



Обзор

Обзорная статья

УДК 546.544.344.016

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12396>**Нестехиометрия тугоплавких неорганических соединений с летучим компонентом через призму оригинальных методов физико-химического анализа. Обзор**

И. Г. Васильева

*ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация***Аннотация**

В основе нестехиометрии тугоплавких соединений с летучим компонентом лежат твердофазные и гетерофазные процессы, а измерения параметров высокотемпературных фазовых превращений часто связаны с ошибками и неточностями. Они возникают по причинам нестабильности как оборудования, так и поведения образца. Для снятия таких ограничений нами были созданы три новых метода физико-химического анализа и на их основе разработан системный подход к исследованию нестехиометрии и внутреннего химического строения дефектных фаз на макро- и микроуровне. Этими методами были высокоскоростной термический анализ, тензиметрический статический метод и стехиографический метод дифференцирующего растворения. Ими измерялись температуры до 2400 °С, давления до 10 атм и нестехиометрия на уровне 10^{-4} мол. %.

В обзоре демонстрируется работоспособность развитой методологии применительно к тугоплавким соединениям LnS , Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{PЗМ}$), $\text{Yb}(\text{Ln})_{14}\text{MnSb}_{11}$, ZrGeO_4 , Zr_3GeO_8 , MgO , $\text{Mg}(\text{Ru})\text{O}$, а также к легколетучим полихалькогенидам PЗМ и $\text{ZnMo}(\text{W})\text{O}_4$, которые были в виде порошков, крупных кристаллов, спеков и тонких пленок. Для каждого объекта получено фундаментальное знание о пространственно-временной эволюции соединений, ответственной за происхождение и масштаб нестехиометрии. Это сделано через изучение T - x , p - T диаграмм и использование стехиографического метода, определяющего фазовую чистоту, микроструктурные включения и пространственную химическую неоднородность индивидуальных фаз на микроуровне.

Полученный комплекс новых количественных термодинамических и физико-химических данных о нестехиометрии этих соединений стал основой целевого выбора состава и грамотного проведения процессов кристаллизации, спекания и химического осаждения тонких пленок для реализации направленного синтеза их как материалов с управляемыми свойствами. Обзор написан по приглашению д. х. н., проф., член-корр. Магомед Бабанлы, редактора специального выпуска журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» по теме «Физико-химический анализ в материаловедении».

Ключевые слова: тугоплавкие химически нестабильные соединения, физико-химический анализ, фазовые диаграммы, нестехиометрия

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН № 121031700315-2.

Для цитирования: Васильева И. Г. Нестехиометрия тугоплавких неорганических соединений с летучим компонентом через призму оригинальных методов физико-химического анализа. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 633–645. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12396>

For citation: Vasilyeva I. G. Nonstoichiometry of refractory inorganic compounds with a volatile component determined by new methods of physicochemical analysis. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 633–645. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12396>

✉ Васильева Инга Григорьевна, e-mail: kamars@niic.nsc.ru

© Васильева И. Г., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Нестехиометрия играет особую роль в неорганическом материаловедении, поскольку обеспечивает решение практически важной проблемы управления характеристиками материалов. Современное состояние теоретических представлений о нестехиометрии сложных соединений не обеспечивает априорного предсказания ее природы и масштаба в координатах температуры и давления. Поэтому экспериментальное выявление закономерностей образования, строения и свойств нестехиометрических фаз всегда остается актуальной тематикой. Первостепенное место в изучении равновесий с участием фаз переменного состава прочно завоевали методы физико-химического анализа в комплексе с динамическим подходом, открывая тем возможность находить новые факты и закономерности, без которых немислимо ни создание новых теорий, ни успех в открытии новых соединений, ни получение материалов с заданными свойствами. Изучение нестехиометрии тугоплавких, химически нестойких соединений с активными летучими компонентами требует особого внимания, поэтому нами была создана система оригинальных методов термического [1–2], тензиметрического [3], стехиографического анализов [4–5], которые измеряют ключевые термодинамические параметры системы с одинаковой точностью и обеспечивают надежность фазовых представлений.

Ранее мы показали высокую эффективность этих методов, детально характеризуя крупные монокристаллы соединений AgGaS_2 , AgGaGeS_4 , ZnGeP_2 и LiMX_2 ($M = \text{In, Ga}$; $X = \text{S, Se, Te}$), содержащие летучие и химически активные элементы [6]. Внимание здесь было сосредоточено на нестехиометрии, механизмах возникновения собственных точечных и протяженных дефектов и их связи с оптическими свойствами. Масштаб нестехиометрии представлен T - x и $p_{\text{летуч}}$ - T - x диаграммами, которые стали основой технологических процессов выращивания названных выше кристаллов с оптическим качеством, удовлетворяющим требованию, предъявляемому материалам для нелинейной техники.

В настоящем обзоре представлено новое знание о высокотемпературных фазовых превращениях тугоплавких сульфидных, сложных антимонидных соединений РЗМ и оксидных соединений систем Zn-Ge-O , Zn-Mo(W)-O , MgO-ZrO_2 , где малые потери летучего компонента значительно меняют структурное состояние и функциональ-

ные свойства. Все эти соединения различаются термической стабильностью и масштабом проявления нестехиометрии, а превращения, происходящие с ними, подвержены влиянию многих помех, включая и реакцию с кислородом, что искажает результаты ключевых методов исследования. В обзоре показано, как применение эффективного комплекса методов и методик, разных для разных систем, выводят физико-химические исследования выбранных соединений на новый экспериментальный уровень, обеспечивая более глубокое понимание природы их нестехиометрии.

2. Метод высокоскоростного термического анализа (ВТА) [1–2]

Этот метод в атмосфере буферного газа гелия, работающий в интервале температур 500–2500 °С и давлений до 10 атм, реально стал инновационным как в определении нестехиометрии сульфидных, антимонидных соединений РЗМ и оксидных соединений Zn-Ge-O , Zn-Mo(W)-O , так и в нахождении условий, регламентирующих формирование их функциональных свойств. Тугоплавкие сульфиды РЗМ, LnS и Ln_2S_3 перспективны как высокотемпературные термоэлектрики, магнитные и оптические среды, и их получают в виде крупных кристаллов расплавной кристаллизацией и в виде плотной, беспористой керамики, используя методы электроимпульсного и горячего динамического спекания порошков. Основу этих препаративных методов составляют данные p_s - T - x диаграмм и методическое разнообразие ВТА метода, который позволяет надежно определять все термодинамические параметры (рис. 1). Методика с $p_{\text{He}} \gg p_s$ измеряет корректно температуры ликвидуса и солидуса, обеспечивая достоверность топологии T - x диаграммы (рис. 1а). Методика с $p_{\text{He}} = p_s$, измеряя температуры точек кипения, выводит на равновесную p - T диаграмму процесса диссоциации (рис. 1б). Методика с $p_{\text{He}} \ll p_s$, поставляет данные о природе и масштабе нестехиометрии, ее начальных и промежуточных стадиях, а также о кинетике этих превращений (рис. 1в). Процесс нагрева отражают: автоматическая запись кривых нагревания dU/dt (производная теплового излучения нагревателя по времени), визуальное наблюдение за нагреваемым образцом и данные о количестве летучего компонента, распределенного между конденсатом (на смотровом окне установки) и твердым остатком, используя аналитические средства. Установка откалибрована по

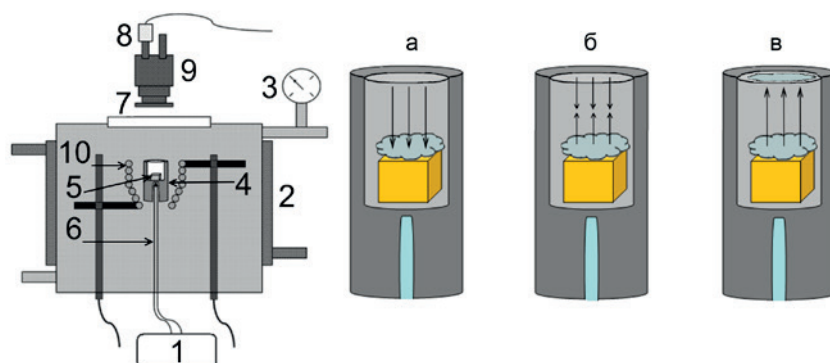


Рис. 1. Блок-схема высокоскоростного термического анализа и экспериментальные процедуры. Установка: 1 – блок контроля температуры; 2 – охлаждаемая камера; 3 – манометр; 4 – Мо тигель; 5 – образец; 6 – W-Re термopара; 7 – кварцевое смотровое окно; 8 – ИК-фотодиод; 9 – микроскоп; 10 – вольфрамовый нагреватель. Процедуры слева направо: (а) полная консервация состава, (б) равенство давлений пара образца и гелия, свободное испарение с образованием конденсата (в)

точкам плавления Au (1100 °C), Co (1493 °C), Pt (1772 °C), Rh (1963 °C), Al_2O_3 (2050 °C) и по давлению разложения кристаллов GaAs, с $p = 1.0$ атм при 1610 °C. Точность измерения точек плавления 1 % и давлений 5 %.

