой диаграммы, отметим следующие особенности, фиксируемые на дифференциальных кривых нагревания для сплавов Ga – S различных составов.

Область 56.0–59.0 мол. % S. Для образцов, соответствующих этой концентрационной области, фиксировались термограммы, в которых, помимо минимума, связанного с прохождением линии ликвидуса, фиксировались глубокие эндоэффекты при температурах 878, 910 и 922 °C (рис. 4а).

Результаты подробного* термографического исследования (ДТА) подтверждают данные струк-

турных исследований, свидетельствующих о стабильном существовании фазы $\gamma\text{-Ga}_{2+8}\text{S}_3$ в узком диапазоне температур и составов. Кроме того, результаты ДТА позволяют уточнить этот диапазон. С учетом результатов структурных исследований первый из эффектов показывает, что температурная область стабильности ограничена снизу эвтектоидным распадом на GaS и моноклинную $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ($878 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; уравнение (I) табл. 1). Последний из обсуждаемых эффектов свидетельствует о верхнем пределе существования γ -фазы и связан с инконгруэнтным плавлением с образованием, помимо расплава, еще одной высокотемпературной модификации Ga_2S_3 ($922 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; уравнение (II) табл. 1). Наконец, промежуточный эффект ($910 \text{ }^\circ\text{C}$) связан с эвтектическим плавлением (уравнение (III) табл. 1).

Анализ зависимостей приведенных площадей эндоэффектов на термограммах позволил уточнить состав фазы $\gamma\text{-Ga}_{2+8}\text{S}_3$ в нижней и верхней точках существования этой фазы на *T-x*-диаграмме. Согласно данным рис. 3, этой точке отвечает содержание серы 59.3 ± 0.1 мол. %.

* Изучено 75 образцов, каждый исследован на 3 разных скоростях нагревания: 0.9, 1.9 и 3.8 К/мин.

