

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.015.3/.5:546.082/.083:[546.682+546.23]

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3667>

## Высокотемпературная спектrophотометрия паров хлоридов индия как метод исследования системы In – Se

Н. Ю. Брежнев, А. В. Косяков, А. В. Стейч, А. Ю. Завражнов✉

Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

### Аннотация

Целями настоящей работы являются: (а) – поиск метода исследования системы In – Se с учетом описанных в тексте проблем и затруднений, (б) – выбор способа инструментальной реализации этого метода и (в) – получение экспериментальных доказательств перспективности *выбранного метода, а также способа его реализации*.

Выбор системы In – Se связан высокой материаловедческой перспективностью селенидов индия – слоистых структур и полупроводниковых фаз со стехиометрическими вакансиями; а также с использованием бинарных прекурсоров в синтезе гетероструктур на основе CIS-соединений.

Исследована возможность применения метода вспомогательного компонента с использованием равновесия с участием пара хлоридов индия, вводимого в контакт с конденсированными фазами системы In – Se. Равновесие изучали при помощи высокотемпературной спектrophотометрии паровой фазы. Эксперимент был проведен в два этапа. На первом из них определяли абсорбционные характеристики пара  $\text{InCl}_3$ . На втором – исследовали гетерогенное равновесие ненасыщенного пара хлоридов индия с некоторыми фазами системы In – Se. В ходе работы были определены коэффициенты молярной экстинкции пара  $\text{InCl}_3$  и построены температурные зависимости величины  $K_p^\#$ .

Выявлено, что фазовый состав сплавов сильно влияет на положение соответствующих линий на  $K_p^\# - T$ -диаграмме, что доказывает возможность использования предложенного метода вспомогательного компонента в его конкретном инструментальном (спектrophотометрическом) воплощении для изучения системы In – Se. Также показаны дополнительные возможности данного метода для построения  $T$ - $x$ -диаграмм бинарных систем в таких высокотемпературных областях, в которых бинарная твердая фаза находится в равновесии с расплавом. Этот вариант использования метода связан с растворимостью пара вспомогательного компонента (хлора в форме хлоридов индия) в расплавах бинарных фаз (селенидов индия).

**Ключевые слова:** высокотемпературная спектrophотометрия, система In – Se, фазовая диаграмма, гетерогенные равновесия, хлориды индия

**Для цитирования:** Брежнев Н. Ю., Косяков А. В., Стейч А. В., Завражнов А. Ю. Высокотемпературная спектrophотометрия паров хлоридов индия как метод исследования системы In – Se. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 482–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3667>

**For citation:** Brezhnev N. Yu., Kosyakov A. V., Steich A. V., Zavrzhnov A. Yu. High-temperature spectrophotometry of indium chloride vapours as a method of study of the In – Se system. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 482–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3667>

✉ Завражнов Александр Юрьевич, e-mail: [alzavr08@rambler.ru](mailto:alzavr08@rambler.ru)  
© Брежнев Н. Ю., Косяков А. В., Стейч А. В., Завражнов А. Ю., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

### 1. Введение

Наибольшие затруднения в исследованиях фазовых диаграмм вызывают системы, в которых легко возникают, но сложно устраняются неравновесные и (или) метастабильные состояния. Одним из примеров такого рода являются системы A(III) – B(VI). Так, при исследовании системы In – S с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) метастабильные состояния (и соответствующая им метастабильная T-x-диаграмма) наблюдались при скоростях нагревания свыше ~10 К/мин. Устранение неравновесных состояний в этой же системе требовало тщательного диспергирования и длительного отжига образцов. Для родственной халькогенидной системы In – Se, которая находится в фокусе настоящей работы, эта же проблема оказывается еще более серьезной. Последнее подтверждается, в том числе, и результатами наших предварительных ДТА-экспериментов. Об этой же проблеме косвенно свидетельствуют неполнота и противоречивость данных по этой системе. Так, несомненным является существование твердых фаз  $In_4Se_3$ ,  $InSe$ ,  $In_6Se_7$ ,  $In_{2.66}Se_4$  (или  $\beta-In_2Se_3$ ) и различных полиморфных форм  $In_2Se_3$  практически стехиометрического состава [1 – 7]. В нескольких современных исследованиях обосновывается существование на фазовой диаграмме еще двух селенидов:  $In_9Se_{11}$  и  $In_5Se_7$  [3 – 6] (рис. 1). Вместе с тем, нам не удалось найти никаких данных об отнесении этих фаз конкрет-

ным структурам (в [5, p. 459] лишь упоминается о фазе  $In_5Se_7$  как о кубической, но без какой-либо аргументации и детализации). В расчетной работе 2020 г [7] T-x-диаграмма системы In – Se дается без этих двух фаз. Еще более запутанной видится ситуация с протяженностями областей гомогенности и, в частности, с пределами температурной стабильности селенидов индия [5, 6].

Принимая во внимание легкость возникновения неравновесных и метастабильных состояний, такие рассогласования литературных данных являются ожидаемыми. Целесообразным же для данной системы видится такой подход, при котором изучение фазовых равновесий должно предваряться разработкой адекватных методов и методик. Целями настоящей работы являются: (а) – поиск метода исследования системы In – Se с учетом описанных выше проблем и затруднений, (б) – выбор способа инструментальной реализации этого метода и (в) – получение экспериментальных доказательств перспективности выбранного метода, а также способа его реализации. При этом понималось, что цели могут считаться достигнутыми только при получении доказательств воспроизводимости и внутренней согласованности результатов.

Выбор системы In – Se не является случайным, что связано с ожидаемой высокой материаловедческой перспективностью:

- слоистых фаз ( $InSe$  и некоторые модификации  $In_2Se_3$ ) как 2D-материалов;

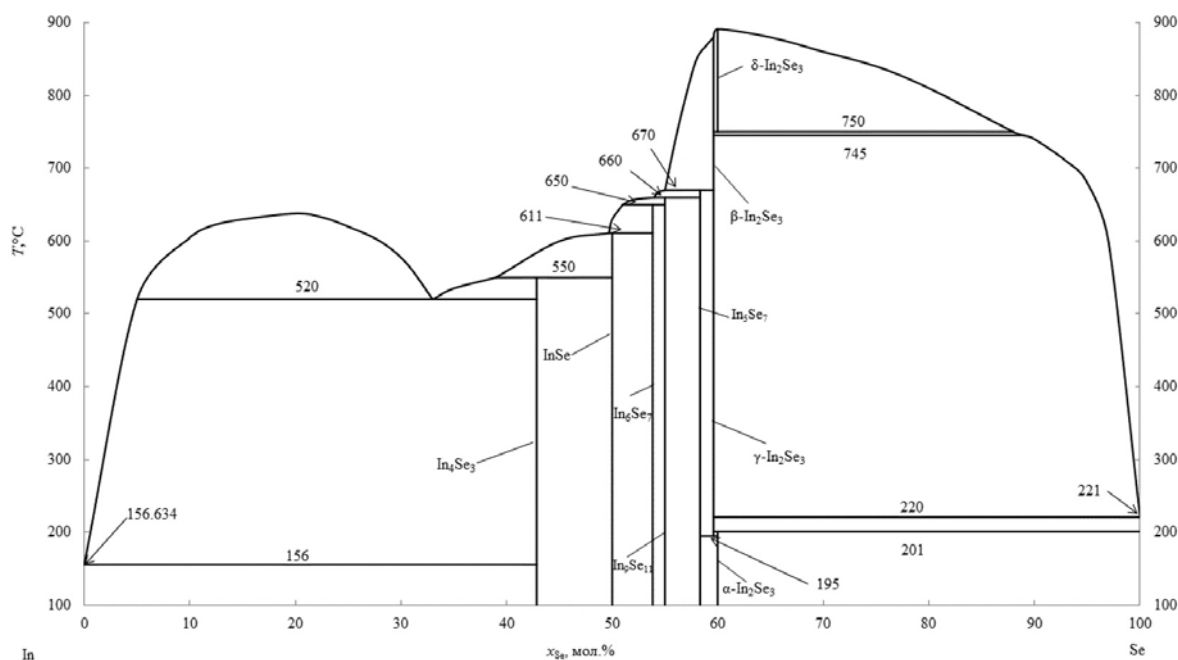


Рис. 1. T-x-диаграмма системы In – Se согласно обзорной работе [1]

- полупроводниковых соединений с т. н. стехиометрическими вакансиями;
- бинарных прекурсоров в синтезе гетероструктур на основе CIS-соединений.