Экспериментальные данные системы La-S представлены в виде p_s - T и T - x диаграмм, где топология последней была типична и для Nd-Sm систем (рис. 2). Величины $T_{\text{плав}} = 2130$ K и $p_s = 2.3$ атм являются рабочими параметрами ростовой технологии больших стехиометрических La_2S_3 кристаллов, а $T_{\text{спек}} = 1510$ K и $p_s = 0.016$ атм обеспечили выход на стехиометрическую, оптически качественную керамику двух полиморфов La_2S_3 , β и γ [7–9]. Для моносulfидов HoS и GdS ВТА был эффективен как в построении линий ликвидуса в области температур 2400–2700 K и составов 47–53 ат. % серы, так и в определении областей гомогенности обоих моносulfидов,

практически не содержащих решеточный кислород. Полученные данные использованы в технологии спекания с выходом на плотные, беспористые керамики моносulfидов. Другая способность ВТА обнаруживать малые количества примесных оксидных фаз РЗМ обеспечила синтез бескислородной керамики при спекании порошковых смесей $\text{Ho}_2\text{S}_3 + \text{Ho}$ и $\text{Gd}_2\text{S}_3 + \text{GdH}_2$ электроимпульсным методом [10–11].

Сложные антимиониды $\text{A}_{14-x}\text{Me}_x\text{MnSb}_{11}$, A = Yb, Eu, $x = \text{La-Lu}$ (кроме Eu и Ce), известны как фазы Цинтля и перспективные высокотемпературные термоэлектрики. При большом объеме информации ограниченность физико-химических исследований этих объектов была очевидна по причине их высоких температур плавления и реакционной природы расплавов. Возможность получить надежные данные о фазовом состоянии системы Eu-Mn-Sb открыл метод ВТА и T - x ди-

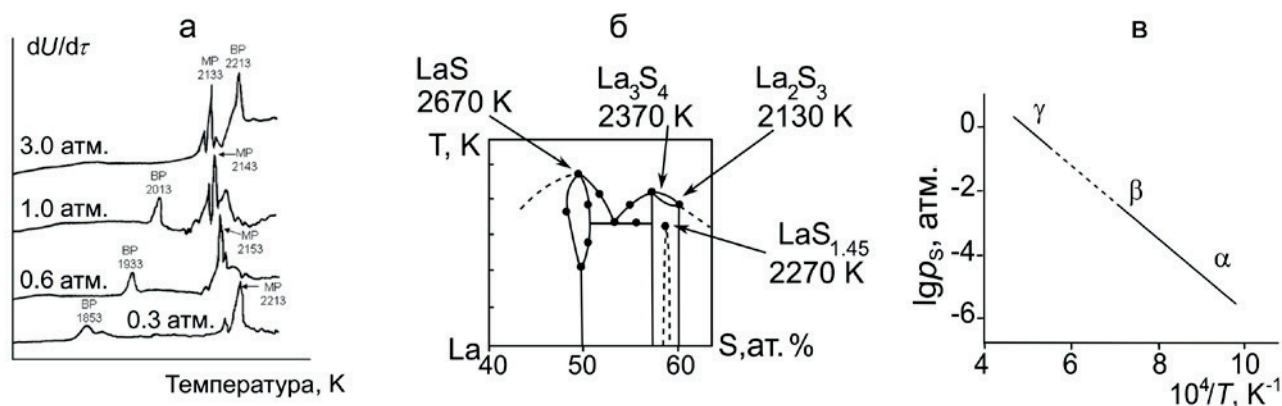


Рис. 2. Физико-химическое изучение системы La-S (а) кривые нагревания с пиками плавления (MP) и кипения (BP) фазы La_2S_3 в функции давления гелия; (б) верхняя часть T - x диаграммы конденсированного состояния системы La-S; (в) p - T зависимость α , β и γ форм La_2S_3

аграмма системы Eu-Sb с данными о термодинамической и термохимической стабильности бинарных антимоидов, представленными на рис. 3а. Термодинамические данные стабильных фаз определили перспективу получения искомого тройного соединения $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$ в однофазном состоянии через прямую реакцию взаимодействия Eu_4Sb_3 и EuSb_2 с марганцем [12]. Вид частных диаграмм $\text{Yb}(\text{Eu})\text{Sb}_2$ -Mn и $\text{Yb}(\text{Eu})_4\text{Sb}_3$ -Mn, топологически одинаковых и с легкой тенденцией смещения Eu-диаграмм в сторону более высоких температур, стал полезной добавкой в организации эффективного синтеза однофазных тройных кристаллов $\text{Ln}_{14}\text{MnSb}_{11}$ по реакции $\text{Ln}_4\text{Sb}_3 + \text{Mn}$, опираясь на близость термохимических параметров фаз Ln_4Sb_3 и Mn [13].

Существенным был вклад ВТА и в решение проблемы повышения термической стабильности $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ [14–15]. длительное использование керамик стехиометрического состава в аэрокосмических условиях вакуума и температуры 1000 °C ограничено высокой скоростью сублимации. С идеей частичной замены иттербий на

другие РЗМ с летучестью на 5–10 порядков ниже, чем иттербия, был реализован процесс получения хорошо сформированных кристаллов из расплава составом $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_{86}$ с избытком олова как растворителя. Для всей серии кристаллов была определена предельная растворимость Ln-катионов разной размерности и специфика их упорядоченного распределения среди трех возможных структурных позиций решетки катиона иттербия матричного тройного антимоида (рис. 4а) [14]. Положительный эффект изменения термодинамических (на 40 °C) и термохимических (в 15 раз) параметров легированных образцов появляется за счет усиления ионной связи решетки и снижения подвижности летучего катиона иттербия (рис. 4б). При реализации другой идеи – снижения скорости сублимации $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ через создания на поверхности защитного слоя из смешанных Yb+Ln-оксидов, вклад ВТА был существенным в обеспечении надежной фазовой интерпретации сложных окалину образующих продуктов [15]. Этому во многом способствовали изученные T-x диаграммы этой системы.

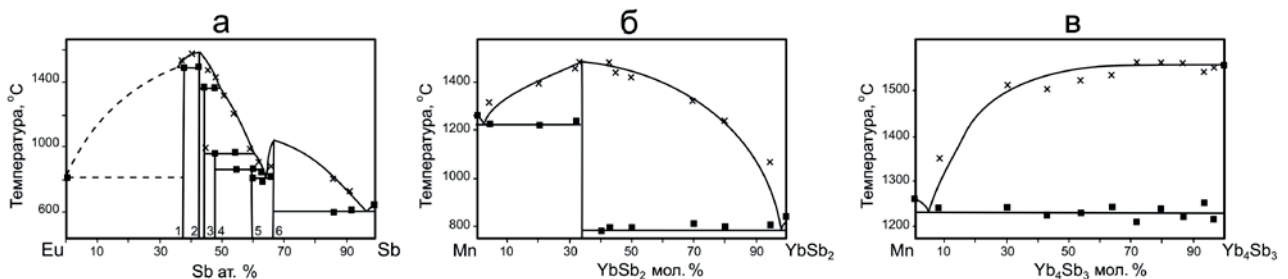


Рис. 3. (а) T-x диаграмма конденсированного состояния системы Eu-Sb с фазами Eu_5Sb_3 – 1, Eu_4Sb_3 – 2, Eu_3Sb_4 – 3, $\text{Eu}_{11}\text{Sb}_{10}$ – 4, Eu_2Sb_5 – 5, EuSb_2 – 6; (б) T-x диаграмма конденсированного состояния системы Mn-YbSb₂; (в) T-x диаграмма конденсированного состояния системы Mn-Yb₄Sb₃

