

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ С УЧАСТИЕМ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Li–Eu–O© 2023 г. Г. А. Бузанов^а, *, Г. Д. Нипан^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gbuzanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 18.08.2023 г.

Принята к публикации 18.08.2023 г.

Методом рентгенофазового анализа и термогравиметрии исследованы фазовые равновесия с участием твердых растворов в системе Li–Eu–O в окислительной, инертной и восстановительной атмосферах при отжиге смесей различных прекурсоров, подвергнутых предварительной механохимической активации при температурах 400–1100°C и парциальных давлениях $p_{O_2} \sim 21$ и 0.01 кПа и $p_{H_2} \sim 5$ кПа. Впервые оценена растворимость лития в EuO, которая составила не менее 50–60%, а для Eu_2O_3 и $LiEu_3O_4$ – по 30% от общей суммы катионов. Наряду с $LiEuO_2$, подтверждено образование кристаллических смешановалентных ($Eu^{II} + Eu^{III}$) фаз $LiEu_3O_4$ и $Li_2Eu_5O_8$. Изучено термическое поведение твердых растворов $Eu_{1-x}Li_xO_{1-\delta}$ на основе монооксида европия и $Li_{1+y}Eu_3O_{4-\gamma}$ на воздухе. Построена концентрационная фазовая диаграмма системы Li–Eu–O.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, монооксид европия, многокомпонентные системы, спинтроника, гидрид лития, твердофазный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X23601566, EDN: ZOBPGM

ВВЕДЕНИЕ

Система Li–Eu–O привлекает внимание из-за возможности образования твердого раствора $Eu_{1-x}Li_xO$ со структурой галита, соединения $LiEuO_2$ со структурой α - $NaFeO_2$, производной от слоистой, а также смешановалентных ($Eu^{II} + Eu^{III}$) соединений $Li_2Eu_5O_8$ и $LiEu_3O_4$.

Монооксид европия EuO – первый объявленный ферромагнитный полупроводник [1–6], который характеризуется точками Кюри (парамагнитная $\Theta_C = 77$ K [1] и ферромагнитная $T_C = 69.4$ K [7] или 66.8 K [8]) в области низких температур, что в совокупности с деградацией на воздухе [9] затрудняет его применение в технике. Для преодоления указанных недостатков чистого EuO были получены кубические твердые растворы типа $Eu_{1-x}M_xO$, где M – щелочноземельные (Mg–Ba) и редкоземельные металлы (Sm, Gd, Yb) [9–12]. Изоморфное замещение Eu на Mg не превышало 3%, а введение стронция и бария приводило к быстрой деградации $Eu_{1-x}M_xO$ на воздухе [9]. Наиболее устойчивый непрерывный твердый раствор $Eu_{1-x}Ca_xO$ позволяет сохранить температуру Кюри на уровне 75 K при введении до 20 мол. % CaO [9]. В твердых растворах, содержащих ионы Sm, Gd и

Yb, наблюдается рост T_C до 130 K и Θ_C до 150 K, что ограничено предельным замещением Eu на редкоземельные металлы, которое в случае самария достигает 14% [9]. Кроме того, твердые растворы с участием ионов лантаноидов $Eu_{1-x}Ln_xO$, как и EuO, химически нестойки. Альтернативным способом увеличения температуры Кюри служит сжатие кубической решетке EuO за счет введения катиона меньшего радиуса. С этой точки зрения представляется интересным использование иона Li^+ , способного стабилизировать твердый раствор $Eu_{1-x}Li_xO$.

Другим материалом из системы Li–Eu–O, представляющим интерес, является $LiEuO_2$ ($Pnma$), поскольку соединения $LiREEO_2$ ($REE = Sc, Y, La-Lu$), склонные к полиморфным превращениям [13, 14], могут участвовать в образовании твердых растворов со структурой, подобной α - $NaFeO_2$ [15], которая используется в качестве катодной матрицы литий-ионных аккумуляторов и матрицы для создания люминесцентных материалов [16]. Отдельный интерес представляет изучение магнитных свойств смешановалентных ($Eu^{II} + Eu^{III}$) фаз $LiEu_3O_4$ ($Pbnm$) [17, 18] и $Li_2Eu_5O_8$ (α -форма: $B2/m$, β -форма: $A21am$) [19], поскольку особенно-

сти свойств соединений, одновременно содержащих один и тот же ион лантаноида в двух различных степенях окисления, остаются малоизученными.

Необходимым условием получения эффективных функциональных материалов с воспроизводимыми свойствами, наряду с решением задачи синтеза вещества с заданным химическим и фазовым составом, является изучение фазовых равновесий с учетом возможности образования метастабильных состояний в широком диапазоне параметров: температуры, концентрации компонентов, парциального давления летучего компонента [20–23]. До настоящего времени систематические исследования фазовых равновесий в системах Li–REE–O не проводились, однако в обзорах и справочниках представлены T – x -диаграммы (температура–состав) для граничных бинарных систем Li–O [24] и Eu–O [25], а также P – T -зависимости (давление–температура) для образующихся в этих системах оксидов [26]. Для системы Li–Eu характерно отсутствие взаимодействия компонентов [27].