### 1.1. Используемый метод

**Метод вспомогательного компонента и выбор этого компонента.** Для систем, в которых сложно устранить неравновесные состояния, может быть применен *метод вспомогательного компонента* [8, 9], суть которого состоит в том, чтобы обойти трудно достигаемое равновесие с участием компонентов исходной системы (здесь – In – Se) и заменить его равновесием с участием дополнительно вводимого в систему компонента. В качестве такого компонента был выбран хлор в форме хлоридов индия.

В закрытой изотермической системе можно организовать такой эксперимент, в котором хлориды индия в состоянии ненасыщенного пара вступали бы во взаимодействие с исследуемыми селенидами индия. На основании данных [9, 10] полагали и далее подтверждали, что в результате такого взаимодействия устанавливается гетерогенное равновесие



$$K_p^\# = \frac{(p_{\text{InCl}})^3}{p_{\text{InCl}_3}} \quad (2)$$

В (1) символ «''» обозначает конденсированное состояние вещества, а «'» – пар; так, In'' отвечает индию, находящемуся в составе конденсированных фаз системы In – Se. Селен (Se''), химически связанный индием, должен быть инертен по отношению к пару хлоридов индия. Такая инертность ожидалась с учетом того, что пары хлоридов селена сильно диссоциируют при высоких температурах [11] и не отмечались нами на спектрах, а тройные фазы в системе In – Se – Cl образуются лишь в окислительной среде (взаимодействие  $\text{In}_2\text{Se}_3 + \text{InCl}_3$  при избытке селена [12]).

Обмен вещества между различными конденсированными фазами системы In – Se может достигаться за счет прохождения реакции (1) преимущественно в прямом или в обратном направлении. В результате химического переноса вещества достигается состояние равновесия. Это позволяет получать внутренне равновесный образец исследуемой бинарной системы (здесь – In – Se), а корректное определение температурных зависимостей величин  $K_p^\#$  для серии различных составов в состоянии равновесия дает возможность извлекать информацию о фазовой ди-

аграмме этой системы. Величина  $K_p^\#$  связывает парциальные давления паров в равновесии (1) согласно выражению (2), т. е., аналогично «классической» константе равновесия  $K_p$ . Однако в отличие от последней, «псевдоконстанта»  $K_p^\#$  зависит не только от температуры ( $T$ ), но и состава ( $x$ ) равновесной с паром конденсированной фазы. (Также  $K_p^\#$  зависит – но обычно ничтожно мало – от давления  $P$ .) Подробно термодинамический смысл величины  $K_p^\#$  и ее связь с химическим потенциалом индия, участвующего в реакции (1), проанализированы в [8, 10, 13]. В этих же работах указывается, что  $K_p^\#$ - $T$ -диаграммы по виду очень похожи на классические  $P$ - $T$ -диаграммы, получаемые без введения вспомогательного компонента. Анализ  $K_p^\#$ - $T$ -диаграмм, в частности, может помочь выявить фазовые соотношения в исследуемой бинарной системе.

Эксперименты планировали при температурах 400 – 700 °С для составов, не выходящих за пределы содержания селена свыше 60 мол.%. В этих условиях выбранный метод оказывается удобен еще и по той причине, что давление «собственных» паров ( $\text{In}_2\text{Se}$ ,  $\text{Se}_2$ ) над селенидами индия мало ( $P < 1$  Па) [5] и не мешает регистрации парциальных давлений молекулярных форм, образованных вспомогательным компонентом. Выбор хлора в качестве последнего обусловлен:

а) – низкой – по косвенным данным [14] – растворимостью хлора в селенидах индия, что делает маловероятным значимое искажение информации о фазовой диаграмме за счет растворения в бинарной фазе посторонней примеси (атомов хлора);

б) – возможностью получения паров хлоридов индия с концентрацией, подходящей для корректного спектроскопического измерения [15, 16];

в) – разными соотношениями компонентов в молекулах присутствующих в паре хлоридов индия ( $\text{In}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Cl}_4$ , и  $\text{InCl}$  [15, 17]). Различия в этих соотношениях – иначе, в степенях окисления индия, – делают возможными реакцию (1) и аналогичные ей независимые реакции;

г) – ожиданием – по аналогии с системами Ga – Se – Cl и In – S – Cl – такого селективного взаимодействия паров хлоридов индия с конденсированными селенидами, при котором в обратимой реакции участвовал бы только индий [10, 13].

Поскольку центральное место в работе занимает определение величины  $K_p^\#$  при разных

температурах и составах системы In – Se, то для инструментальной реализации метода вспомогательного компонента нами была выбрана высокотемпературная спектроскопия. Последняя позволила получить абсорбционные UV-спектры паров хлоридов индия, находящихся в равновесии с конденсированным образцом системы In – Se заданного состава. При обработке этих спектров находили значения концентраций и парциальных давлений паров InCl и InCl<sub>3</sub> и, далее, при подстановке в выражение (2), рассчитывали величины  $K_p^\#$ .

## 2. Экспериментальная часть

С учетом изложенного, считали, что необходимая для достижения цели *основная задача* работы должна состоять в определении температурных зависимостей величины  $K_p^\#$  для различных составов селенидов индия, находящихся в равновесии с ненасыщенным паром хлоридов индия (см. формулу 1). Эту задачу решали в два этапа. На **первом этапе** определяли коэффициенты молярной экстинкции трихлорида индия  $\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$  где  $\lambda$  – длина волны для характерной полосы поглощения. Для монохлорида индия аналогичные величины  $\epsilon_\lambda(\text{InCl})$  уже были определены для нескольких характеристических пиков в предыдущей работе [16]. Далее переходили ко **второму этапу** – исследованию равновесия селенидов индия с парами хлоридов индия. В этой части работы при различных температурах получали абсорбционные спектры равновесного пара хлорида индия. Из этих спектров – с учетом величин коэффициентов молярных экстинкций – рассчитывали величины парциальных давлений паров  $p_{\text{InCl}_3}$  и  $p_{\text{InCl}}$  и, далее,  $K_p^\#$ . Наконец, анализировали температурные зависимости величин  $K_p^\#$ , полученные для сплавов In – Se различного состава.

### 2.1. Этап 1. Спектрофотометрическое исследование паров InCl<sub>3</sub>

В этом исследовании нами использовалась методика, близкая той, что описана в наших предыдущих работах [16, 18]. Трихлорид индия синтезировали из простых веществ [15]. Исследуемое равновесие реализовывали в герметичной оптической кварцевой кювете (~25×10×10 мм<sup>3</sup>) с оптическим путем внутри кюветы 10.0 мм. В кювету вводили очень небольшие количества трихлорида индия из расчета, чтобы при температурах свыше 400–450 °C твердый InCl<sub>3</sub> полностью сублимировал с образованием ненасыщенного пара. В одном из двух экспериментов в систему также вводили небольшое количество

газообразного хлора для подавления термической диссоциации InCl<sub>3</sub>. Методики синтеза и внесения в кювету малых количеств трихлорида индия и хлора описаны в [15].