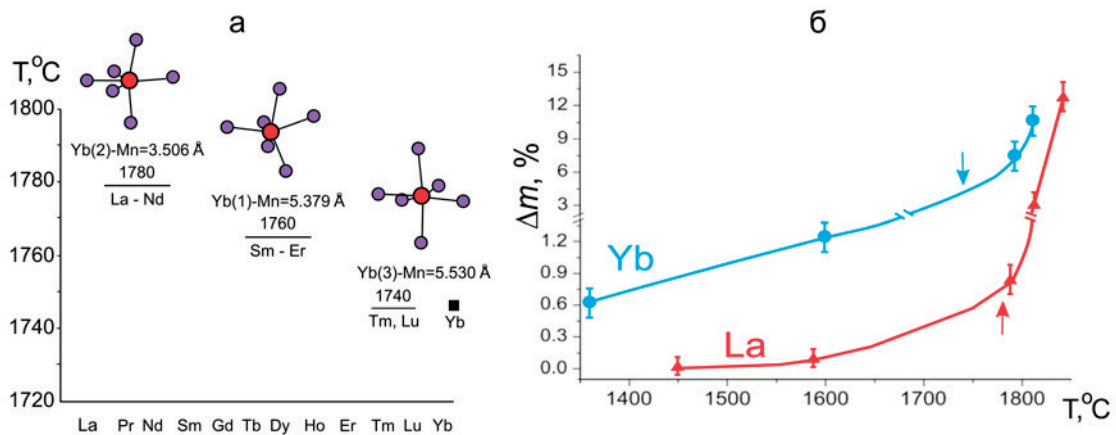


Рис. 4. Термодинамическая и термохимическая стабильность фаз $\text{Yb}_{13.6}\text{Ln}_{0.4}\text{MnSb}_{11}$: (а) $T_{\text{плав}}$ как функция распределения Ln-элементов в Yb (1), Yb (2), Yb (3) кристаллографических позициях структуры; (б) Δm потеря массы образцов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (Yb), $\text{Yb}_{13.6}\text{La}_{0.4}\text{MnSb}_{11}$ (La) при температурах до и после плавления, (отмечены стрелками)

Для соединений $ZnGeO_4$ и Zn_3GeO_8 нестехиометрия обусловлена повышенной подвижностью решеточных анионных фрагментов, ответственных за инконгруэнтную сублимацию фаз. В обеспечение надежных данных о термодинамических реакциях и фазовых превращениях образцов, нагреваемых до 2300 °С, были задействованы все методические возможности ВТА: 1) быстрый и медленный нагревы; 2) визуальное наблюдение; 3) балансовый контроль распределения летучего GeO_2 между паром и твердым остатком; 4) фиксация температуры конденсации пара на смотровом стекле. Новыми данными о нестехиометрии германатов стали факты существования начальной, маломасштабной стадии потери GeO_2 с образованием твердых растворов вычитания, и конечной стадии образования разупорядоченного оксида ZrO_2 с 1–2 мол. % GeO_2 (рис. 5а). Интерес представляло и доказательство отсутствия прямого перехода $ZrGeO_4 \rightarrow Zr_3GeO_8$ [16]. Обнаружение нестехиометрии и дефектности германатов внесло свой вклад в понимание механизма формирования промежуточных активных несовершенств, ответственных за спекание исходных порошков (рис. 5б) важного качества для использования этих германатов в качестве высокотемпературных керамик.

Функциональную эффективность криогенных сцинтилляционных детекторов обеспечивает строгая стехиометрия крупных кристаллов $ZnMo(W)O_4$, получаемых низко-градиентным методом Чохральского в установке полуоткрытой на воздух. Согласно T - x диаграмме системы ZnO - MoO_3 , фаза $ZnMoO_4$ линейна, но два негативных фактора, перитектическое плавление

фазы и инконгруэнтное испарение MoO_3 , значительно влияют на качество выращиваемых кристаллов. В [17] совокупностью высокопрецизионных измерений состава, плотности и структурных параметров определена нестехиометрия выросших кристаллов $ZnMoO_4$ с избытком в 0.6 мол. % ZnO , описываемая вакансиями кислорода и беспорядочным размещением атомов цинка среди возможных позиций молибдена (антиструктурное разупорядочение) и в междоузлиях. Установить основные источники потери MoO_3 удалось с привлечением методов ВТА и дифференцирующего растворения (ДР), прецизионно диагностируя продукты на всех стадиях получения кристаллов, проходящих в одном реакторе, полуоткрытом на воздух. На первой стадии твердофазного синтеза смеси порошков ZnO и MoO_3 при 650 °С была обнаружена пространственная неоднородность зерен с образованием стабильного поверхностного слоя, пересыщенного оксидом MoO_3 (рис. 6а). Поверхностный оксид активно сублимирует во время гомогенизации при 1010 °С, и кристаллизация проходит из нестехиометрического расплава. Другой источник потери MoO_3 – перегрев расплава, ведущий к диссоциативному разложению молибдат-аниона до оксида и кислорода, который меняет состав расплава (рис. 6с) С добавкой WO_3 к нестехиометрическому молибдату экспериментально установлен значимый сдвиг линий ликвидуса и солидуса в сторону более низких температур, и эта минимизация негативного эффекта перитектического плавления улучшает качества выросших крупных $ZnMo(W)O_4$ кристаллов.

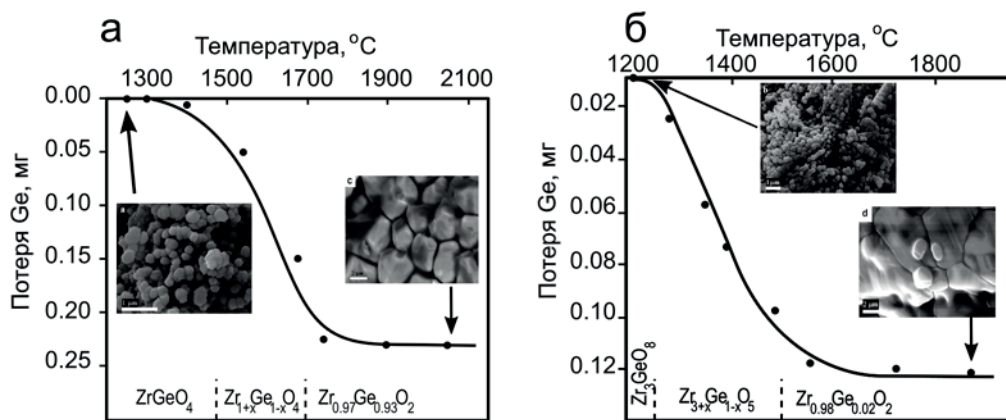


Рис. 5. Высокотемпературные фазовые превращения фаз $ZrGeO_4$ (а) и Zr_3GeO_8 (б). Внизу – изменение состава в функции температуры (штрих-линии). На вставке – морфология начального и конечного состояний образцов

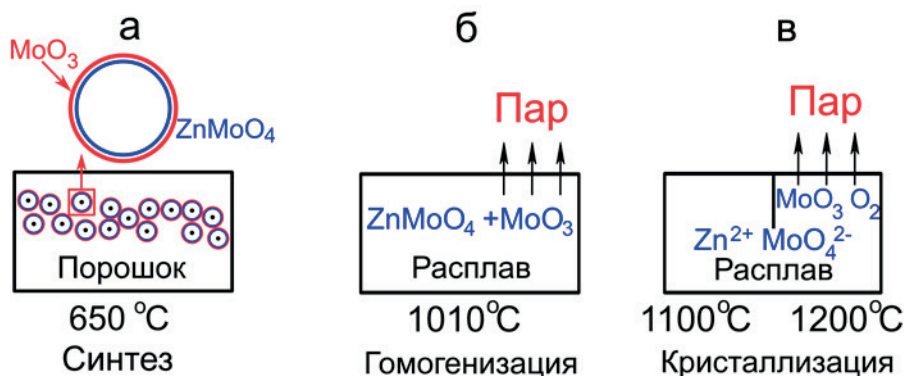


Рис. 6. Источники формирования и потери летучего компонента MoO₃ в полукрытой системе: (а) при синтезе; (б) при гомогенизации; (в) при кристаллизации

3. Статический тензиметрический мембранный метод (ТСМ) [3]

Возможности метода (рис. 7а), работающего в области температур 300–1220 К и давлений 0.01–2 атм, направлены на термодинамическое определение нестехиометрии, прецизионно сканируя состав исходного образца в функции температуры (рис. 7в) с возможностью различать серию родственных соединений с близким составом (рис. 7б).