В настоящей работе при использовании метода механохимической активации и последующего отжига при парциальных давлениях $P_{O_2} \sim 21$ кПа и 10 Па, а также $P_{H_2} \sim 5$ кПа исследованы фазовые равновесия в системе Li–Eu–O, определена растворимость лития в EuO, Eu₂O₃ и LiEu₃O₄. Наряду с EuO и LiEuO₂ подтверждено равновесное существование кристаллических фаз LiEu₃O₄ и Li₂Eu₅O₈. Изучено термическое поведение на воздухе однофазных образцов твердых растворов Eu(Li)O_{1–8} и Li_{1+y}Eu₃O_{4–y}. Впервые построена x – y -проекция P – T – x – y -фазовой диаграммы системы Li–Eu–O с учетом образования твердых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров для синтеза поликристаллических образцов системы Li–Eu–O использовали карбонат лития Li₂CO₃ (99.99%) и сесквиоксид европия Eu₂O₃ (99.98%), которые предварительно прокачивали при 400 и 900°C соответственно, а также LiH (98%, по гидридному водороду). Смеси с заданным соотношением прекурсоров подвергали предварительной механохимической активации в течение 30 мин при частоте колебаний размольных стаканов (нержавеющая сталь, объем 25 мл, размольные шары диаметром 5 мм, соотношение масс шаров и прекурсоров $\sim 20 : 1$) 30 Гц в вибрационной мельнице Retsch MM400. Синтез на воздухе ($P_{O_2} \sim 21$ кПа) проводили в алундовых тиглях ($V = 5$ –15 мл) в муфельной печи Nabertherm L5/11, продолжительность отжига составляла 2–3 ч, увеличение продолжительности отжига не приводило к изменению фазового со-

става образцов. Для отжига в среде или токе аргона высокой чистоты (99.9995% Ar) или смеси Ar + 5% H₂ использовали горизонтальную кварцевую трубку-реактор, герметизированную при помощи шлифовых соединений в вакууме, которую обогревали снаружи в трубчатой печи; в этом случае использовали алундовые цилиндрические тигли с $d_{\text{внутр}} = 7$ мм, $d_{\text{внешн}} = 9$ мм и $l = 35$ мм. Во избежание потерь лития используемые алундовые тигли предварительно прокачивали с сухим Li₂CO₃ при 500°C.

Операции с образцами, чувствительными к компонентам воздуха, проводили в перчаточном боксе СПЕКС ГБ22М с рабочей атмосферой из аргона (≤ 5 и 10 ppm O₂ и H₂O соответственно).

РФА продуктов выполняли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 80° с шагом и временем накопления сигнала не менее 0.01125° и 0.3 с соответственно в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН. Для ТГ–ДСК-исследований до температуры 1000°C использовали термоанализатор SDT Q600, скорость нагрева составляла 10 град/мин, скорость газового потока – 100 мл/мин. Определение водорода в образцах, полученных с использованием гидридов, проводили с помощью элементного анализатора CHNS EuroEA 3000. Анализ на металлы выполняли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo, пробоподготовку осуществляли растворением исследуемого образца в соляной кислоте особой чистоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные дифрактограммы образцов, полученных на воздухе из прекурсоров Li₂CO₃ и Eu₂O₃, приведены на рис. 1. Так, при отжиге (700–1000°C, 2–10 ч) смесей указанных прекурсоров в соотношении, не превышающем 3 : 7, наблюдается образование твердого раствора (solid solution, ss) Li₂O в Eu₂O₃ ($Ia\bar{3}$, $a = 1.0871$ нм), рис. 1, кривая 3. Дальнейшее увеличение соотношения прекурсоров приводит к получению двухфазных образцов, состоящих из ss-Eu₂O₃ и LiEuO₂ ($Pnma$, $a = 1.1406$, $b = 0.3480$, $c = 0.5323$ нм), причем максимальное содержание второй фазы наблюдается при температуре 900°C (рис. 1, кривая 4). Увеличение температуры синтеза выше 900°C приводит к росту содержания ss-Eu₂O₃, что может быть связано как с сублимацией оксида лития, которая усиливается в атмосфере влажного воздуха [26],