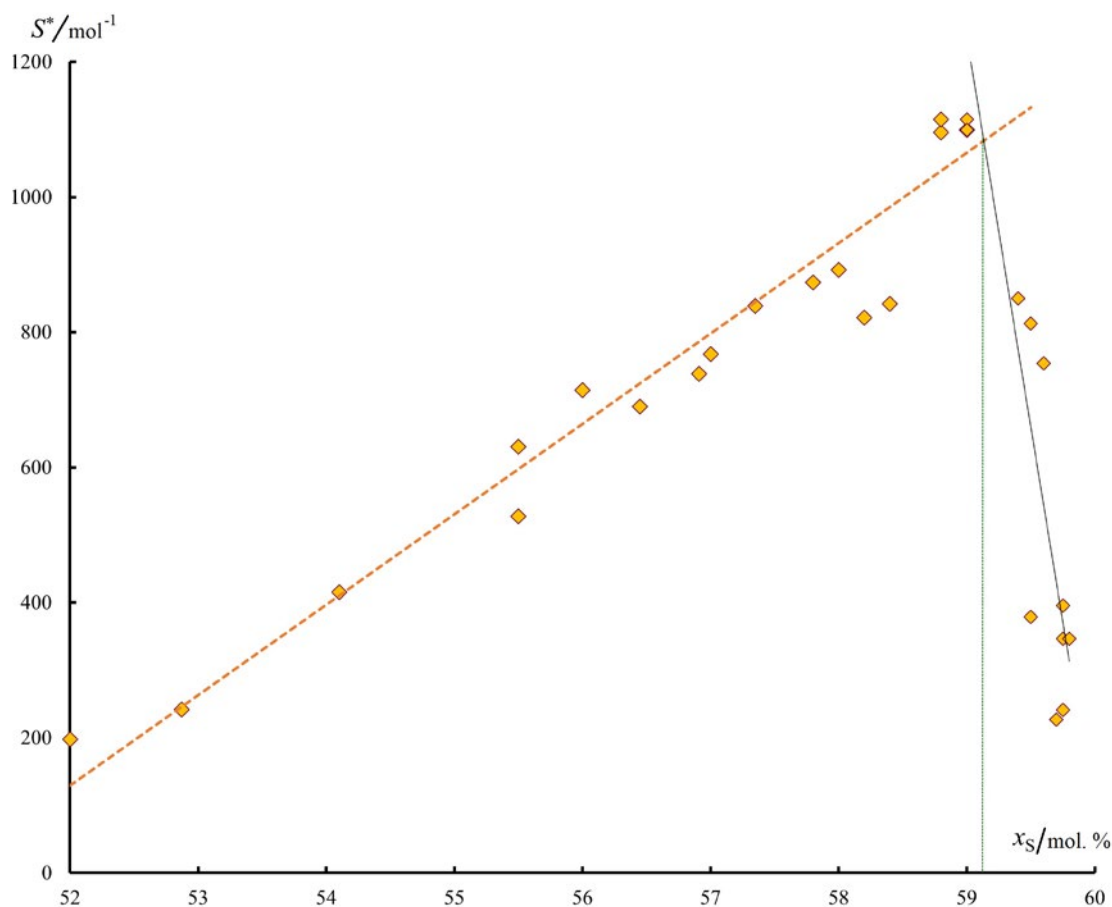


Рис. 3. Зависимость величины приведенной площади пиков на дифференциальных термо-граммах нагревания от составов сплавов для эндоэффекта, наблюдаемого при $T \approx 878$ °C

Аналогичное значение получено нами и для верхней точки существования этой модификации, что на 0.2 % меньше, чем указано в [10].

Диапазон 59.0–59.5 мол. % S. В этой концентрационной области все вышеупомянутые пики, за исключением последнего (910 °C), продолжали фиксироваться вполне отчетливо, что указывало на близость данных составов области, в которой существует γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$.

Область 59.5–59.8 мол. % S. На данном участке отмечалось некоторое снижение температуры эффекта, ранее находившегося на 922 °C до 916–917 °C, что свидетельствовало о смене природы данного эффекта. С учетом рентгеновских данных соответствующее превращение связано с появлением фазы β - Ga_2S_3 из γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ и α' - Ga_2S_3 по реакции, обратной эвтектоидному превращению – см. уравнение (IV) табл. 1.

Для состава 59.8 мол. % появляется небольшой эффект на 1040 °C (рис. 4б), который может свидетельствовать о распаде данной фазы и был отнесен нами к дистектоидному превращению – уравнение (V) табл. 1. Кроме того, при темпе-

ратуре 955–960 °C появлялся дополнительный эндоэффект (рис. 4б), площадь которого возрастала с ростом содержания серы в исследуемых образцах. С учетом данных рентгеновской порошковой дифракции, этот эффект был отнесен нами к образованию фазы α - Ga_2S_3 из расплава и β - Ga_2S_3 по кататектической реакции (см. уравнение (VI) табл. 1).

Состав 59.9 мол. % S. Указанный состав интересен среди остальных тем, что все вышеупомянутые эффекты (878, 917, 950 °C) с термограммы пропадают, но появляется и воспроизводится эффект при температуре ~982 °C. Этот эффект был интерпретирован нами, как отвечающий уравнению (VII) табл. 1.

Область 60.0–60.7 мол. % S. Все термические эксперименты, проведенные в данной области, показывают наличие мощного эффекта на 1002 ± 2 °C, который, вероятнее всего, связан с перитектическим распадом фазы α' - Ga_2S_3 (уравнение (IX) табл. 1).

Для сплава с содержанием серы 60.0 мол. % достигается максимальная температура для лик-