Он и стал ключевым в понимании и определении природы нестехиометрии дихалькогени-

дов РЗМ с летучими халькогенами. Дихалькогениды сразу вызвали интерес как квазидвумерные, слоистые материалы после их классификации по принципу структурного мотива с общей химической формулой (LnR)₂⁺(R₂)²⁻ (Ln = РЗМ, R = S, Se) и специфической химической связью [18]. Двойной гофрированный катионный слой со структурой типа NaCl сочетается с планарным анионным слоем, выстроенным из ковалентно-связанных димеров халькогена в решетке со структурой типа ZrSSi. С потерей халькогена в анионном слое к димерам R₂²⁻ добавляются вакансии и изолированные ионы R²⁻, из которых формируется сверхструктура с измененным электронным спектром [19]. Однако определение масштаба реальной нестехиометрии и реальной структуры полихалькогенидов РЗМ оказалось исключительно сложной проблемой, решение которой заняло более 20 лет.

В основе изучения *p-T-x* диаграмм систем LnR₂-LnR_{1.5} (Ln = РЗМ, R = S, Se) лежит процесс диссоциации высшего полихалькогенида и надежность конечных искомым данных определяет качество исходного образца. При изучении мелкодисперсных, сорбирующих халькоген порошков весовым методом, химическим анализом и порошковой дифракцией все эти соединения были отнесены к фазам переменного состава с широкой областью гомогенности от LnR_{2+x} до LnR_{1.70} [19–21]. Техника более высокого уровня, ТСМ и рентгеноструктурный анализ (РСА), была использована лишь после получения кристаллов методами ХТР и кристаллизацией из флюсов. Выращиваемые в условиях меняющегося давления пара халькогена кристаллы размером ~ 1 мм имели разные формы, цвет и макроскопическое структурное несовершенство. Среди них годными для РСА были лишь немногие мо-

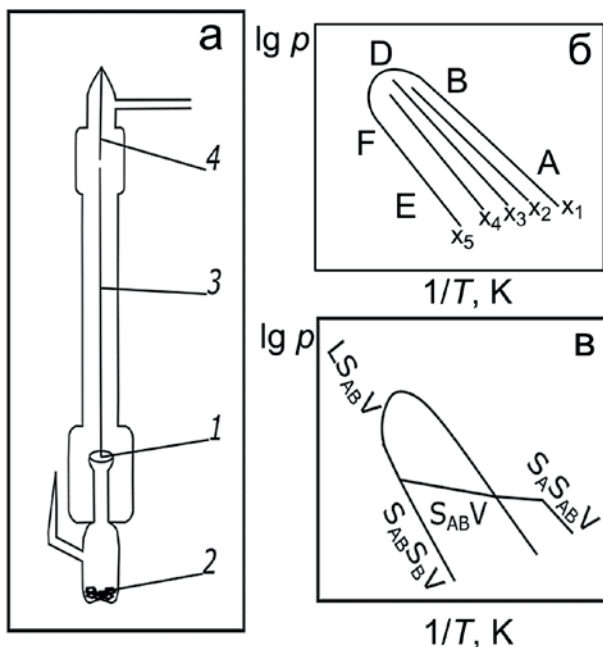


Рис. 7. Возможности тензиметрического статического метода (а) нуль-манометр: плоская мембрана (1), образец (2), подвижный шток (3) неподвижный шток (4); (б) *p-T* зависимости фаз постоянного состава x₁-x₅, (в) *p-T* зависимости АВ фазы с областью гомогенности

нокристаллы размерами 0.01–0.03 мм, а в мембрану загружали разные по массе образцы таких кристаллов. Экспериментальная диаграмма p_s - T -х системы NdS_2 - $\text{NdS}_{1.50}$ с четырьмя вертикальными линиями трехфазных равновесий $\text{S}_1\text{S}_2\text{V}$ (две твердые и пар), разделенными горизонтальными линиями двухфазных равновесий S_2V , отражает существование трех промежуточных и линейных фаз $\text{NdS}_{1.900}$, $\text{NdS}_{1.875}$, $\text{NdS}_{1.857}$ (рис. 8). Кинетика их формирования составляет 5–10 дней, на обратном пути – 30–40 дней, что связано с формированием новых сложных структур анионного слоя. Сложность отражают и приведенные к стехиометрии составы фаз $\text{Nd}_{10}\text{S}_{19}$, Nd_8S_{15} , Nd_7S_{15} с общей формулой $\text{Nd}_n\text{S}_{2n-1}$, отражающую природу дефектности анионного слоя. Следует отметить особенность линий 2 и 3, не имеющих экспериментальных точек в верхней части. Это прямой указатель примесного характера фаз $\text{NdS}_{1.875}$ и $\text{NdS}_{1.857}$, которые расположены вне или внутри исходных кристаллов дисульфида, загружаемого в мембрану. Что большинство исходных кристаллов несовершенны по причине блочности и/или микродвойникования, следует и из микроскопического эксперимента [22]. Попытки фракционировать исходные кристаллы $\text{SmS}_{1.9}$ и PrS_2 на предмет однородности по размеру, форме и виду КР спектра были неудачны, поскольку фазовая гетерогенность чувствительно проявилась на их p_s - T -х диаграммах [23–24], а структурная диагностика большинства кристаллов $\text{SmS}_{1.9}$ и PrS_2 определила их двойниковый характер [25–26]. Таким образом, реальность фазовой гетерогенности исходных кристаллов высших полисульфидов, растущих из раствор-расплавов в широком интервале температур и давлений пара серы, доказана термодинамически и структурно.

Обобщенные данные о термодинамических, структурных и физических свойствах кристаллов полисульфидов этого периода можно видеть в [27–29]. Имея на выходе выявленный факт зависимости структурообразования промежуточных фаз как от термодинамики (учитывая и молекулярный состав пара), так и от кинетики диссоциации, были далее усовершенствованы процедуры ТСМ и выращивания качественных, однофазных кристаллов высших полисульфидов большего размера. Расширение диапазона давлений до 2 атм, температур до 1000 °С, уменьшение до 15 °С шага прохода по температуре и увеличении временной выдержки до неизменности состава на уровне 0.005 ат. % – все это обеспечило полноту и надежность термодинамиче-

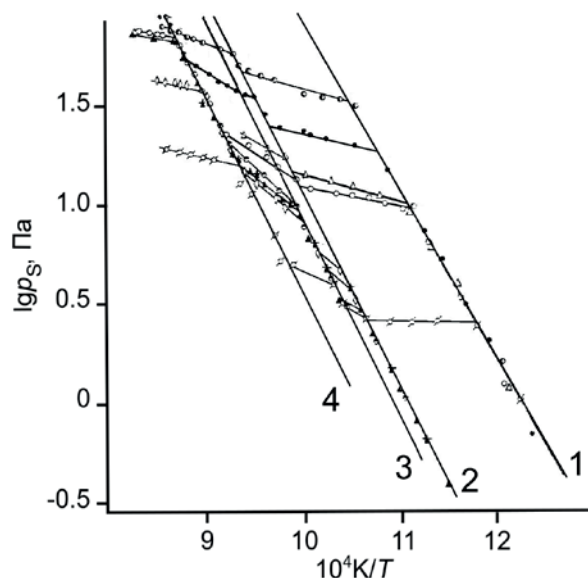


Рис. 8. Экспериментальная P_s - T -х диаграмма системы NdS_2 - $\text{NdS}_{1.5}$ с разными m/V (масса образца/объем мембраны) отношениями моновариантными линиями 1–4

ских данных о составах промежуточных фаз. Выход на искомое качество исходных объектов обеспечило выращивание 4–5 мм кристаллов из иодидных расплавов и их фракционирование на однородность не только по форме, но и по плотности и пространственной химической однородности. Метод микробюретки определял плотность индивидуального кристалла, ДР метод контролировал концентрационное постоянство Ln/S отношения в период полного растворения индивидуального кристалла. Оба метода были эффективны в диагностике фазовой и химической гомогенности кристаллов каждой из фракций, отличающихся друг от друга составом и плотностью. С фракцией гомогенных исходных кристаллов диаграммы систем $\text{DyS}_{1.85}$ - $\text{DyS}_{1.5}$ [30] и LaS_2 - $\text{LaS}_{1.5}$ [31–32] отражали реальное фазовое состояние систем (рис. 9) с меньшим числом равновесно сосуществующих фаз, чем на диаграммах с не фракционированными кристаллами. Новый вид диаграмм пролил свет и на неравновесную природу фаз $\text{LaS}_{1.96}$, $\text{LaS}_{1.87}$ и $\text{DyS}_{1.81}$, $\text{DyS}_{1.78}$, обнаруженных на прежних диаграммах. Общность явления фазовой неравновесности полисульфидных фаз подробно рассмотрено в обзоре [33].