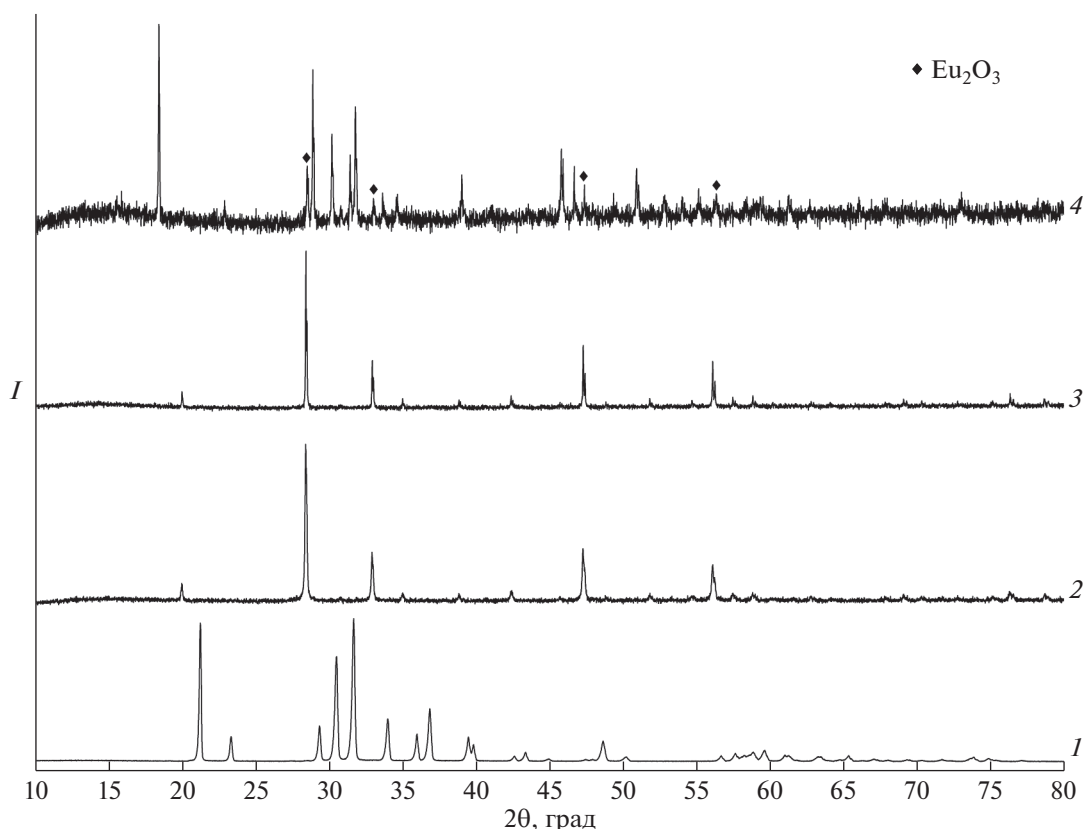


Рис. 1. Дифрактограммы прекурсоров и образцов, синтезированных на воздухе: 1 – Li_2CO_3 , 2 – Eu_2O_3 , 3 – $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$ (3 : 7, 900°C, 2 ч), 4 – $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$ (1 : 1, 900°C, 2 ч), ◆ – Eu_2O_3 .

так и с ретроградной растворимостью в Eu_2O_3 . Получение однофазных препаратов LiEuO_2 становится возможным при соотношении Li_2CO_3 и $\text{Eu}_2\text{O}_3 > 7 : 3$.

Чистый Eu_2O_3 и LiEuO_2 не восстанавливаются смесью $\text{Ag} + 5\% \text{H}_2$ по меньшей мере до 1000°C. Для получения фаз, содержащих Eu^{II} , в условиях твердофазного взаимодействия возможно применение гидрида лития [17–19, 28], который, являясь хрупким солеобразным веществом, в условиях эксперимента настоящей работы легко вводится в реакционную смесь при совместном помоле прекурсоров в мельнице. Спокойное течение реакций с участием LiH в данном случае обеспечивается как слабыми окислительными свойствами иона трехвалентного европия, так и значительным вкладом ковалентной составляющей в связь $\text{M}-\text{H}$ [29].

Дифрактограммы образцов, полученных с использованием LiH в качестве восстановителя, приведены на рис. 2, 3. В зависимости от количества восстановителя, взятого для реакции, а также (в меньшей степени) от атмосферы (Ar или $\text{Ar} + \text{H}_2$) возможно получение как твердого раствора Li_2O в EuO со структурой каменной соли, так и смеша-

новалентных ($\text{Eu}^{\text{II}} + \text{Eu}^{\text{III}}$) соединений $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ или твердых растворов на основе LiEu_3O_4 .

Так, отжиг эквимольных смесей гидрида лития и сесквиоксида европия приводит к образованию многофазных образцов, состоящих из LiEuO_2 , $ss\text{-Eu}_2\text{O}_3$, а также $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ двух модификаций (α -форма: $B2/m$, $a = 1.3390$, $b = 0.9771$, $c = 0.3538$ нм, $\gamma = 119.62^\circ$; β -форма: $A21am$, $a = 1.3201$, $b = 1.7173$, $c = 0.3557$ нм), причем с ростом температуры от 650 до 750°C увеличивается содержание LiEuO_2 и α -модификации $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ (рис. 2), что согласуется с данными [19].