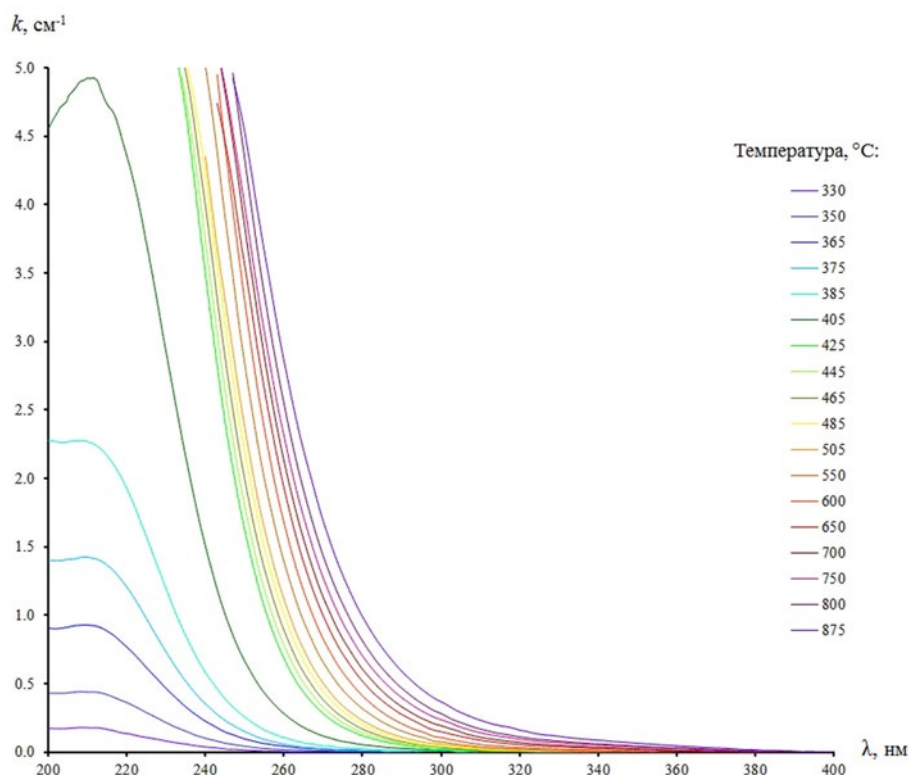
Отпаянную кювету размещали в печи резистивного нагрева. Печь имела небольшие отверстия (окна) для сквозного прохождения света. Спектры поглощения получали в диапазоне 200–400 нм при помощи установки на основе монохроматора МДР-41. Печь с размещаемой в ней кюветой была вмонтирована в эту установку [16, 18]. Типичные спектры, полученные в эксперименте с избытком хлора, представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, в указанной спектральной области наблюдается единственная широкая полоса поглощения с максимальной абсорбцией при 210–215 нм.

Эту полосу также наблюдали в работе [15], где ее связывали с трихлоридом индия. Из рис. 2 также видно, что характеристическое светопоглощение возрастает при увеличении температуры ( $t$ ): резко – при  $t \leq 425$  °C и плавно – при более высоких температурах. Такое изменение температурного хода абсорбции мы связали с переходом «Насыщенный пар ↔ Ненасыщенный пар», поскольку количество InCl<sub>3</sub> в эксперименте и объем кюветы были подобраны так, чтобы такой переход наблюдался в диапазоне температур 400–450 °C.

Похожее изменение данной спектральной полосы с температурой наблюдалось и в аналогичном эксперименте с использованием трихлорида индия, но без добавки хлора. Дополнительно на спектрах появлялись характерные для монохлорида индия InCl серии острых пиков (диапазоны 260 – 290 и 337 – 363 нм). Однако рассчитанное с использованием величин коэффициентов молярных экстинкций содержание InCl в паре не превышало 2 % от содержания InCl<sub>3</sub>. Кроме того, мы не наблюдали в этом эксперименте (как и в других) сколько-нибудь заметной полосы при длине волны около 320 нм, характерной для хлорида индия (II) In<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. С учетом этого, данные эксперимента без добавки хлора также использовали для определения абсорбционных характеристик трихлорида индия, пренебрегая его незначительным разложением в данном эксперименте.

Базовой измеряемой величиной в наших спектрофотометрических экспериментах был коэффициент оптического поглощения ( $k_\lambda(i)$ ). Каждое конкретное значение  $k_\lambda(i)$  находили для определенной длины волны, при которой про-





**Рис. 2.** УФ абсорбционные спектры насыщенных и ненасыщенных (свыше 425 °С) паров  $\text{InCl}_3$  при различных температурах, указанных в легенде рисунка

исходит светопоглощение  $i$ -ого вещества\*. Для расчета величин коэффициентов молярных экстинкций ( $\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$ ) из имеющихся спектров извлекали величины  $\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$  в температурных областях, которые соответствовали насыщенному пару  $\text{InCl}_3$ . Измерения проводили для длин волн 240, 245 и 250 нм. Эти значения соответствуют полосе поглощения  $\text{InCl}_3$ , но находятся на ее длинноволновом крае относительно максимума абсорбции. Такой выбор обусловлен тем, что для длин волн до 240 нм используемая установка давала слишком малую интенсивность излучения, и количественное определение абсорбции производилось с большой погрешностью.

\* В этих и других спектроскометрических экспериментах настоящей работы погрешность в измерении интенсивности излучения ( $\Delta I^\circ$ ), проходящего через пустую кювету, не превышала 0.5 % от самой измеряемой величины ( $I^\circ$ ). Расчет по закону накопления ошибок показал, что погрешность в определении коэффициента оптического поглощения минимальна для  $k_\lambda = 1.3 \text{ cm}^{-1}$  и составляет около 1.8 % от измеряемой величины. При увеличении и уменьшении коэффициента оптического поглощения погрешность возрастает. В работе для дальнейших вычислений использовали такие значения  $k_\lambda$ , которые находились в диапазоне от 0.1 до 4.5  $\text{cm}^{-1}$ , для которого погрешность не превышала 10 %. При вычислениях погрешностей других величин ( $C(i)$ ,  $p(i)$ ,  $K_p^\circ$ ), считали, что значимый вклад в случайные ошибки измерений вносит только обсуждаемая величина.

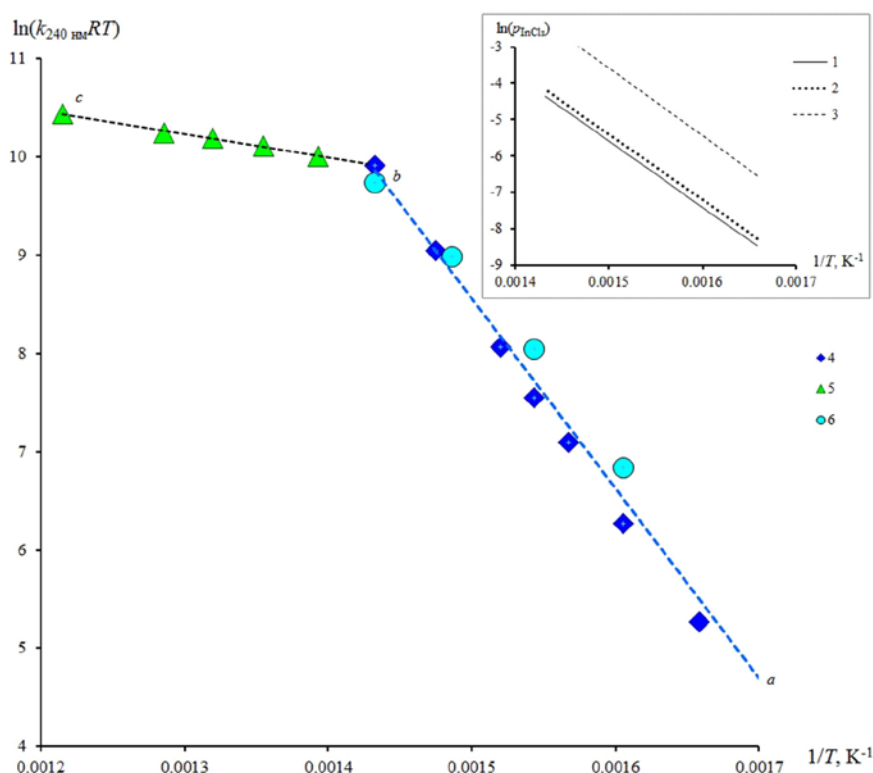
Кроме того, поскольку очень многие вещества обладают огромной экстинкцией именно в коротковолновой части UV-спектра (до ~240 нм). В результате, количественное определение  $\text{InCl}_3$  в этой спектральной области может быть искажено наличием в паре даже следов примесей.