Гомогенность и микроструктурное совершенство монокристаллов $\text{La}_{10}\text{S}_{19}$ и Dy_8S_{15} обеспечили надежные кристаллохимические данные с факторами заполнения всех позиций серы

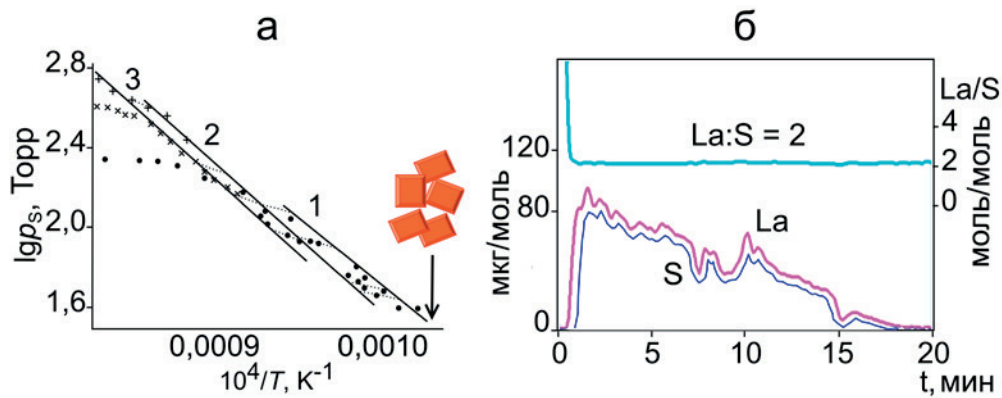


Рис. 9. (а) Экспериментальная P_s - T - x диаграмма системы LaS_2 - $\text{LaS}_{1.5}$ с гомогенными кристаллами, моновариантные линии (1–3) линейных фаз LaS_2 , $\text{LaS}_{1.9}$, $\text{LaS}_{1.76}$; (б) кинетические кривые растворения кристалла LaS_2 и его стехиограмма

в планарном анионном слое. Для фазы $\text{La}_{10}\text{S}_{19}$ с 10 % дефектов найдена 10-кратная сверхструктура относительно исходной ZrSSi субъединицы, для фазы Dy_8S_{15} с 12.5 % дефектов - это уже 24-кратная сверхструктура. Обе структуры полностью упорядочены с геометрически соразмерными катионным и анионным слоями [31, 34]. Надежность химических, структурных данных и достоверность фазовых представлений изученных систем привели к классификационному обобщению Ln-полисульфидных фаз, существующих в области 63.7–66.7 ат. % серы. Типичными были фазы: LnS_2 (для La-Nd систем), $\text{LnS}_{1.9}$ (для La-Sm), $\text{LnS}_{1.85}$ (для Gd-Er) и $\text{LnS}_{1.75}$ (для La-Nd). Для метастабильных фаз $\text{LaS}_{1.93}$, $\text{DyS}_{1.836}$, $\text{HoS}_{1.863}$, $\text{DyS}_{1.77}$, $\text{NdS}_{1.85}$, $\text{SmS}_{1.76}$, $\text{PrS}_{1.84}$ с сильным структурным разнообразием по причине отсутствия совершенных кристаллов характерна выраженная тенденция разупорядочения анионного слоя, не реализовавшаяся по кинетической причине. Для фаз $\text{LnS}_{2-\delta}$ с $\delta > 0.15$ типичны несоизмерно-модулированные типы структур [26, 35]; ориентационное разнообразие вакансий, димеров и индивидуальных атомов серы рассмотрено в [36], где все изучаемые кристаллы были двойниками. С этих позиций авторы считают достоверной и другую модель разупорядочения в виде доменного строения кристалла, где домены когерентно или некогерентно срастаются с матрицей. Многочисленные данные ДР метода, который с высокой чувствительностью различает домены разного состава, расположенные внутри индивидуального кристалла, существенный вклад в пользу последней модели. Проявление псевдомерии с маскировкой реальной симметрии кристалла и сам факт мелкомасштабного срастания примесных фаз с матрицей тоже находится в хорошем

согласии с ДР методом. Псевдомерия, как явление типичное для полихалькогенидов, является основным источником неопределенности их структурных данных.

Термодинамика фазовых превращений в полиселенидных диаграммах систем PrSe_2 - $\text{PrSe}_{1.5}$, $\text{GdSe}_{1.875}$ - $\text{GdSe}_{1.5}$ и $\text{SmSe}_{1.9}$ - $\text{SmSe}_{1.5}$ имеет другой уровень исследований [37–40]. В этих экспериментах использованы более мелкие и не фракционированные кристаллы исходных высших полиселенидов, и диаграммы этих систем характеризуются невозпроизводимым разнообразием промежуточных фаз. Диаграмма системы $\text{SmSe}_{1.9}$ - $\text{SmSe}_{1.5}$ состоит из пяти промежуточных фаз очень близкого состава: $\text{SmSe}_{1.90}$, $\text{SmSe}_{1.875}$, $\text{SmSe}_{1.85}$, $\text{SmSe}_{1.80}$, $\text{SmSe}_{1.75}$ и $\text{SmSe}_{1.67}$ (рис. 10), среди которых большинство имеют неравновесную примесную природу, согласно топологии диа-

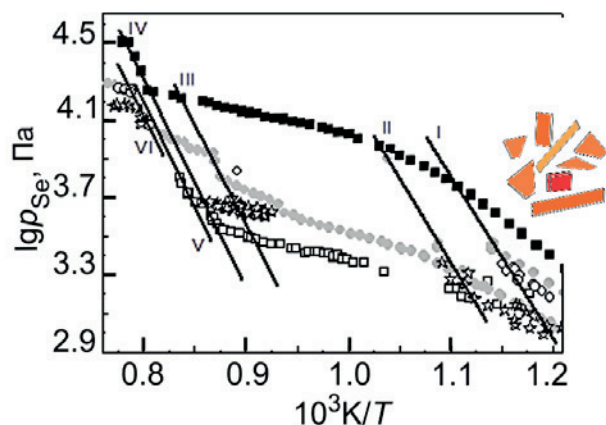


Рис. 10. Экспериментальная p_{Se} - T - x диаграмма системы $\text{SmSe}_{1.9}$ - $\text{SmSe}_{1.5}$ с гетерофазными кристаллами: моновариантные линии I–VI, промежуточные линейные фазы $\text{SmSe}_{1.875}$, $\text{SmSe}_{1.85}$, $\text{SmSe}_{1.80}$, $\text{SmSe}_{1.75}$, $\text{SmSe}_{1.67}$

граммы, и не вписываются в имеющуюся классификационную общность равновесных фаз Ln-полихалькогенидов. Формирование этих нестехиометрических фаз усложняет неконтролируемый во время синтеза процесс ди- и полимеризации селена в газовой фазе, кинетически затрудняющий процесс упорядочения. Тем не менее, интерес к таким метастабильным фазам остается высоким, потому что решеточная несоответственность катион-анионных слоев связана с образованием волн зарядовой плотности и удачным сочетанием оптических, магнитных и полупроводниковых свойств фаз [38–39]. С этих позиций, проведенное физико-химическое исследование вносит существенный вклад в понимание нестехиометрии полихалькогенидов и их внутренних, структурных твердофазных преобразований, равновесных и неравновесных, которые с нею связаны.