Однофазные образцы твердого раствора LiEu_3O_4 ($Pbnm$, $a = 1.1560$, $b = 1.5361$, $c = 3.4823$ нм) образуются при отжиге смесей Eu_2O_3 и LiH , взятых в мольном соотношении 1 : 2, при 650°C в атмосфере аргона высокой чистоты в течение 2 ч. Использование тока $\text{Ag} + 5\% \text{H}_2$ для отжига смеси аналогичного состава приводит к получению препаратов $ss\text{-LiEu}_3\text{O}_4$, содержащих в качестве примеси $\beta\text{-Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ (620°C, 2 ч) и $ss\text{-EuO}$ (650°C, 2.5–3 ч). рис. 3, кривые 2 и 3 соответственно. При использовании в качестве прекурсоров Eu_2O_3 и LiH однофазные образцы $ss\text{-EuO}$ ($Fm3m$, $a = 0.5047$ нм) образуются при отжиге (650°C, 2 ч) в токе аргона

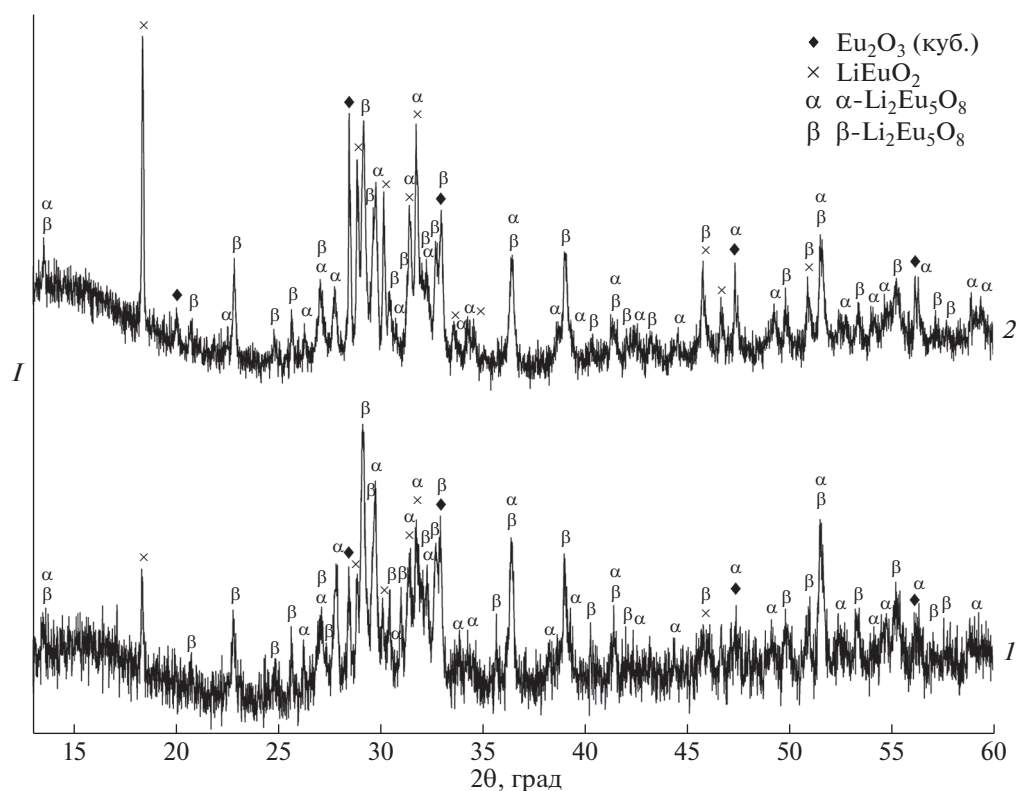


Рис. 2. Дифрактограммы препаратов, полученных при отжиге эквимольных смесей Eu_2O_3 и LiH в токе газовой смеси $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$: 1 – 650°C (2 ч), 2 – 750°C (3 ч), ◆ – Eu_2O_3 (куб.), × – LiEuO_2 , α – $\alpha\text{-Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, β – $\beta\text{-Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$.