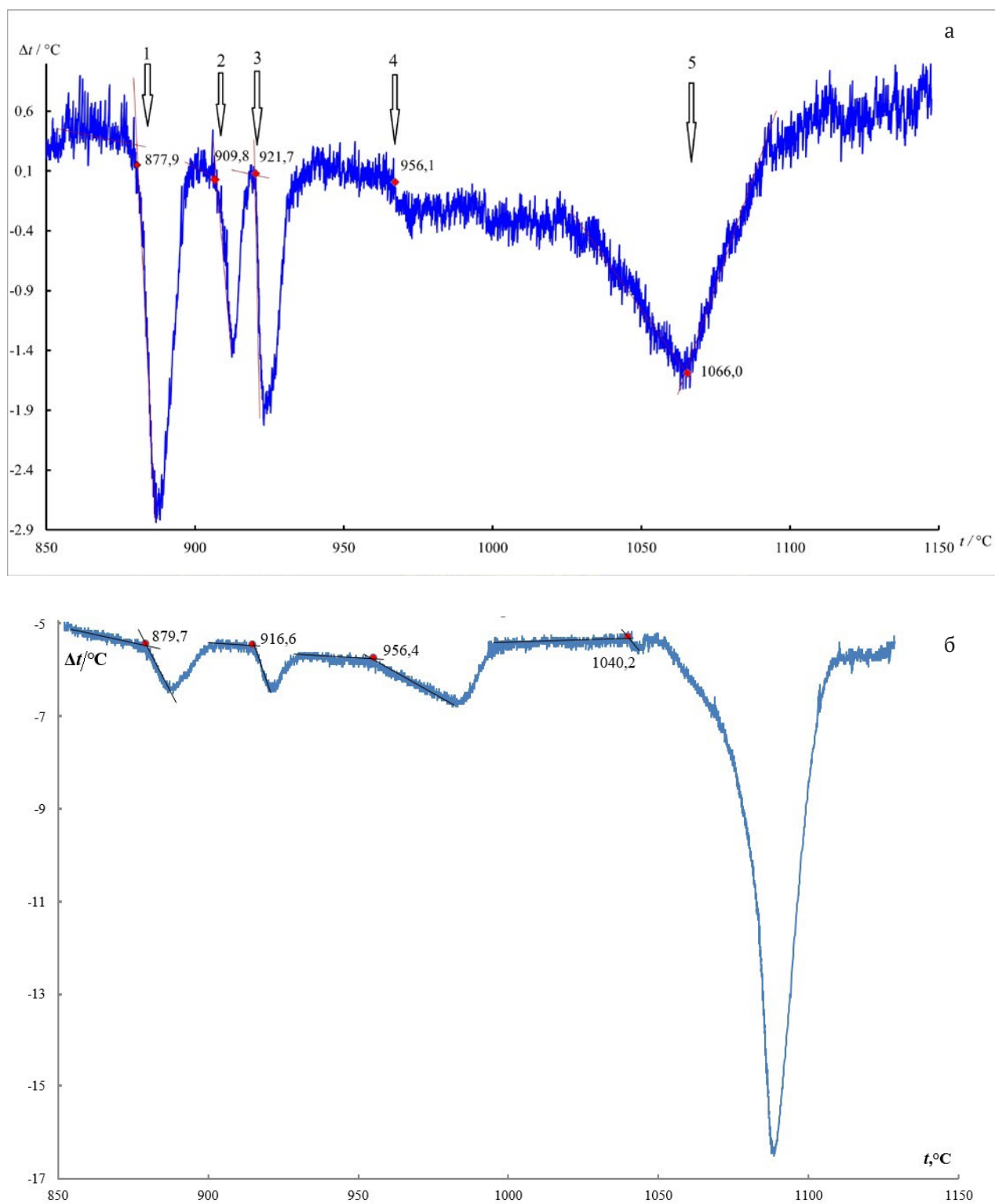


Рис. 4. Дифференциальные термограммы нагрева сплавов Ga – S с содержанием серы 58.8 (а) и 59.8 (б) мол. % S со скоростями 2 и 4 К/мин соответственно

видуса, а форма эффекта становится типичной для фазового превращения I рода. Всё это указывает на конгруэнтное плавление фазы α -Ga₂S₃ (1109 ± 2 °C).

Результаты ДТА (табл. 1) вместе с данными по рентгеновской порошковой дифракции (рис. 2) позволили получить уточненный для концентрационной области от 50.0 до 60.7 мол.% S фрагмент *T-x*-диаграммы системы Ga – S, который представлен на рис. 5.