4. Стехиографический метод дифференцирующего растворения (ДР) [4–5]

Эффективность метода ДР, как ключевого физико-химического средства, особенно проявилась при определении нестехиометрии соединений низко дисперсных и аморфных [41, 42], а также тонких пленок с выраженной тенденцией к пространственной неоднородности [43–45]. В ДР эксперименте последовательное растворение фаз происходит в потоке растворителя с постоянно возрастающей концентрацией, и по данным анализа 50–200 порций раствора строятся кинетические кривые растворения элементов и их стехиограммы, из которых

определяется число фаз, их состав, количество и пространственная однородность каждой из них. С такими возможностями высокая востребованность метода показана в нашей монографии [5] и здесь демонстрируется несколькими примерами. Цветовая однородность твердого раствора $[\text{Na}_2\text{S}]\times\text{Ce}_2\text{S}_3$ обеспечивает функциональную востребованность его как красного пигмента нового поколения. ДР чувствительно на микроуровне определил как фазовую чистоту порошков, полученных твердофазным синтезом, так и равномерность распределения Na_2S в объеме зерен, контролируя концентрационное постоянство отношения Na/Ce зерен (рис. 11). Типичное для твердофазного синтеза явление пересыщения поверхности подвижным компонентом, вызывало разнообразие цветового параметра порошков, и только выход на фазово-химически однородный продукт в виде одного пика совпадающих по форме кривых растворения $\text{Na}-\text{Ce}-\text{S}$ элементов стал гарантом качества пигментов с заданной цветовой однородностью [42]. Для пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ толщиной 0.05–1.0 мкм принципиально важными стали данные, полученные ДР методом относительно природы и количеств примесных фаз, составляющих ≤ 1 мас. %, и особенно их распределения в пленке, а также определение условий напыления, ведущих к беспримесному состоянию пленок. Они обеспечили выход на монокристаллические, направленно ориентированные пленки с рекордными в то время сверхпроводящими характеристиками температуры перехода и плотности тока [5, 43]. Исполняя роль микрофазового анализа пленок системы $\text{ZnS}-\text{EuS}$ толщиной 300 нм, ДР методом

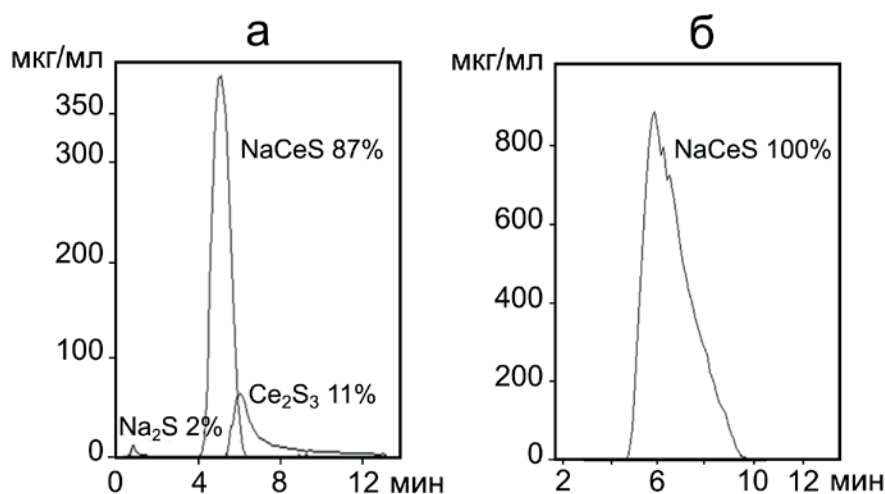


Рис. 11. Фазовый и химический состав образцов гетерогенного (а) и гомогенного (б) твердого раствора $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ce}_2\text{S}_3$ по данным метода дифференцирующего растворения

была определена совсем узкая область гомогенности твердого раствора $Zn_{0.998}Eu_{0.002}S$, которая была на порядок ниже таковой, определяемой другими методами. Этот факт стал принципиальным, поскольку появление EuS в виде примесной фазы значительно меняло искомые полупроводниковые свойства пленок [44]. Использование тонких пленок MgO в качестве эффективного эмиттера обусловлено его поверхностной кислородной нестехиометрией, ожидаемой на уровне в 10^{-4} ат. % и реализующейся при равновесном парциальном давлении кислорода $p_{O_2} = 10^{-9} - 10^{-8}$ торр. Метод ДР был эффективен здесь как в определении такой нестехиометрии, так и в нахождении условий ее обеспечивающих. Было установлено, что обладающие высокой эмиссией 110 нм пленки MgO обладали еще и высокой химической активностью, обусловленной образованием поверхностного слоя дефектного по кислороду. Это свойство проявляется растворением оксида в горячей воде. Количественные данные процесса растворения пленки, как и путь создания равновесного для такого состояния парциального давления кислорода в среде осаждения, показаны на рис. 12. Видно, что равновесное давление возникает локально в тонком приповерхностном стационарном газовом слое за счет сильного разбавления среды объемным выделением газообразных продуктов разложения используемого металлоорганического прекурсора. Гетерогенное равновесие $MgO - O_2$ устанавливается согласно решеточной реакции $2O_O^x \rightarrow O_{2пар} + V\ddot{o} + 2e$, и она альтернативна традиционному процессу дефектообразования: $Mg_{пар} \rightarrow Mg_{Mg}^x + V\ddot{o} + 2e$. Новый путь управления

составом дефектной по кислороду фазы оксида, не требующий вакуума или радиации, генерирующей поверхностные вакансии, достаточно прост и востребован в проточных МOCVD процессах осаждения пленок [45].

В поиске новых материалов и новых структур для эмиссионных покрытий, внимание было отдано смешанным попарно оксидам MgO с ZrO_2 , RuO_2 или CeO_2 , получаемых в виде пленок МOCVD методом. Однако природа измеряемого эмиссионного сигнала, как и механизм эмиссии, оставались невыясненными в силу аморфности смешанных пленок. Вне возможности дифракционной характеристики, ДР метод обеспечил детальную диагностику фазового и химического состояния пленок смеси MgO и ZrO_2 (рис. 13). ДР показал, что высокая химическая активность обеих фаз, разная для MgO и RuO_2 , обусловлена кислородной нестехиометрией их поверхностей, наведенной условиями осаждения пленок. Активное состояние обеспечило оксидам возможность взаимодействия друг с другом, и образование, хотя и в малом количестве, смешанных фаз на базе того и другого оксида можно видеть на рис. 13. Однако не эти образования, а основа пленки - фаза нестехиометрического MgO , определяет функциональные свойства. Это примеры, когда ДР метод, являясь единственным, количественно определяющим как фазовое, так и химическое состояние каждой из оксидных форм, содержащихся в смешанных гетерофазных пленках, поставляет глубинное понимание химизма и строения пленок и их связь с функциональными свойствами.

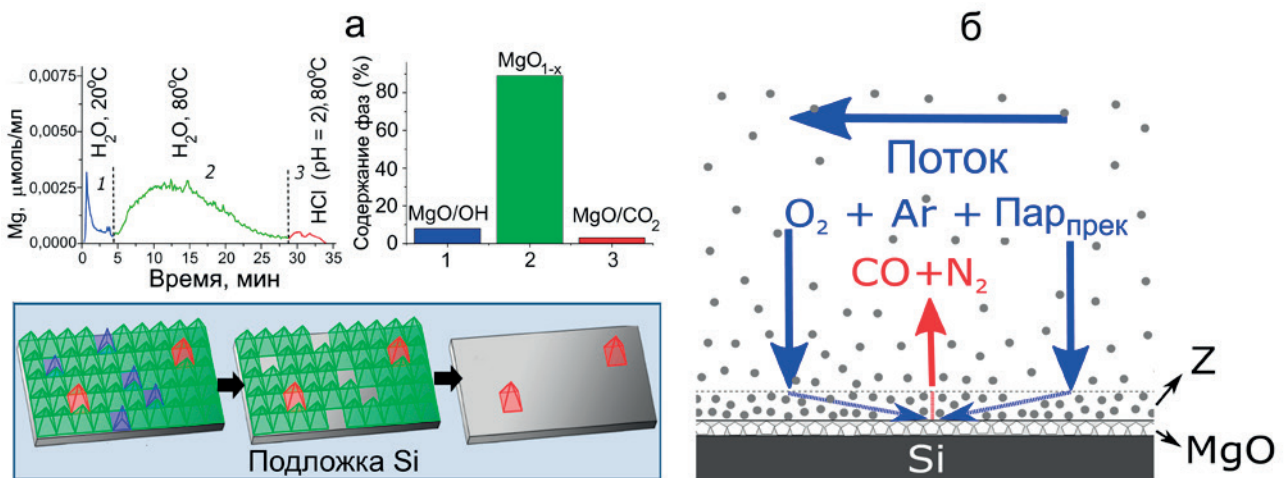


Рис. 12. (а) Кинетические кривые растворения и фазовый состав пленки MgO ; (б) формирование газ-приповерхностного стационарного слоя Z с $p_{O_2} = 10^{-9}$ торр