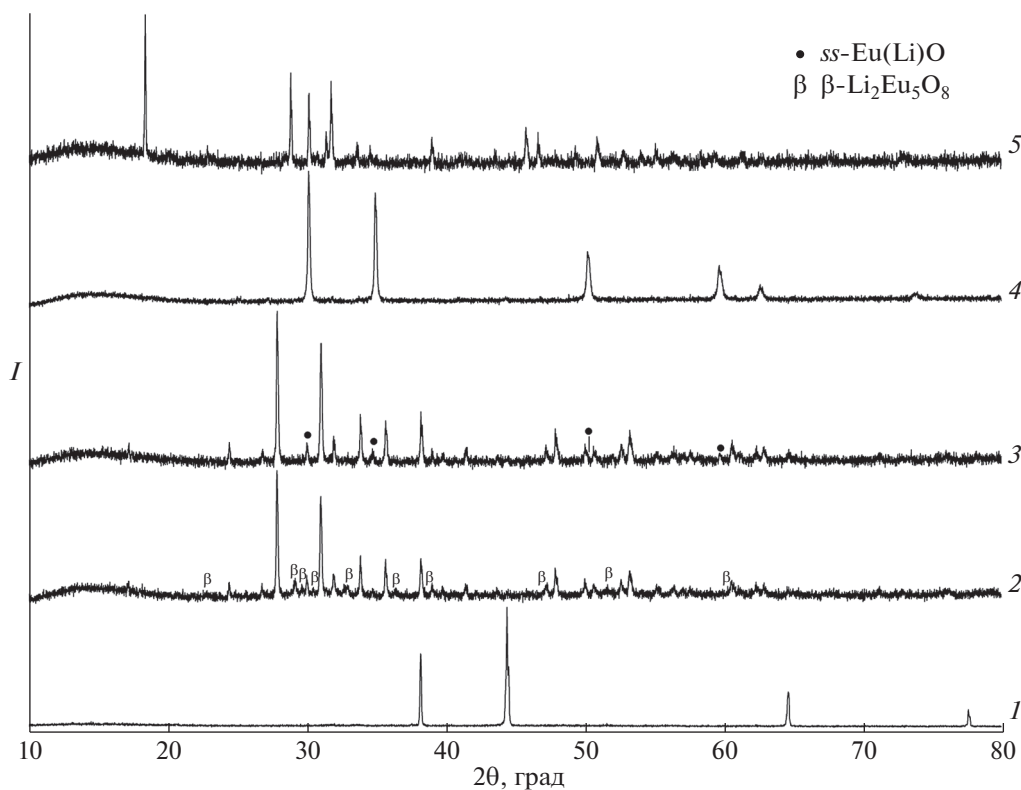


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных в инертной и восстановительной атмосфере: 1 – LiH (прекурсор), 2 – $\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{LiH}$ (620°C , 2,5 ч, $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$), 3 – $\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{LiH}$ (650°C , 2 ч, $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$), 4 – $\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2.9\text{LiH}$ (650°C , 2 ч, Ar); 5 – продукт окисления твердого раствора $\text{Eu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_{1-\eta}$ на воздухе в условиях ТГ–ДСК-эксперимента β – $\beta\text{-Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, • – ss-Eu(Li)O .