Для получения искомых величин ( $\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$ ) использовали очевидную из законов Бера и идеального газа связь (3) между парциальным давлением паров ( $p(\text{InCl}_3)$ ) и коэффициентом оптического поглощения  $k_\lambda(\text{InCl}_3)$ .

$$k_\lambda(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T = p(\text{InCl}_3) \cdot \epsilon_\lambda(\text{InCl}_3) \cdot \ln(10) \quad (3)$$

В первую очередь это выражение использовали для оценки корректности полученных результатов. Для этого сопоставляли полученную из экспериментальных данных зависимость величины  $\ln(k_\lambda(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T)$  от обратной температуры с аналогичной зависимостью  $\ln(p(\text{InCl}_3))$  от  $T^{-1}$  по данным [19]\*\* (рис. 3).

\*\* По температурной зависимости давления насыщенного пара  $\text{InCl}_3$  над твердым трихлоридом индия имеется значительное рассогласование литературных данных, что выборочно представлено на врезке рис. 3. На наш взгляд, сложность корректного определения этой зависимости связана со сложным составом насыщенного пара, в котором в соизмеримых количествах присутствуют молекулы  $\text{InCl}_3$  и  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ , а также возможной термической диссоциации  $\text{InCl}_3$



**Рис. 3.** Представленные в координатах Аррениуса данные по температурным зависимостям величины  $k_{240\text{ нм}}(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T$  (наш эксперимент) и давления насыщенного пара  $\text{InCl}_3$  (врезка в верхнем правом углу; литературные данные). Обозначения: 1, 2 и 3 – литературные данные работ [19], [20] и [21] соответственно; 4 и 5 – эксперимент с избытком хлора, области насыщенного и ненасыщенного пара соответственно; 6 – эксперимент без избытка хлора, насыщенный пар. Погрешности в определении величины  $\ln(k_\lambda(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T)$  не превышают размеров экспериментальных точек

С учетом уравнения Клапейрона–Клаузиуса для малых интервалов температур и в предположении о несущественной температурной зависимости коэффициента экстинкции, обе зависимости должны быть практически линейными для области насыщенного пара. Кроме того, обе линии должны иметь одинаковый угловой коэффициент, который с точностью до множителя  $R$  соответствует энтальпии сублимации ( $\Delta_s H(T_{\text{ср}})$ ) трихлорида индия. Подчеркнем, что величина  $\Delta_s H(T_{\text{ср}})$ , вычисляемая для средней температуры области исследования (325–425 °С), относится к сублимации твердого трихлорида индия с образованием паров конкретной молекулярной формы:  $\text{InCl}_3$ .

Действительно, зависимость  $\ln(k_\lambda(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T)$  от обратной температуры оказалась близкой к линейной (линия  $|ab|$  рис. 3). Рассчитанная для температурного интервала 325–425 °С величина энтальпии сублимации трихлорида индия

на  $\text{InCl}$  и  $\text{Cl}_2$ . В нашей работе были использованы данные детальной работы [19], которые хорошо коррелируют с результатами [20].

составила  $161 \pm 3.0$  кДж/моль, что в пределах 4–6 % согласуется с результатами [15], [19] и [20] (156, 152 и 151 кДж/моль соответственно). Таким образом, полученные данные являются внутренне согласованными и коррелируют с литературными данными.

Это позволяло считать рассчитанные из выражения (3) величин коэффициентов молярной экстинкции корректными. Для вычислений из (3) выражали  $\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$  и в полученное выражение подставляли экспериментальные величины  $k_\lambda(\text{InCl}_3)$ , температуру  $T$ , а также значения  $p(\text{InCl}_3)$  из литературных данных по насыщенному пару  $\text{InCl}_3$ . Величины  $p(\text{InCl}_3)$  получали для конкретных температур исходя из температурных зависимостей [19]. Полученные усредненные значения  $\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$  представлены в табл. 1.

Таким образом, были получены все необходимые данные для перехода ко второму, завершающему этапу работ. Перед описанием этого этапа укажем лишь, что особенности изменения светопоглощения в **ненасыщенном** паре  $\text{InCl}_3$  прямого отношения к задаче и цели ра-

Таблица 1. Величины коэффициентов молярной экстинкции паров InCl и InCl<sub>3</sub>

Молекулярная форма, для которой производится вычисление	Длины волн, соответствующие вычисляемым значениям $\epsilon_\lambda$ , нм	Коэффициент молярной экстинкции $\epsilon_\lambda$ , см <sup>2</sup> /моль	Источник
InCl <sub>3</sub>		$(6.1 \pm 0.6) \cdot 10^6$	Эта работа
InCl <sub>3</sub>		$(4.1 \pm 0.5) \cdot 10^6$	Эта работа
InCl <sub>3</sub>		$(2.7 \pm 0.4) \cdot 10^6$	Эта работа
InCl	267.0	$1.167 \cdot 10^8$	[16]
InCl	270.4	$3.822 \cdot 10^7$	[16]
InCl	342.4	$5.240 \cdot 10^5$	[16]
	Интервал длин волн $\lambda_1 - \lambda_2$ (нм), соответствующий значениям $\epsilon_{\lambda_1-\lambda_2}$ для расчетов по площади пика	$\epsilon_{\lambda_1-\lambda_2}$ , см <sup>3</sup> /моль	
InCl	337–365	$2.283 \cdot 10^6$	[16]

Примечания к табл. 2. 1 и 2 – расчет парциального давления паров InCl по абсорбции при длинах волн 342.4 и 270.9 нм соответственно; 3 – расчет парциального давления паров InCl<sub>3</sub> по абсорбции при длине волны 240.0 нм, 4 – мольная доля монохлорида индия в паре рассчитана в приближении наличия в паре только двух форм: InCl и InCl<sub>3</sub>.

боты отношения не имеют и анализируются в ПРИЛОЖЕНИИ.

## 2.2. Этап 2. Спектрофотометрическое исследование равновесия паров хлоридов индия с некоторыми конденсированными фазами системы In – Se

В этой части исследования в равновесие с паром хлоридов индия вводили измельченный порошок сплава системы In – Se. В работе было важно показать, что разные по фазовому составу сплавы дают заметно различающиеся количественные характеристики равновесия с паром вспомогательного компонента. Для выявления этих различий использовали два сплава: с содержанием селена 49.9 мол.% Se (далее – сплав-1) и 58.5 мол. % Se. (далее – сплав-2). Первый из них должен был содержать наиболее бедные, а второй – богатые селеном фазы. Однако полиморфные модификации самых богатых селеном фаз, практически отвечающих стехиометрии In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, в данной работе не использовались по той причине, что при температурах планируемых экспериментов (400 – 800 °С) эти вещества могут иметь заметные величины давлений паров собственных компонентов (In<sub>2</sub>Se, Se<sub>x</sub>). В свою очередь, молекулярные формы селена (Se<sub>x</sub>; x = 1, 2, 3, 4...8) и субселенида индия (In<sub>2</sub>Se) проявлялись бы на спектрах и затрудняли их анализ.

Оба сплава синтезировали при взаимодействии стехиометрических количеств простых веществ (In-00, Se-ОСЧ, дважды перегнанный)

в вакуумированных кварцевых ампулах при 900 °С. Расплавы перемешивали при периодическом встряхивании ампул в течение двух часов, после чего переходили к охлаждению до 600 °С и, далее, при этой температуре образцы выдерживали в течение суток. Отжиг заканчивали закаливанием ампул в ледяной воде. Кварцевые сосуды вскрывали и из них извлекали слитки массой 2–3 г.