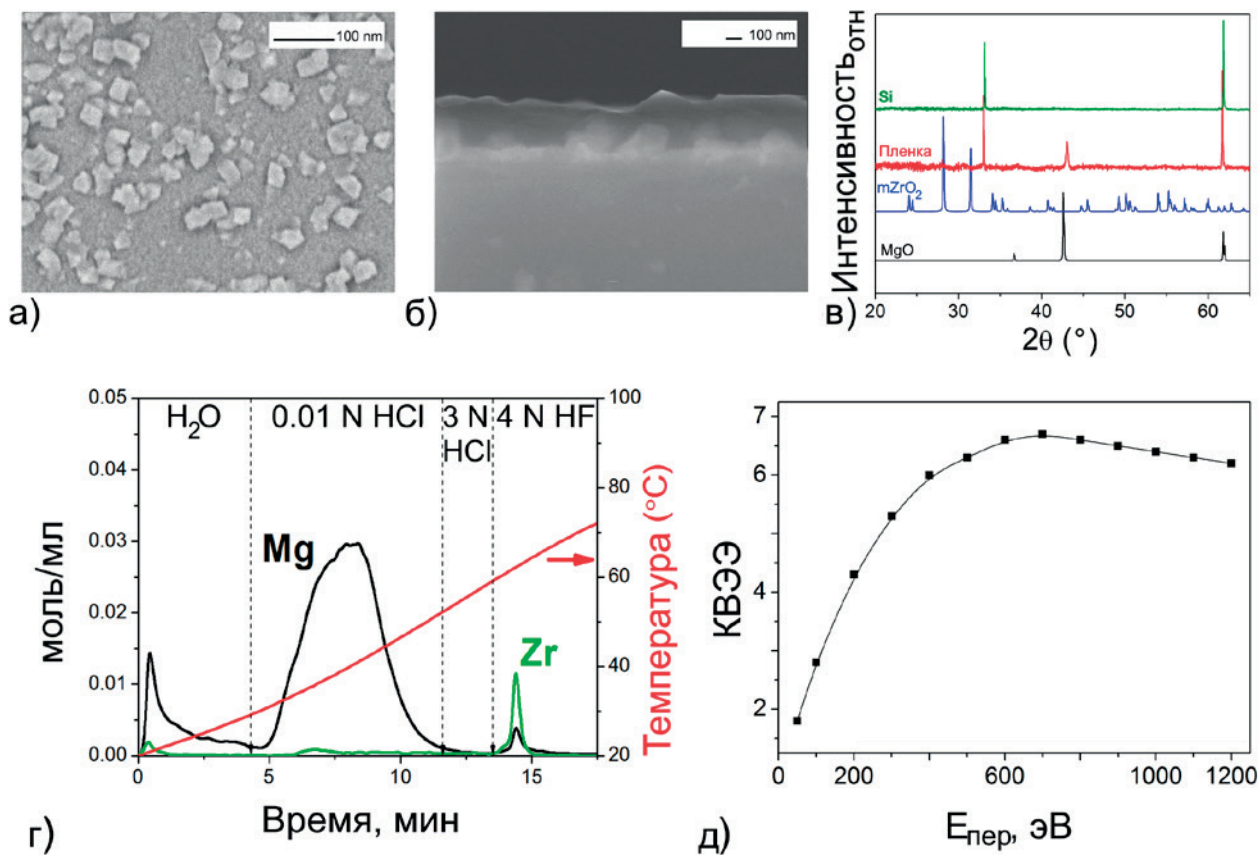


Рис. 13. Детальная характеристика пленки состава $MgO/ZrO_2 = 11/1$: (а, б) – сканирующая электронная микроскопия, (в) – рентгеновская дифракция, (г) – дифференцирующее растворение, (д) – коэффициент вторичной эмиссии

5. Заключение

В обзоре обобщены исследования по химии перспективных материалов, соединения которых плавятся в области температур 1300–2700 К, но сублимируют инконгруэнтно. Это LnS , Ln_3S_4 , Ln_2S_3 , $Yb(Ln)_{14}$, $MnSb_{11}$, $ZrGeO_4$, Zr_3GeO_8 , $ZnMo(W)O_4$, $LnS(Se)_2$, $LnS(Se)_{1.85}$ (Ln – редкоземельный элемент). В силу специфики синтезов этих соединений, твердофазной и гетерофазной природы, ценная информация о динамике их превращений получена с использованием оригинальных физико-химических методов диагностики, высокоскоростного термического, тензиметрического статического и стехиографического дифференцирующего растворения. Комбинируя диагностические методы, по-разному для разных соединений, были надежно определены как термодинамические и термохимические свойства соединений, так и характер высокотемпературных превращений от начального состояния до конечного продукта с заданными свойствами. Демонстрируются надежно определенные T - x и p - T диаграммы для LnS , Ln_2S_3 , $Yb(Ln)_{14}$, $MnSb_{11}$, показана

их высокая значимость в определении широких и очень узких (до 10^{-4} ат. %) областей гомогенности фаз. Новое знание получено о решеточной подвижности летучих компонентов фаз $ZrGeO_4$, Zr_3GeO_8 , $ZnMo(W)O_4$ и о строении разупорядоченных дефектных структур нестехиометрических фаз полихалькогенидов. Представление обзора имело цель показать материаловедам перспективно значимые методы и подходы изучения физико-химических систем разной природы и сложности.