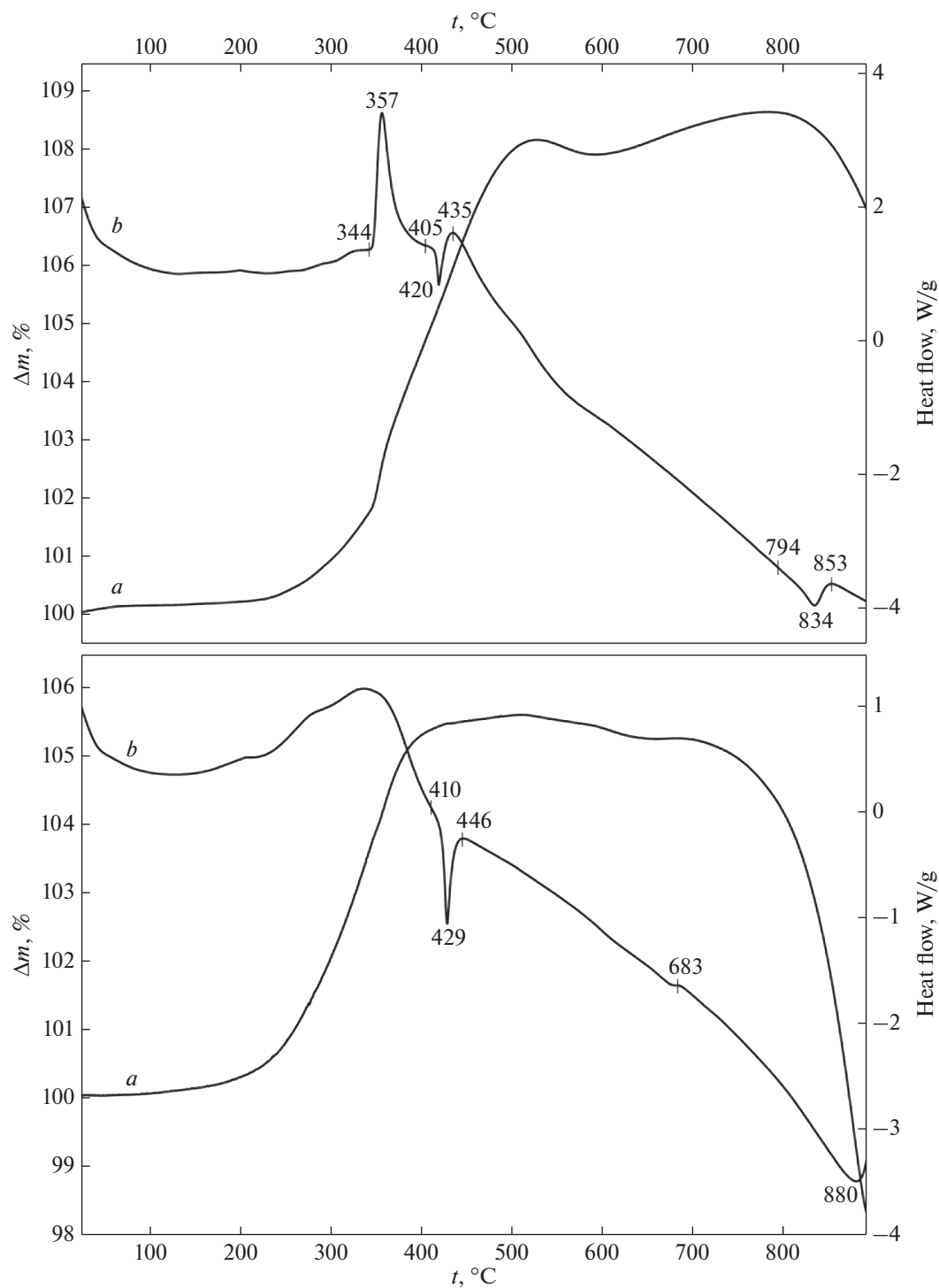


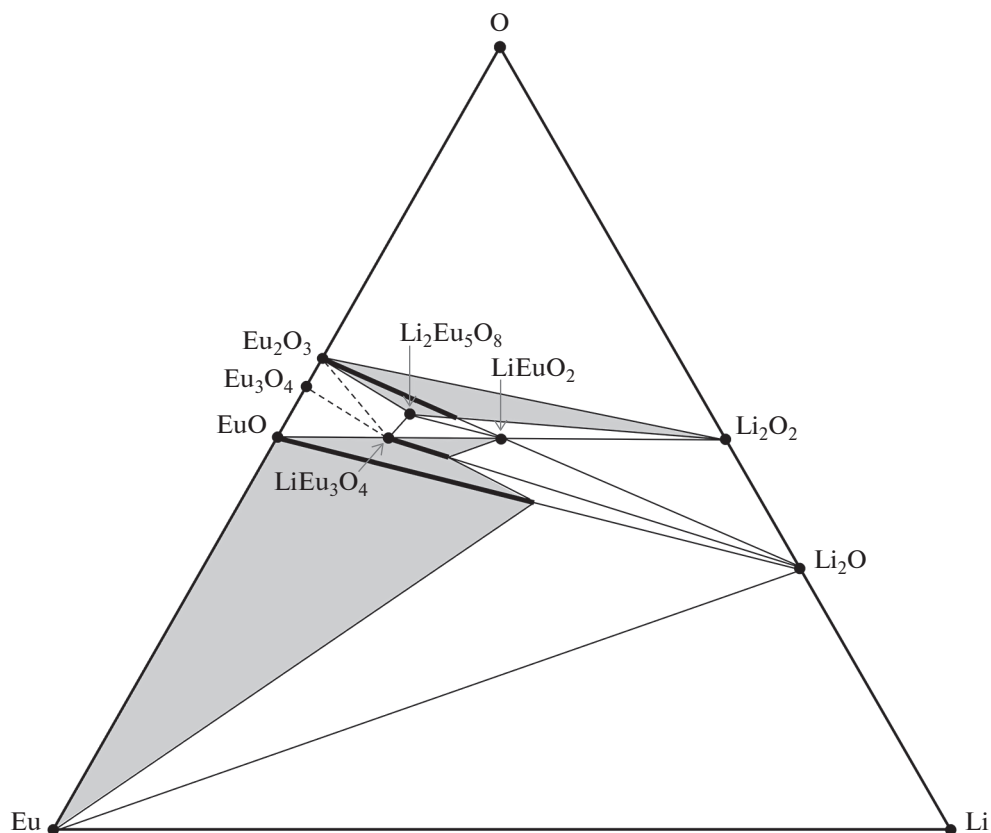
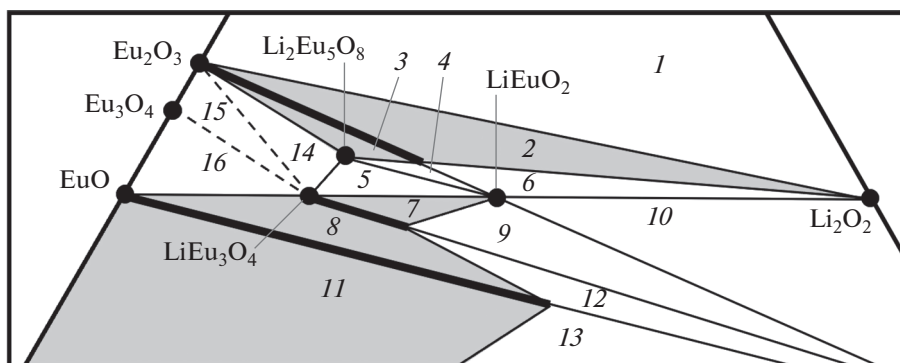
Рис. 4. Термограммы однофазных образцов твердых растворов на воздухе: верх — $\text{Eu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_{1-\eta}$, низ — $\text{Li}_{1.3}\text{Eu}_3\text{O}_{4-\zeta}$; *a* — кривая изменения массы, *b* — дифференциальная кривая.