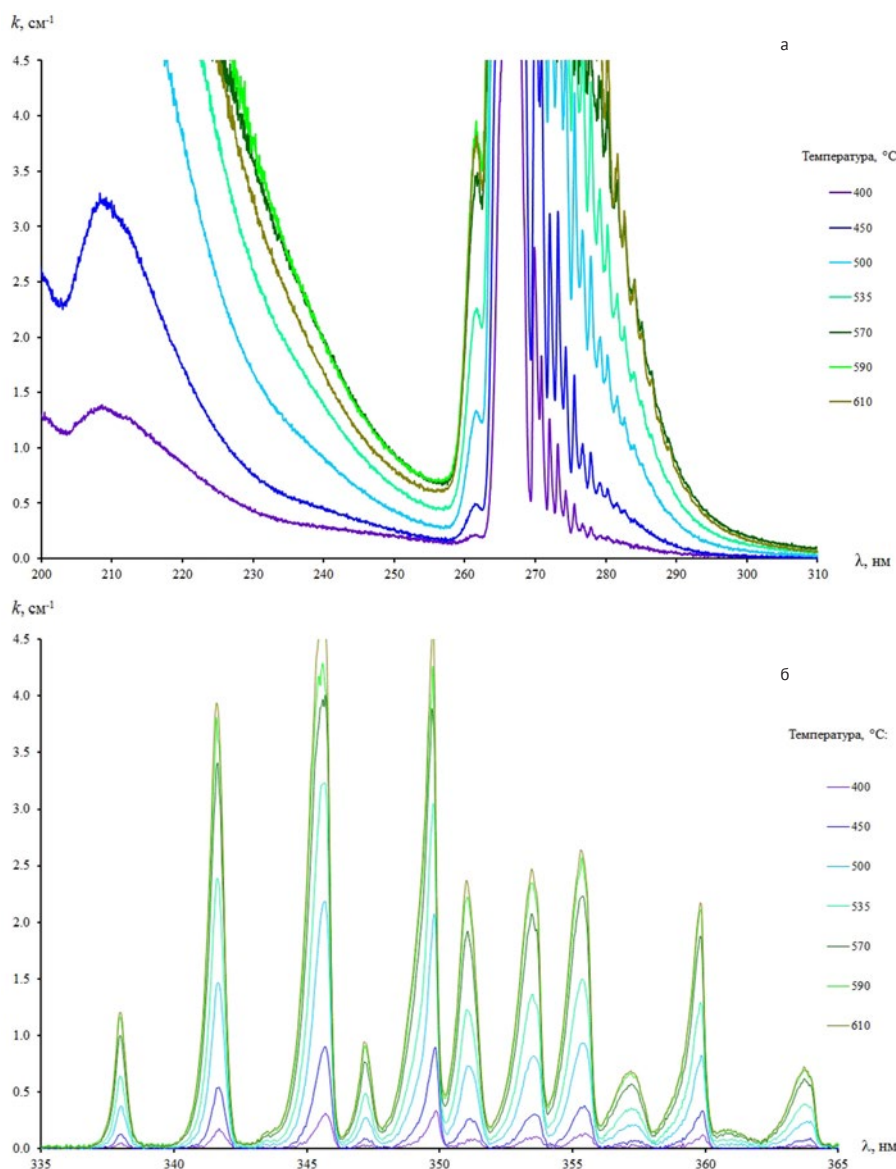
Данные ДТА и РФА показали, что как сплав-1 (49.9 мол.% Se), так и сплав-2 (58.5 мол.% Se) являются гетерогенными: первый почти исключительно представлен гексагональной фазой InSe-2H с ничтожной примесью низшего селенида In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>; сплав-2 содержал фазы  $\beta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>.

Для проведения спектрофотометрического эксперимента навеску измельченного в порошок сплава помещали на дно кюветы, после чего в кювету вводили определенное количество вспомогательного компонента. В качестве последнего в этой части работы оказалось более удобным исходно вводить в кювету *монохлорид* индия, поскольку для гетерогенного равновесия не принципиально, какая исходная фаза хлорида индия вводится в систему. Количество InCl выбирали из условия, чтобы при температурах свыше 400 °С в системе формировался *ненасыщенный* пар. С учетом малого объема кюветы и высокой абсорбции хлоридов индия речь идет о введении очень малой массы (~10<sup>5</sup> г), которую невозможно измерить напрямую при помощи аналитических весов. Для синтеза и переноса в

кювету таких очень малых количеств была разработана специальная методика, описанная в [16]. После того, как заданное микроколичество  $\text{InCl}$  переносили в кювету, ее вакуумировали, отпайвали и размещали нужным образом в печи спектроскопической установки. Подчеркнем, что поскольку общее количество сплава  $\text{In-Se}$  на 4–5 порядков превосходит количество галогенидов в паре, изменение состава жидких (расплавленных) селенидов индия должно быть пренебрежимо малым при любых смещениях равновесия (1) в ходе эксперимента.

### 3. Обсуждение результатов

Типичные спектры поглощения паров хлоридов индия, находящихся в равновесии со сплавом-1 при температурах от 410 до 610 °С, представлены на рис. 4. На этих спектрах уже при температуре 400 °С обнаруживаются характерные серии острых пиков в диапазонах длин волн 260–290 и 337–362 нм, которые указывают на появление в паре заметных концентраций *моноклорида* индия. В указанном температурном интервале интенсивности характеристических пиков  $\text{InCl}$  значительно возрастают



**Рис. 4.** Полученные при температурах от 410 до 610 °С УФ-спектры поглощения паров хлоридов индия, находящихся в равновесии со сплавом-1 (фаза  $2\text{H-InSe}$  и следы  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ): а) – спектральная область 200 – 310 нм, в которой проявляется широкая полоса поглощения  $\text{InCl}_3$  (коротковолновая часть спектра ~до 250 нм) и серия пиков  $\text{InCl}$  (~260–300 нм); б) – Спектральная область 335–365 нм, в которой проявляются абсорбционные пики  $\text{InCl}$



с температурой, что указывает на сильное смещение вправо равновесия (1). Похожим образом при температурах от 400 до 650 °C изменяется и вид спектральных кривых для эксперимента со сплавом-2, которому отвечает более высокое содержание селена (58.5 мол.%).

Известные величины коэффициентов молярных экстинкций  $\text{InCl}$  и  $\text{InCl}_3$  (табл. 1) позволили найти равновесные концентрации этих молекулярных форм в паре, далее, – величины парциальных давлений  $p(\text{InCl})$  и  $p(\text{InCl}_3)$  и, наконец, величину  $K_p^\#$  (2). В табл. 2 и на рис. 5 представлены эти результаты, относящиеся к температурам, при которых сплавы 1 и 2 остаются кристаллическими (расплавы отсутствуют или их доля пренебрежимо мала).

Приведенные в этой таблице данные указывают на явное смещение равновесия (1) вправо при увеличении температуры (см. колонки со значениями  $K_p^\#$ ). При этом для сплава-2 с относительно малым содержанием индия (41.5 мол. %) величины  $K_p^\#$  оказываются на много порядков меньше, чем для сплава-1 (50.1 мол. % In), который содержит богатые индием фазы. Это указывает на значительное увеличение сродства индия к селену при переходе от низших селенидов к высшим.

Однако, несмотря на большую разницу в величинах  $K_p^\#$  для равновесий со сплавами различного (в том числе, и фазового) состава, в паре всегда сохраняются заметные концентрации  $\text{InCl}_3$  и  $\text{InCl}$ . Их совместное присутствие должно ускорять достижение состояния равновесия и получение внутренне равновесных образцов селенидов индия при их контакте с паром этих галогенидов в условиях спектроскопической

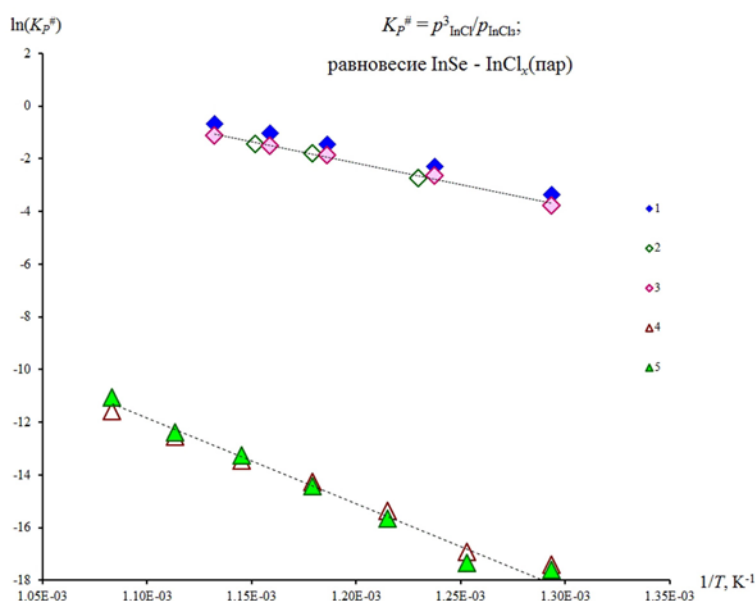
эксперимента. Заметим, что контакт конденсированных фаз с паром вспомогательного компонента в ряде случаев способствует не только достижению положения равновесия, но и устранению метастабильных состояний. Так, в [22] показано, что марказит ( $\alpha\text{-FeS}_2$ ) является метастабильной фазой по отношению к пириту ( $\beta\text{-FeS}_2$ ). Это было показано монотропным превращением марказита в пирит, которое происходило только при контакте с жидкой фазой – переносчиком железа ( $\text{FeCl}_2$ ). В [23] метастабильные включения  $\gamma\text{-GaSe}$  в  $\epsilon\text{-GaSe}$  устраняли при отжиге кристаллов моноселенида галлия с избытком галлия в присутствии паров иодидов  $\text{GaI}$  и  $\text{GaI}_3$ , которые обеспечивали перенос галлия между твердыми фазами и паром.