Метастабильные состояния в системе Ga – S. Как уже отмечалось, три из четырех фаз семейства Ga₂S₃ (α , β и γ -Ga₂₊₈S₃) являются метастабильными при комнатной температуре и могут быть получены только при закаливании от высокотемпературных условий, в которых они являются устойчивыми относительно других фаз. С целью определения условий, в которых превращение этих фаз в стабильные модификации осуществляется с заметными скоростями, образцы α -, β - и γ -фаз (с содержанием серы 59.8 для первых двух и 59.3 мол. % для последнего образца) исследовались в ДТА-экспериментах в режимах нагревания от комнатной температуры со скоростью ~ 2 К/мин. На термограммах для всех образцов обнаружены заметные экзоэффекты: наиболее склонным к распаду оказался сульфид

фид β -Ga₂S₃ (460±10 °C); модификации γ -Ga₂₊₈S₃ и α -Ga₂₊₈S₃ также демонстрировали экзоэффекты вблизи 700 и 650 °C соответственно. Продуктом превращения во всех случаях являлась моноклинная модификация α' -Ga₂S₃ (с примесью GaS). С целью определения теплоты фазового превращения



образец β -модификации исследовался с использованием дифференциального сканирующего калориметра Hitachi DSC 7020 в интервале температур от 25 до 600 °C в атмосфере азота высокой (99.999 %) чистоты. Рассчитанная по площади пика теплота превращения составила 15.9 Дж/г, что соответствует 3.75 кДж/моль при отнесении состава фазы к идеализированной стехиометрии Ga₂S₃. К сожалению, оценить тепловые эффекты релаксации двух других высокотемпературных фаз в α' -фазу не представилось возможным по причине температурного ограничения (~600 °C) при работе с данным прибором.

При термографическом (ДТА) исследовании фазовых превращений, проявляющихся при медленном (2–4 К/мин) охлаждении образцов в условиях, когда значения температуры выхо-