Заявленный вклад автора

Васильева И. Г. – развитие методологии, концепция и проведение исследований, написание и редактирование статьи, итоговые выводы.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Гибнер Я. И., Васильева И. Г. *Устройство для определения температурных фазовых превращений*. Патент СССР: № 1806358. Опубл. 9.10.1992
2. Gibner Ya. I., Vasilyeva I. G. Rapid heating in high-temperature thermomicroscopic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1998;53: 151–160. <https://doi.org/10.1023/a:1010115620439>
3. Гибнер Я. И., Васильева И. Г. Модифицированная тензиметрическая установка для определения давления пара. *Заводская лаборатория*. 1990;56(7): 45–47.
4. Малахов В. В., Васильева И. Г. Стехиография и химические методы анализа много-элементных многофазовых веществ и материалов. *Успехи химии*. 2008;77: 370–392. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9951275>
5. Малахов В. В., Васильева И. Г. *Стехиография: эволюция твердофазных реакций. Новые принципы исследования, приготовления и характеристики функциональных материалов*. Новосибирск: СО РАН; 2023. 251 с.
6. Vasilyeva I. G., Nikolaev R. E. Non-stoichiometry and point native defects in non-oxide nonlinear optical large single crystals: advantages and problems. *CrEngComm*. 2019;21: 5890–5897. <https://doi.org/10.1039/c9ce01148j>
7. Vasilyeva I. G., Nikolaev R. E. High-temperature solid-vapor and liquid-vapor transitions in binary and ternary chalcogenides La_2S_3 , MoS_2 , Mo_2S_3 and LiInSe_2 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;452: 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.175>
8. Николаев Р. Е., Васильева И. Г. Определение давления пара твердого и жидкого La_2S_3 методом точки кипения. *Неорганические материалы*. 2008;44(12): 1510–1515. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=juyhz>
9. Горбунова Л. Г., Гибнер Я. И., Васильева И. Г. Фазовая диаграмма системы Nd - S в области 50–50 ат. % S. *Журнал неорганической химии*. 1983;29: 222–225.
10. Bien T. N., Hirai S., Vasilyeva I., Nikolaev R., Sekine C., Atsunori . Study of non-stoichiometric GdS_x ($0.68 \leq x \leq 1.2$) processed by reaction sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;831: 15469. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154691>
11. Bien T. N., Hirai S., Vasilyeva I., ... Kawamura Y. Composition and microstructure of holmium monosulfide compacts processed by reaction sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;859: 157872. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157872>
12. Abdusalyamova M., Vasilyeva I. The phase equilibrium and intermediate phases in the Eu – Sb system. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011;184: 2751–2755. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.018>
13. Abdusalyamova M. N., Vasilyeva I. G., Kauzlarich S. The phase equilibrium in Yb-Mn-Sb and Eu-Mn-Sb systems. *SOP Transactions on Physical Chemistry*. 2015;2: 1–9. <https://doi.org/10.15764/pche.2015.01001>
14. Vasilyeva I. G., Nikolaev R. E., Abdusalyamova M., Kauzlarich S. Thermochemistry study and improved thermal stability of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}$ alloyed by Ln^{3+} (La-Lu). *Journal of Materials Chemistry C*. 2016;4: 3342–3348. <https://doi.org/10.1039/c6tc00178e>
15. Vasilyeva I. G., Abdusalyamova M. N., Makhudov F., Eshov B., Kauzlarich S. Thermal air-oxidized coating on $\text{Yb}_{14-x}\text{RE}_x\text{MnSb}_{11}$ ceramics. The role of rare earth dopants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019;136: 541–549. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7659-z>
16. Utkin A., Baklanova N., Vasilyeva I. High temperature behavior of zirconium germinates. *Journal of Solid State Chemistry*. 2013;201: 256–261. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.03.010>
17. Vasilyeva I. G., Nikolaev R. E., Nasonov S. G., Kurchev A. V., Shlegel V. N. Peculiarities of the crystallization process and growth of pure nonstoichiometric ZnMoO_4 single crystals and those doped with WO_3 . *CrystEngComm*. 2019;21: 5890–5897. <https://doi.org/10.1039/c9ce01148j>
18. Flahaut J., Guittard M., Patrie M. Polysulfides of rare earth metals. *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1959;10-12: 1917–1920.
19. Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. *Халкогениды редкоземельных элементов*. М.: Наука. 1975, 258 с.
20. Логинова Е. М., Гризик А. А., Пономарев Н. М., Елисеев А. А. P-T-х диаграмма состояния системы La-S в области составов La_2S_3 - LaS_2 . *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1975;11: 749–751.
21. Елисеев А. А., Гризик А. А. *Редкоземельные полупроводники*. Ленинград: Наука; 1977. с. 146–177.
22. Горбунова Л. Г., Васильева И. Г. Ступенчатая диссоциация дисульфида неодима. *Известия СО АН СССР. Серия химических наук*. 1986;5: 77–81.
23. Vasilyeva I. G., Belyaeva E. I. Thermodynamic study of the SmS_2 - $\text{SmS}_{1.5}$ system. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;142: 261–265. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7802>
24. Vasilyeva I. G., Belaya S. V. Sulfur nonstoichiometry of PrS_2 : a series of new sulfur-deficient phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;146: 211–216. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8335>
25. Tamazyan R., Arnold H., Molchanov V., Kusmicheva G., Vasilyeva I. The crystal structure and twinning of rare disulfide PrS_2 . *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2000;215: 272–277. <https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.5.272>
26. Tamazyan R., Arnold H., Molchanov V., Kusmicheva G., Vasilyeva I. The crystal structure and twinning of $\text{SmS}_{1.9}$. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2000;215: 346–351. <https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.6.346>
27. Vasilyeva I. G. Polysulfides. In: *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. K. Gschneider, I. Eyring (eds.). 2001;32: 567–609. [https://doi.org/10.1016/s0168-1273\(01\)32008-1](https://doi.org/10.1016/s0168-1273(01)32008-1)
28. Подберезская Н., Магарилл С., Первухина Н., Васильева И., Борисов С. Кристаллохимические аспекты общности структур полихалькогенидов РЗЭ LnX_{2-x} ($x = 0-0.25$). *Журнал структурной химии*. 1996;37: 1137–1166.
29. Подберезская Н., Магарилл С., Первухина Н., Васильева И., Борисов С. Кристаллохимические аспекты общности структур полихалькогенидов РЗМ. *Журнал структурной химии*. 2001;42: 783–817.
30. Vasilyeva I., Shilkina T., Podberezskaya N., Naumov D. Tensimetric and structural study of dysprosium polysulfides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1999;44(2): 153–156. Available at: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13328511>

31. Vasilyeva I., Podberezskaia N., Naumov D., Pervukhina N., Ikorskii V., Borisov S. Growth and structure of lanthanum polysulfide crystals. *Journal of Structural Chemistry*. 2003;44: 154–162. <https://doi.org/10.1023/a:1024949418041>
32. Vasilyeva I. G., Nikolaev R. E. The La_2S_3 - LaS_2 system: thermodynamic and kinetic study. *Journal of Solid State Chemistry*. 2010;183: 1747–1751. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.05.026>
33. Vasilyeva I. G. Phase equilibrium and p - T - X -diagrams of the systems Ln_2S_3 - LnS_2 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm-Er}$). *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2006;80: 2068–2073. <https://doi.org/10.1134/s003602440611029x>
34. Подберезская Н., Наумов Д., Васильева И., Первухина Н., Магарилл С., Борисов С. Структура нового полисульфида $\text{DyS}_{1.85}$ (Dy_6S_{11}). *Журнал структурной химии*. 1998;39: 872–884.
35. Graf Ch., Vasilyeva I., Doert Th. Six new rare earth polysulfide compounds with ZrS_5 superstructure: $\text{LnS}_{1.85(2)}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Gd-Er}$). Technische Universitat Dresden: Gemeinsame Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft fur Kristallographie und der Deutschen fur Kristallzuchtung, Universitat Bremen, 5–9 Marz, 2007.
36. Doert Th., Graf Ch., Vasilyeva I., Schnelle W. Structural frustration and occupational disorder: the rare earth metal polysulfides $\text{Tb}_8\text{S}_{14.8}$, $\text{Dy}_8\text{S}_{14.8}$, $\text{Ho}_8\text{S}_{14.8}$, $\text{Y}_8\text{S}_{14.8}$. *Inorganic Chemistry*. 2012;51: 282–289. <https://doi.org/10.1021/ic201639f>
37. Zelenina L., Chusova T., Vasilyeva I. Thermodynamic investigation of the phase formation processes in the systems LnSe_2 - $\text{LnSe}_{1.5}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$). *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2013;57: 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.005>
38. Doert Th., Graf Ch., Schmidt P., Vasilyeva I., Simon P., Carrillo-Cabrera W. The PrSe_2 - $\text{PrSe}_{1.5}$ system: studies of the phase relationships and the modulated crystal structure of $\text{PrSe}_{1.85}$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2007;180: 496–509. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.10.030>
39. Chusova T. P., Zelenina L. N., Vasilyeva I. G., Graf Ch., Doert Th. Thermodynamic study of the system PrSe_2 - $\text{PrSe}_{1.5}$ and $\text{GdSe}_{1.875}$ - $\text{GdSe}_{1.50}$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;452: 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.162>
40. Zelenina L. N., Chusova T. P., Vasilyeva I. G. Thermodynamic properties of Sm- and Gd-polyselenides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2015;90: 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.06.031>
41. Vasilyeva I. G., Logvinenko V. A. Contribution of chemical methods in the study of nanostructures of ultrafine and amorphous materials. *Solid State Phenomena*. 2016;257: 237–240. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.257.237>
42. Vasilyeva I., Ayupov B., Vlasov A., Malakhov V., Macaudiere P., Maestro P. Color and chemical heterogeneities of γ - $[\text{Na}]\text{-Ce}_2\text{S}_3$ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 1998;268: 72–77. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(97\)00580-x](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(97)00580-x)
43. Vasilyeva I. G., Malakhov V. V., Vlasov A. A., Predtechensky M. R. New method of microphase and chemical analysis as applied to the YBaCuO thin films. *Thin Films*. 1997;292: 85–90. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(96\)08945-6](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(96)08945-6)
44. Vasilyeva I., Ivanova E., Vlasov A., Malakhov V. Phase composition of mixed ZnS-EuS thin films grown by metal organic chemical vapor deposition. *Materials Research Bulletin*. 2003;38: 409–415. [https://doi.org/10.1016/s0025-5408\(02\)01070-x](https://doi.org/10.1016/s0025-5408(02)01070-x)
45. Vasilyeva I. G., Vikulova E. S., Pochtar A. A., Morozova N. B., Igumenov I. K. Invisible surface oxygen vacancies in a thin MgO film: impacts on the chemical activity and secondary electron emission. *Inorganic Chemistry*. 2020;59: 17999–18009. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02351>
46. Vasilyeva I. G., Vikulova E. S., Pochtar A. A., Morozova N. B. Mixed films based on MgO for secondary electron emission application general trends and MOCVD Prospects. *Coating*. 2021;11: 176–194. <https://doi.org/10.3390/coatings11020176>

Информация об авторе

Васильева Инга Григорьевна, д. х. н., вед. н. с. Института неорганической химии СО РАН им. А. В. Николаева (Новосибирск, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-4045-9820>
kamars@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.06.2024; одобрена после рецензирования 01.07.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.