Возвращаясь к рис. 5, следует отметить, что температурные зависимости  $K_p^\#$  в координатах Аррениуса а) – близки линейным и б) – сильно различаются как абсолютными величинами  $K_p^\#$ , так и наклоном. Равновесию со сплавом с большим содержанием индия (сплав-1) соответствуют большие значения  $K_p^\#$ , а представленная в координатах Аррениуса температурная зависимость этой величины имеет меньший наклон.

Выявленные особенности рис. 5 соответствовали ожидаемым и демонстрировали качественную аналогию между  $K_p^\#-T$  и  $p_i-T$  диаграммами. Так, если бы в системе In – Se напрямую (без вспомогательного компонента) исследовалась температурная зависимость парциального давления паров индия  $p_{\text{In}}$  над гетерогенными образцами сплав-1 и сплав-2, то должны были бы наблюдаться зависимости  $\ln(p_{\text{In}})$  от  $T^{-1}$ , аналогичные по виду рис. 5. Такое поведение вытекает из показанной в [8] связи (4) между хи-

**Таблица 2.** Парциальные давления паров  $\text{InCl}_3$  и  $\text{InCl}$ , находящиеся в равновесии со сплавами системы In – Se с содержанием селена 49.9 и 58.5 мол. %

Равновесие со сплавом In – Se; 49.9 мол.% Se					Равновесие со сплавом In – Se; 58.5 мол.% Se				
$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{InCl}}^{(1)}$	$p_{\text{InCl}_3}^{(3)}$	$K_p^\#$	$x_{\text{InCl}}, \%$ (4)	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{InCl}}^{(2)}$	$p_{\text{InCl}_3}^{(3)}$	$K_p^\#$	$x_{\text{InCl}}, \%$ (4)
400	0.006	0.003	7E-05	68.9	400	1.1E-04	4.7E-02	5.6E-12	0.2
450	0.020	0.004	0.002	82.5	425	1.9E-04	4.6E-02	2.1E-11	0.4
500	0.060	0.009	0.023	86.5	450	2.6E-04	4.3E-02	3.0E-10	0.6
535	0.10	0.015	0.07	87.2	475	2.9E-04	3.6E-02	7.5E-10	0.8
570	0.15	0.022	0.15	87.2	500	4.6E-04	3.2E-02	3.6E-09	1.4
590	0.17	0.023	0.22	88.2	525	4.9E-04	2.8E-02	6.4E-09	1.7
610	0.19	0.020	0.32	90.3	550	7.8E-04	2.0E-02	3.2E-08	3.7
					575	1.1E-03	1.4E-02	1.0E-07	7.0
					600	1.5E-03	1.2E-02	2.4E-07	11.0
					625	1.7E-03	6.7E-03	6.2E-07	20.3
					650	2.3E-03	4.4E-03	1.7E-06	34.6



**Рис. 5.** Температурные зависимости величины  $K_p^\#$  для равновесия (1): паровая фаза – хлориды индия, конденсированная фаза – сплавы системы In – Se. Линия |cd| – сплав состава 49.9 мол.% Se, линия |ef| – сплав состава 58.5 мол. % Se. Обозначения: 1–3 – данные двух экспериментов со сплавом In – Se состава 50.0 мол.% Se, 1 и 2 – расчет  $p(\text{InCl})$  по коэффициенту поглощения при длине волны 342.4 нм; 3 – расчет по площади пика в интервале длин волн 337–362 нм. 4 и 5 – эксперимент со сплавом состава 58.5 мол. % Se; расчеты  $p(\text{InCl})$  по коэффициентам поглощения при длинах волн 267.5 и 270.9 нм соответственно

мическим потенциалом индия ( $\mu_{\text{In}}$ ) в конденсированной фазе системы In – Se и величиной  $K_p^\#$  для равновесий типа (1).

$$\mu_{\text{In}} = 0.5 \cdot RT \cdot \ln(K_p^\#) + F(T), \tag{4}$$

где  $F(T)$  – член, зависящий только от температуры.

### 3.1. Дополнительные возможности спектроскопии с парами вспомогательного компонента при изучении T-x-диаграммы системы In – Se

Анализ поведения абсорбционных спектров при температурах свыше 610 °C для сплава-1 и свыше 665 °C для сплава-2 выявил неожиданные особенности. В этих условиях на спектрах наблюдалось сначала резкое уменьшение, а затем – плавное возрастание интенсивностей пиков InCl при возрастании температуры (рис. 6 и рис. 7). Очевидно, что таким же образом менялась и концентрация монохлорида индия в паре (рис. 7). Похожие изменения наблюдались и для концентрации трихлорида индия в паре.

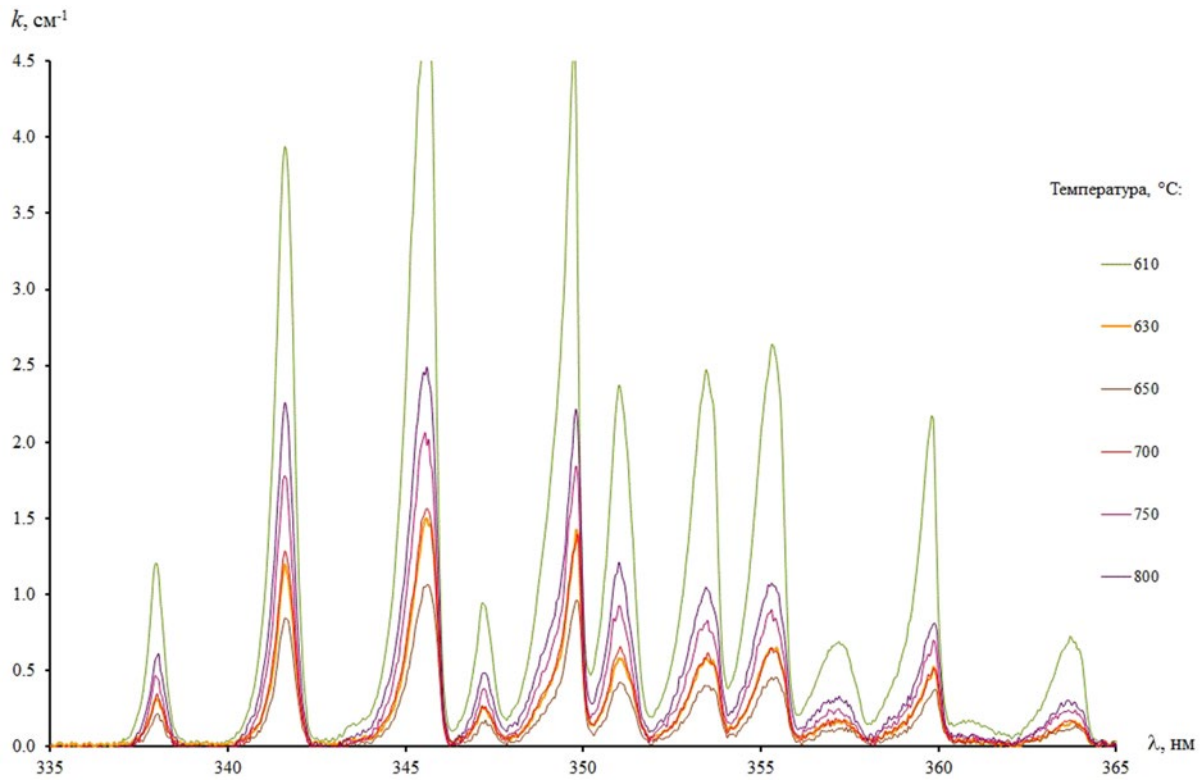
Причину такого необычного хода температурной зависимости концентрации InCl и InCl<sub>3</sub> в паре мы связали с заметной растворимостью хлоридов индия в расплаве селенидов индия.