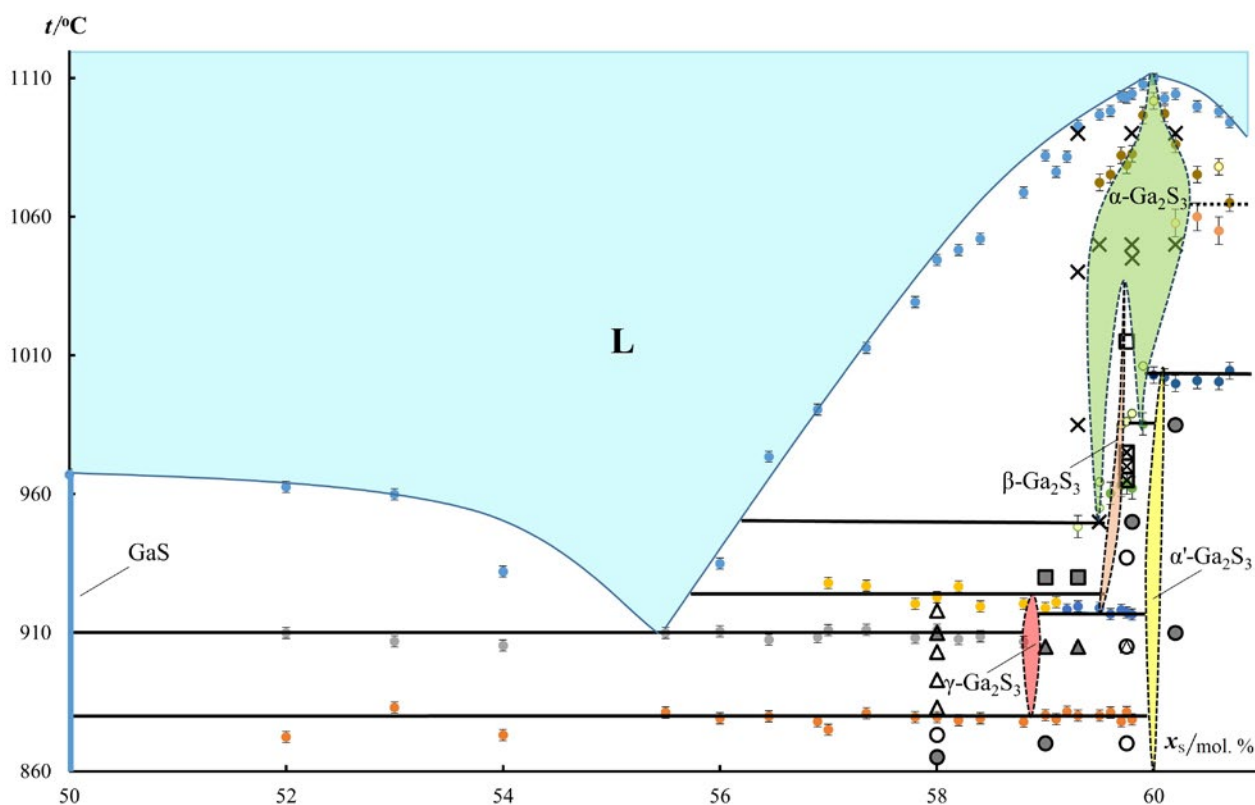


Рис. 5. Фрагмент *T-x*-диаграммы системы Ga – S по данным настоящей работы

дят за пределы областей стабильности высокотемпературных фаз, на термограммах охлаждения фиксируются те же основные эффекты, что и на кривых нагревания. Однако этим эффектам отвечают заметно меньшие температуры. Так, наиболее высокотемпературная модификация α - Ga_2S_3 , находящаяся в контакте с расплавом L , (составы от 58.0 до 59.5 мол. % S) переохлаждается до температуры ~ 890 °C, ниже которой превращается в γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$. В свою очередь, γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ при медленном охлаждении распадается на GaS и α' - Ga_2S_3 только при 830–840 °C, т. е. выдерживает длительное переохлаждение почти до 50 °C относительно наименьшей температуры своей области стабильности. Значительно смещаются в сторону меньших температур и другие горизонталы. В частности, эвтектическая горизонталь, отвечающая реакции, обратной (III) (табл. 1) смещается на ~ 15 °C относительно своего положения на T - x -диаграмме, а температура перитектической кристаллизации α' - Ga_2S_3 (реакция, обратная (IX) табл. 1) – на ~ 25 °C. Из других особенностей отметим, что в режимах охлаждения a) – не наблюдалось превращений, которые указывали бы на образование фазы β - Ga_2S_3 и б) – конгруэнтная кристаллизация сесквисульфида галлия (α - Ga_2S_3) происходила практически без переохлаждения.

4. Обсуждение результатов

Смещение областей существования «дефектных» фаз в сторону избытка катионообразователя (Ga, In). Рассмотрим тот факт, что области существования всех сесквисульфидов семейства Ga_2S_3 смещены в сторону избытка катионообразователя (Ga). Исключение представляет собой только фаза α' - Ga_2S_3 , состав которой в пределах 0.1 мол. % соответствует идеальной стехиометрии (60.0 мол. % S).

Для этого анализа рассмотрим концепцию концентрации валентных электронов [18, 19], согласно которой структуры со связевыми мотивами, близкими к структуре алмаза, могут реализоваться при концентрации валентных электронов (VEC) от 4.00 до 4.80 (в отдельных случаях – до 4.92). Эта концентрация, VEC , показывает количество задействованных валентных электронов, приходящихся на один атом структуры. Несмотря на формализованный подход, такая концепция оказывается плодотворной при прогнозировании стехиометрии ряда твердофазных соединений. В частности, становится логичным очень заметное смещение состава кубической

γ -фазы $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ в сторону избыточного галлия от «идеальной» стехиометрии Ga_2S_3 . Так, с учетом содержания серы в этой фазе 59.3 мол. %, получаем $d = 0.06$ и величину VEC :

$$VEC = \frac{2.06 \cdot 3 + 3 \cdot 6}{(2.06 + 3)} = 4.77. \quad (5.1)$$

Реальная величина VEC может быть еще меньше (на несколько сотых) рассчитанного значения 4.77, поскольку электроны тех атомов галлия, которые частично заполнили вакансии в катионной подрешетке кубической фазы γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$, возможно, мало участвуют в образовании химической связи. Заметим, что небольшое смещение в сторону галлия состава γ -фазы от «идеального состава» Ga_2S_3 – для которого величина VEC составляла бы практически предельные 4.80 – хорошо согласуется со стремлением этой структуры к уменьшению концентрации валентных электронов. Однако, даже при таком смещении состава, значение $VEC \approx 4.7$ остается близкой к верхнему пределу устойчивости, что делает фазу γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ метастабильной вне узкой области температур и составов.