смесей с мольным соотношением $\text{LiH} : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 2.9-3 : 1$ (рис. 3, кривая 4). Полученные таким образом продукты не содержат в своем составе гидридного водорода.

Фаза Eu_3O_4 в условиях эксперимента в равновесии не наблюдалась, что, вероятно, связано с обра-

зованием тройных соединений LiEu_3O_4 и $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ при восстановлении Eu_2O_3 гидридом лития.

Термическое поведение однофазных образцов твердых растворов на основе EuO и LiEu_3O_4 на воздухе характеризуется тремя основными этапа-


 Рис. 5. x - y -Проекция P - T - x - y -фазовой диаграммы системы Li-Eu-O.

 Рис. 6. Фрагмент x - y -проекции, демонстрирующий равновесия с участием твердых растворов.

ми: окислением, твердофазной реакцией образования LiEuO_2 с последующим плавлением. Твердый раствор $\text{Eu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_{1-\eta}$ на воздухе начинает заметно присоединять кислород выше 240°C (рис. 4). Значительный экзотермический эффект при 344°C с максимумом при 357°C связан с разрушением твердого раствора Li_2O в EuO со структурой NaCl и образованием твердого раствора на основе Eu_2O_3 , который при дальнейшем нагревании (410 – 446°C) превращается в LiEuO_2 (рис. 3, кривая 5).

При 794°C начинает плавиться смесь LiEuO_2 с Li_2O с образованием гомогенного расплава при 835°C . В случае твердого раствора $\text{Li}_{1.3}\text{Eu}_3\text{O}_{4-\zeta}$ наблюдается заметное поглощение кислорода выше 180°C , чему соответствует широкий экзоэффект (200 – 410°C), который, по-видимому, отражает наложение нескольких превращений, связанных с окислением фаз, содержащих Eu^{II} . Аналогично $\text{Eu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_{1-\eta}$ на термограмме $\text{Li}_{1.3}\text{Eu}_3\text{O}_{4-\zeta}$ наблюдается эндотермический эффект в интервале 410 – 446°C , который соответствует реакции синтеза