Поскольку сплав-1 состоял практически из фазы InSe (доля фазы In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> очень мала), то появление первых заметных количеств расплава должно соответствовать температуре инконгруэнтного плавления InSe.

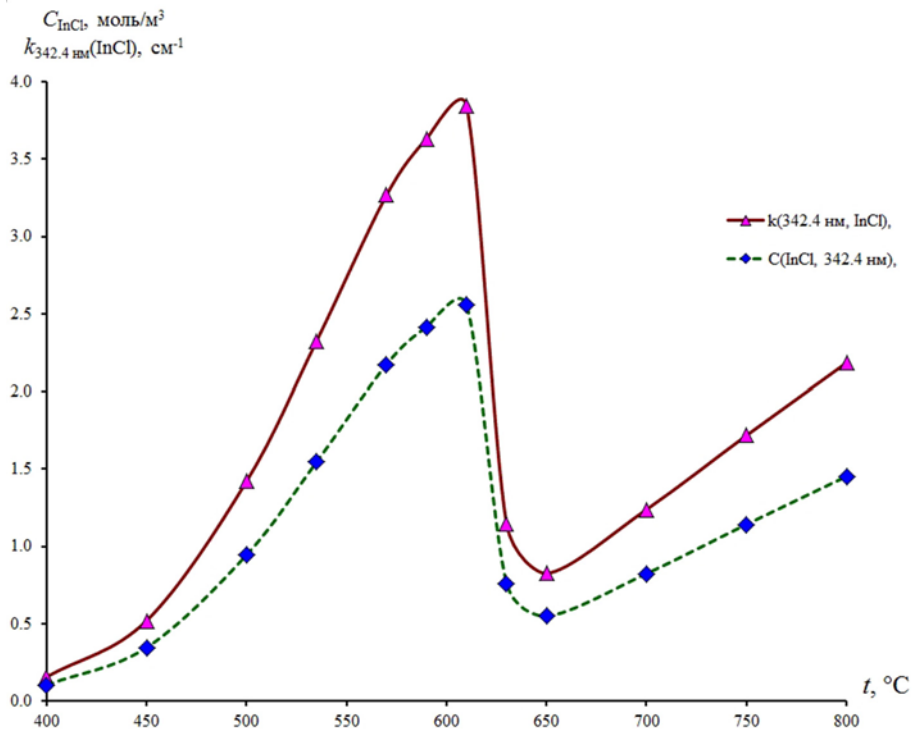
Тогда практически этой температуре\* должно соответствовать начало падения концентрации галогенидов в паре на соответствующей температурной зависимости. С учетом инконгруэнтного плавления рассматриваемого образца, дальнейшее повышение температуры, очевидно, должно приводить к увеличению количества расплава в системе. Тогда на интервале от температуры инконгруэнтного плавления до температуры, соответствующей (для данного состава сплава) линии ликвидуса количество поглощенного расплавом пара может увеличиваться с температурой, а концентрация оставшихся в паре хлоридов – уменьшаться.

При температуре, близкой ликвидусу это падение должно закончиться, поскольку селенид-

\* Уже отмечалось, что общее количество сплава In – Se на 4–5 порядков превосходит количество галогенидов в паре. В результате, криоскопический эффект – понижение температуры плавления фаз за счет растворимости в расплаве галогенидов – должен быть намного меньше погрешности в определении температуры при помощи термопары (2 К).



**Рис. 6.** Полученные при температурах от 610 до 800 °С УФ-спектры поглощения паров хлоридов индия, находящихся в равновесии со сплавом-1 (фаза 2Н-InSe и следы  $In_4Se_3$ ). Спектральная область 335–365 нм, в которой проявляются абсорбционные пики InCl



**Рис. 7.** Температурные зависимости коэффициента оптического поглощения пара InCl для длины волны 342.4 нм (кривая 1) и концентрации InCl в паре (кривая 2) во всем исследованном интервале температур (400–800 °С). Равновесие ненасыщенного пара хлоридов индия со сплавом-1 (состав 49.9 мол. % Se, фаза 2Н-InSe и следы  $In_4Se_3$ )

ный образец в этих условиях становится гомогенным расплавом, а растворимость газа в гомогенной жидкости должна уменьшаться при увеличении температуры. Действительно, для сплава-1 падение характеристического для  $\text{InCl}$  светопоглощения с ростом температуры совпало с температурой плавления  $\text{InSe}$  ( $610^\circ\text{C}$  по данным [24]) и заканчивалось около  $650^\circ\text{C}$ , что также хорошо соответствовало значению температуры для соответствующей составу этого сплава точке на линии ликвидуса.

Точно такие же рассуждения могут применяться и равновесий хлоридного пара с любыми другими образцами системы  $\text{In} - \text{Se}$ . Действительно, в эксперименте со сплавом-2 температура начала падения абсорбции (и, соответственно, концентрации)  $\text{InCl}$  в паре ( $665^\circ\text{C}$ ) хорошо коррелировала с температурой инконгруэнтного плавления фазы  $\text{In}_6\text{Se}_7$  ( $663^\circ\text{C}$  по данным [24]).

Таким образом, полученный эффект открывает возможность построения при помощи независимого статического метода фазовой диаграммы системы  $\text{In} - \text{Se}$  в области сосуществования жидкой и твердой фаз, позволяя определять линии солидуса и ликвидуса (рис. 8). Заметим, что похожий прием уже был использован одним из авторов этой работы при построении  $T$ - $x$ -диаграммы системы  $\text{Ga} - \text{Se}$  [25].

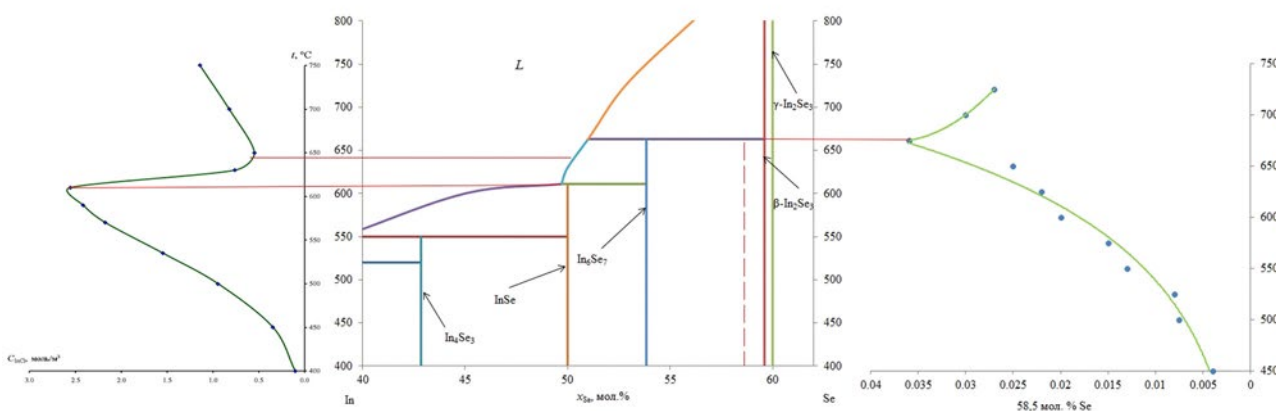
### 3. Заключение

Можно заключить, что выполняемое при использовании хлоридов индия спектроскометрическое исследование набора сплавов системы  $\text{In} - \text{Se}$  с различающимися составами позволит уточнить вопрос о фазовых соотношениях

в рассматриваемой системе. Такое исследование, однако, уже выходит за рамки целей и задач настоящей работы. В наших же экспериментах на примере конкретной системы показана возможность и перспективность применения метода вспомогательного компонента и высокотемпературной спектроскопии в качестве инструментальной основы использования данного метода. Также показаны дополнительные возможности данного метода для построения  $T$ - $x$  – диаграмм бинарных систем в таких высокотемпературных областях, в которых бинарная твердая фаза находится в равновесии с расплавом. Этот вариант использования метода связан с растворимостью пара вспомогательного компонента (хлора в форме хлоридов индия) в расплавах бинарных фаз (селенидов индия).