С учетом близости связевых мотивов вюрцит- и сфалеритоподобных структур также логичным является смещение в сторону галлия областей гомогенности как вюрцитоподобной β - Ga_2S_3 , так и ее дочерней модификации α - Ga_2S_3 , а также стабильность этих фаз лишь в ограниченных температурных областях.

Температурная устойчивость. Способность вюрцитоподобных модификаций существовать при более высоких температурах по сравнению со сфалеритоподобными, что встречается у многих бинарных фаз, например, у ZnS [20]. В этом смысле логичным является тот факт, что области гомогенности фаз на основе «дефектного» вюрцита β - и α - Ga_2S_3 расположены на T - x -диаграмме системы $\text{Ga} - \text{S}$ (в целом) выше области существования сфалеритоподобной модификации γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$.

Особенности, требующие дальнейшего анализа. Неожиданным и требующим дальнейшего изучения стал тот факт, что более разупорядоченная фаза β - Ga_2S_3 оказывается узкогомогенной, а ее дочерняя сверхструктурная модификация α - Ga_2S_3 с упорядоченными вакансиями имеет более широкую область гомогенности и может реализовываться при более высоких температурах, чем β -фаза. Вместе с тем, можно говорить лишь об относительном упорядочении вакансий в фазе α - Ga_2S_3 . В этой структуре появляются

ся кристаллографически разные позиции галлия в катионной подрешетке, что приводит к изменению симметрии и переходу $P6_3mc \rightarrow P6_1$. При этом эти разные катионные позиции в структуре α - Ga_2S_3 заполняются частично, с разной долей заполнения, но остаются разупорядоченными, т. к. частичное заполнение происходит стохастически. В противоположность этому, в другой дочерней модификации от вюрцитоподобной структуры β -фазы – моноклинной α' - Ga_2S_3 – имеется уже практически полное упорядочение стехиометрических вакансий. В результате, эта фаза явно отличается по своей устойчивости от неупорядоченных или частично упорядоченных модификаций: α' - Ga_2S_3 оказывается практически строго стехиометричной и стабильной в очень широкой области температур, начиная от комнатной.

Тем не менее, несмотря на ряд открытых вопросов, можно констатировать, что имеющиеся результаты представляются релевантными, поскольку они получены при использовании комплекса разных методов исследования и являются внутренне согласованными.

5. Выводы

При использовании нескольких независимых методов структурного исследования (обычная порошковая рентгеновская дифракция и высокотемпературная дифракция с использованием синхротронного рентгеновского излучения) подтверждено, что обнаруженная в ходе электронно-дифракционных (ТЕМ, DAED) исследований высокотемпературная фаза, реализующаяся в диапазоне температур 878–922 °С, имеет кубическую сфалеритоподобную структуру $F43m$ с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями. Уточнен состав этой фазы, обозначаемой далее, как γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ ($\delta \approx 0,06$ или $x_s = 59,3$ мол. %). Установлено, что при температурах свыше 912 °С при небольшом избытке галлия (до ~1 мол. %) относительно стехиометрии Ga_2S_3 , реализуются еще две модификации: одна со структурой дефектного вюрцита (β - Ga_2S_3 , $P6_3mc$), другая – производная от нее, дочерняя фаза со структурой более низкой симметрии (α - Ga_2S_3 , $P6_1$). Впервые вюрцитоподобная (β - Ga_2S_3 , $P6_3mc$) и сфалеритоподобная (γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$) дефектные структуры (с неупорядоченными вакансиями) получены в равновесных условиях и исследованы *in situ* при помощи синхротронного рентгеновского излучения.

Впервые получена фазовая диаграмма системы Ga – S, в которой определены области су-

ществования перечисленных выше всех трех высокотемпературных сесквисульфидов галлия, а также еще одной модификации сесквисульфида галлия (α' - Ga_2S_3 , *Cc*), стабильной при комнатной температуре.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