LiEuO_2 из образовавшегося на предыдущей стадии твердого раствора на основе Eu_2O_3 . При 683°C , вероятно, происходит твердофазное превращение, далее наблюдается плавление двухфазной смеси LiEuO_2 и Eu_2O_3 с образованием гомогенного расплава при 880°C . На основании полученных экспериментальных данных была построена x - y -проекция P - T - x - y -фазовой диаграммы системы Li-Eu-O с участием твердых растворов (рис. 5, 6). Полуожирными линиями обозначены концентрационные области существования твердых растворов на основе EuO , Eu_2O_3 и LiEu_3O_4 . Номера полей (рис. 6) соответствуют двухфазным равновесиям: 1 – $\text{Li}_2\text{O}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$, 2 – $\text{ss-Eu}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}_2$, 3 – $\text{ss-Eu}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, 7 – $\text{LiEuO}_2\text{-ss-LiEu}_3\text{O}_4$, 8 – $\text{ss-EuO-ss-LiEu}_3\text{O}_4$, 11 – ss-EuO-Eu и трехфазным равновесиям: 4 – $\text{LiEuO}_2\text{-ss-Eu}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, 5 – $\text{LiEu}_3\text{O}_4\text{-LiEuO}_2\text{-Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, 6 – $\text{ss-Eu}_2\text{O}_3\text{-LiEuO}_2\text{-Li}_2\text{O}_2$, 9 – $\text{LiEuO}_2\text{-Li}_2\text{O-ss-LiEu}_3\text{O}_4$, 10 – $\text{LiEuO}_2\text{-Li}_2\text{O}_2\text{-Li}_2\text{O}$, 12 – $\text{Li}_2\text{O-ss-EuO-ss-LiEu}_3\text{O}_4$, 13 – $\text{Eu-Li}_2\text{O-ss-EuO}$. Равновесию $\text{Li-Li}_2\text{O-Eu}$ соответствует нижняя правая часть x - y -проекции (рис. 5). Равновесия 14 ($\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8\text{-LiEu}_3\text{O}_4$), 15 ($\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Eu}_3\text{O}_4\text{-LiEu}_3\text{O}_4$) и 16 ($\text{Eu}_3\text{O}_4\text{-EuO-LiEu}_3\text{O}_4$) являются гипотетическими.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании массива собственных экспериментальных данных, полученных при отжиге смесей прекурсоров с заданным элементным составом в окислительной, инертной и восстановительной атмосферах, построена x - y -проекция P - T - x - y -фазовой диаграммы системы Li-Eu-O , демонстрирующая фазовые равновесия с участием существующих в данной системе кристаллических фаз. Обнаружено существование протяженных твердых растворов Li_2O в EuO , Eu_2O_3 и LiEu_3O_4 . Для систем Li-REE-O подобное построение выполнено впервые.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Элементный анализ (ICP-MS, CHNS) выполнен с использованием научного оборудования ЦКП “Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00576).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Коллектив авторов заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matthias B.T., Bozorth R.M., Van Vleck J.H. // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 7. № 5. P. 160.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.160>
2. Schmehl A., Vaithyanathan V., Herrnberger A. et al. // Nature Mater. 2007. V. 6 P. 882.
<https://doi.org/10.1038/nmat2012>
3. Steeneken P.G., Tjeng L.H., Elfimov I. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 047201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.047201>
4. Hasegawa Y. // Chem. Lett. 2013. V. 42. № 1. P. 2.
<https://doi.org/10.1246/cl.2013.2>
5. Lettieri J., Vaithyanathan V., Eah S.K. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 975.
<https://doi.org/10.1063/1.1593832>
6. Borukhovich A.S. // Mod. Electron. Mater. 2020. V. 6. № 3. P. 113.
<https://doi.org/10.3897/j.moem.6.3.54583>
7. Borukhovich A.S., Troshin A.V. Europium Monoxide Semiconductor and Ferromagnet for Spintronics. Springer Series in Materials Science. Springer, 2018. V. 265. 189 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-76741-3>
8. Королева Л.И. Магнитные полупроводники. М.: Физический факультет МГУ, 2003. 312 с.
9. Бамбуров В.Г., Борухович А.С., Самохвалов А.А. Введение в физико-химию ферромагнитных полупроводников. М.: Металлургия, 1988. 206 с.
10. Parfenov O.E., Averyanov D.V., Tokmachev A.M. et al. // J. Condens. Matter Phys. 2016. V. 28. № 22. P. 226001.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/22/226001>
11. Kats V.N., Nefedov S.G., Shelukhin L.A. et al. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 19. P. 100640.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100640>
12. Kabanov V., Korenyuk S., Fedorenko Y. // Thin Solid Films. 2001. V. 400. № 1–2. P. 116.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01469-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01469-9)
13. Hashimoto Y., Wakeshima M., Matsuhira K. et al. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 8. P. 3245.
<https://doi.org/10.1021/cm010728u>
14. Waintal A., Gondrand M. // Mater. Res. Bull. 1967. V. 2. № 9. P. 889.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(67\)90099-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(67)90099-2)
15. Julien C.M., Mauger A., Zaghbi K., Groult H. // Inorganics. 2014. V. 2. № 1. P. 132.
<https://doi.org/10.3390/inorganics2010132>
16. Cantwell J.R., Roof I.P., Smith M.D. et al. // Solid State Sci. 2011. V. 13. № 5. P. 1006.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.02.001>
17. Bärnighausen H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1970. V. 374. № 2. P. 201.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19703740209>
18. Bärnighausen H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1967. V. 349. № 5–6. P. 280
<https://doi.org/10.1002/zaac.19673490508>
19. Nyokong T., Greedan J.E. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 1. P. 398.
<https://doi.org/10.1021/ic00131a071>

20. *Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 551.
<https://doi.org/10.1134/s0036023617050059>
21. *Nipan G.D., Buzanov G.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 14. P. 1689.
<https://doi.org/10.1134/s0036023616140035>
22. *Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T.* // Dokl. Chem. 2015. V. 465. V. 1. P. 268.
<https://doi.org/10.1134/s0012500815110063>
23. *Buzanov G.A., Nipan G.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1035.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070051>
24. *Chang K., Hallstedt B.* // CALPHAD. 2011. V. 35. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.02.003>
25. *Massalski T.B.* Binary Alloy Phase Diagrams – 2nd edition. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. 1990. 3589 p.
26. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 542 с.
27. *Sun Y., Qiao Z.* // High Temp. Mater. Process. 1999. V. 3. № 1. P. 125.
<https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.v3.i1.110>
28. *Rudolph D., Enseling D., Jüstel T., Schleid T.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. № 21. P. 1525.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700224>
29. *Nakajima H., Nohira T., Ito Y.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2004. V. 7. № 5. P. E27.
<https://doi.org/10.1149/1.1664052>