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Проанализируем данные по ненасыщенному пару  $\text{InCl}_3$ . На рис. 2 прослеживается изменение характера температурной зависимости, связанное переходом «насыщенный пар – ненасыщенный пар», причем на рис. 3 этот переход проявляется еще более четко в виде излома в точке  $b$  на зависимости величины  $\ln(k_{240\text{ нм}}(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T)$  от обратной температуры. В области ненасыщенного пара (линия  $|bc|$  рис. 3) обращает на себя внимание продолжающееся возрастание с температурой характеристической абсорбции  $\text{InCl}_3$  (рис. 2, спектры при  $t \geq 425^\circ\text{C}$ ). Это явление мы связывали с увеличением концентрации молекул  $\text{InCl}_3$  в паре, которое объясняется следующим. Согласно [15, 17] в условиях, близких нашему эксперименту, в парах трихлорида



**Рис. 8.** Фрагмент  $T$ - $x$ -диаграммы системы  $\text{In} - \text{Se}$  по данным [24] и температурные зависимости концентрации пара  $\text{InCl}$ , равновесного со сплавами системы  $\text{In} - \text{Se}$  с содержанием селена 49.9 мол. % (слева) и 58.5 мол. % (справа)



индия должны присутствовать как мономерные ( $\text{InCl}_3$ ), так и димерные молекулы ( $\text{In}_2\text{Cl}_6$ ), причем последние не проявляются в исследуемой спектральной области [15]. Увеличение температуры смещает равновесие в ненасыщенном паре в сторону мономера [17]. В свою очередь, это должно приводить к увеличению концентрации трихлорида индия в ненасыщенном паре при возрастании температуры.

### 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

- Okamoto H. In-Se (Indium-Selenium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2004;25(2): 201. <https://doi.org/10.1007/s11669-004-0031-y>
- Tedenac J.-C., Vassilev G. P., Daouchi B., Rachidi J., Brun G. Low-temperature region of the In-Se system. *Crystal Research and Technology*. 1997; 32(4): 605–616. <https://doi.org/10.1002/crat.2170320417>
- Li J. B., Record M. C., Tedenac J. C. A thermodynamic assessment of the In-Se system. *Zeitschrift für Metallkunde*. 2003;94(4): 381–389. <https://doi.org/10.3139/146.030381>
- Gödecke T., Haalboom T., Sommer F. Stable and metastable phase equilibria of the In-Se system. *Journal of Phase Equilibria*. 1998;19(6): 572–578. <https://doi.org/10.1007/bf02701021>
- Barker M. G. *Inorganic chemistry of the main-group elements*. Volume 3. C. C. Addison (ed.). Royal Society of Chemistry, UK; 2007. 550 p. <https://doi.org/10.1039/9781847556400>
- Chi Y., Sun Z.-D., Xu Q.-T. Hexagonal  $\text{In}_2\text{Se}_3$ : A defect wurtzite-type infrared nonlinear optical material with moderate birefringence contributed by unique  $\text{InSe}_5$  Unit. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(15): 17699–17705. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23085>
- Chen S., Hutabalian Y., Gierlotka W., Wang C., Lu S. Phase diagram of Bi-In-Se ternary system. *Calphad*. 2020;68: 101744. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101744>
- Завражнов А. Ю. Исследование  $P$ - $T$ - $x$ -диаграмм халькогенидов галлия при помощи вспомогательного компонента. *Журнал неорганической химии*. 2003;48(10): 1722–1736. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17315234>
- Завражнов А. Ю. Управляемый синтез нестехиометрических соединений и исследование фазовых равновесий при помощи вспомогательного компонента. Дисс. ... д-ра хим. наук. Воронеж; 2004. 340 с. Режим доступа: <https://www.disscat.com/content/upravlyaemyi-sintez-nestekhiometricheskikh-soedinenii-i-issledovanie-fazovykh-ravnovesii-s-p>
- Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Сергеева А. В., Сидей В. И. Селективный химический транспорт как метод управления составом нестехиометрических сульфидов индия. *Неорганические материалы*. 2007;43(11): 1303–1315. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9553787>
- Lamoureux M., Milne J. The disproportionation of diselenium dichloride,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , and diselenium dibromide,  $\text{Se}_2\text{Br}_2$ . *Canadian Journal of Chemistry*. 1989;67(11): 1936–1941. <https://doi.org/10.1139/v89-301>
- Hahn H., Nickels W. Über sulfid-, selenid- und telluridhalogenide des indiums. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1960;304(1-2): 100–108. <https://doi.org/10.1002/zaac.19603040112>
- Косяков А. В., Завражнов А. Ю., Наумов А. В. Уточнение фазовой диаграммы системы In-S с помощью спектроскопического исследования равновесия водорода с сульфидами индия. *Неорганические материалы*. 2010;46(4): 398–401. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13724715>
- Ashok A., Regmi G., Velumani S. Growth of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  thin films prepared by the pneumatic spray pyrolysis method for thin film solar cells applications. In: *17th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE)*. 2020; 1–6. <https://doi.org/10.1109/cce50788.2020.9299133>
- Kunia Y., Hosada S., Hosuka M. Studies on the vapor phase reactions in the system In- $\text{Cl}_2$ . *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*. 1974;42(1): 20–25. <https://doi.org/10.5796/kogyobutsurikagaku.42.20>
- Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Малыгина Е. Н., Косяков А. В. Давление насыщенного пара монохлорида индия по данным спектроскопии и нуль – манометрии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;21(1): 60–71. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/717>
- Федоров П. И. *Индий*. М.: Наука; 2000. 276 с.
- Завражнов А. Ю., Косяков А. В., Сергеева А. В., Березин С. С., Черненко К. К. Высокотемпературная in situ спектроскопия пара как статический вариант тензиметрического метода. Исследование равновесий на примере системы Ga-I. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(4): 417–436. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25946578>
- Brunetti B., Piacente V., Scardala P. A torsion study on the sublimation process of  $\text{InCl}_3$ . *Journal of*

*Chemical & Engineering Data*. 1998;43(1): 101–104. <https://doi.org/10.1021/je970188a>

20. Oppermann H., Krausze R., Bruhn U., Balarin M. Zurn sättigungsdruck von GaCl<sub>3</sub>, und InCl<sub>3</sub>. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1994;620(6): 1110–1114. <https://doi.org/10.1002/zaac.19946200627>

21. Polyachenok O. G.; Komshilova O. N. Vapor-pressure of indium chloride. *Izv. Akad. Nauk BSSR. Ser. Fiz.-Energ.* 1970;2: 90–94.

22. Zavrazhnov A., Naumov A., Kosyakov A., Berezin S., Volkov V., Sergeeva A. The iron sulfides crystal growth from the halide melts. *Material Research*. 2018;21(4): 20170648. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0648>

23. Zavrazhnov A. Y., Naumov A. V., Sidey V. I., Pervov V. S. Composition control of low-volatile solids through chemical vapor transport reactions. III. The example of gallium monoselenide: Control of the polytypic structure, non-stoichiometry and properties. *Thermochimica Acta*. 2012;527(1): 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.10.012>

24. Daouchi B., Record M. C., Tedenac J. C., Vassilev G. Phase diagram investigation of the indium-selenium system. *Zeitschrift fuer Metallkunde*. 1998;89(9): 612–617. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27948695>

25. Турчен Д. Н., Завражнов А. Ю., Гончаров Е. Г. Исследование нестехиометрии фаз с низкой лету-

честью. Область гомогенности GaSe. *Журнал общей химии*. 1998;68(6): 920–925. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29113194>

### Информация об авторах

*Брежнев Николай Юрьевич*, м. н. с. в области химии, аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: brezhnevnick@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3287-8614>.

*Косяков Андрей Викторович*, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lavchukb@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9662-7091>

*Стейч Анастасия Витальевна*, студент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: Nastya.steitch@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3945-896X>.

*Завражнов Александр Юрьевич*, д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alzavr08@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0241-834X>.

Поступила в редакцию 10.09.2021; одобрена после рецензирования 15.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.