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

- Dingqi T., Haiyun L., Yuan D., Zhengliang D., Jiaolin C. Engineered cation vacancy plane responsible for the reduction in lattice thermal conductivity and improvement in thermoelectric property of Ga_2Te_3 based semiconductors. *RSC Advances*. 2014;4: 34104–34109. <https://doi.org/10.1039/c4ra04463k>
- Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>
- Буданов А. В., Татохин Е. А., Стрыгин В. Д., Руднев Е. В. Высокосимметричные кубические модификации In_2Se_3 и Ga_2Se_3 , полученные при взаимодействии подложек InAs и GaAs с селеном. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2012;14(4): 412–417. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/download/997/1079>
- Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В., ... Рязанов А. Н. Поверхностная фаза Ga_2Se_3 на GaP (111). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(4): 382–386. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20931229>
- Михайлюк Е. А., Прокопова Т. В., Безрядин Н. Н. Моделирование процессов токопрохождения плёнок $\text{A}^{\text{III}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ в гетероструктурах на основе арсенида индия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(2): 181–191. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23816619>
- Plirdpring T., Kurosaki K., Kosuga A., ... Yamanka S. Effect of the amount of vacancies on the thermoelectric properties of CuGaTe ternary compounds. *Materials Transactions (Special Issue on Thermoelectric Conversion Materials VII)*. 2012;53(7): 1212–1215. <https://doi.org/10.2320/matertrans.e-m2012810>
- Olmstead M. A., Ohuchi F. S. Group III selenides: Controlling dimensionality, structure, and properties through defects and heteroepitaxial growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces,*

and Films. 2021;39(2): 020801. <https://doi.org/10.1116/6.0000598>

8. Zavrazhnov A., Berezin S., Kosykov A., Naumov A., Berezina M., Brezhnev N. The phase diagram of the Ga–S system in the concentration range of 48.0–60.7 mol% S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;134: 483–492. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7124-z>

9. Волков В. В., Сидей В. И., Наумов А. В., ... Завражнов А. Ю. Высокотемпературная кубическая модификация сульфида галлия ($x_s = 59$ мол. %) и *T*, *x*-диаграмма системы Ga–S. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 37–50. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/715>

10. 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>

11. 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)

12. 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: 423–433. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1054>

13. Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Проскурина Е. Ю. Фазовые отношения в системе Si–Sn–As. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 237–248. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11110>

14. Kraus W., Nolze G. PowderCell 2.0 for Windows. *Powder Diffraction*. 1998;13(4): 256–259. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/257022604_PowderCell_20_for_Windows

15. Hammersley A. P., Svensson S. O., Hanfland M., Fitch A. N., Hausermann D. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*. 1996;14(4-6): 235–248. <https://doi.org/10.1080/08957959608201408>

16. Holland T. J. B., Redfern S. A. T. UNITCELL: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement and implementing regression and deletion diagnostics. *Journal of Applied Crystallography*. 1997;30(1): 84. <https://doi.org/10.1107/s0021889896011673>

17. Федоров П. И., Федоров П. П., Дробот Д. В., Самарцев А. М. *Ошибки при построении диаграмм состояния двойных систем: учебн. пособие*. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова; 2005. 181 с.

18. Parthé E. *Elements of inorganic structural chemistry*. CH-1213: Petit-Lancy, Switzerland; 1996. 230 p.

19. Sangiovanni D. G., Kaufmann K., Vecchio K. Valence electron concentration as key parameter to control the fracture resistance of refractory high-entropy carbides. *Science Advances*. 2023;9(37): 1–11. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adi2960>

20. Gilbert B., Frazer B. H., Zhang H., ... De Stasio G. X-ray absorption spectroscopy of the cubic and hexagonal polytypes of zinc sulfide. *Physical Review B*. 2002;66: 245205. <https://doi.org/10.1103/physrevb.66.245205>

Информация об авторах

Брежнев Николай Юрьевич, м. н. с. кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

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

Дорохин Михаил Владимирович, д. ф.-м. н., доцент, вед. н. с. Научно-исследовательского физико-технического института Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5238-0090>
dorokhin@nifti.unn.ru

Завражнов Александр Юрьевич, д. х. н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

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

Колышкин Николай Александрович, инженер-исследователь в Национальном Исследовательском Центре «Курчатовский Институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3437-6391>
nickelprog@mail.ru

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

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

Трушин Владимир Николаевич, д. ф.-м. н., вед. н. с. Научно-исследовательского физико-технического института Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5104-6592>
trushin@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 08.09.2023; одобрена после рецензирования 02.10.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.