

УДК 543.62

**СТЕХИОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ  
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ  
ТОНКИХ ПЛЕНОК И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ****В.В. Малахов**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*  
E-mail: malakhov@catalysis.ru

*Статья поступила 2 мая 2017 г.*

Изложены принципы стехиографии и "безэталонного" стехиографического метода дифференцирующего — разделяющего — растворения (ДР), применяемого для исследования состава и структуры тонких пленок и наноструктурированных систем: пленок ВТСП 123 различного состава, многослойных пленок Al—Au—Sn—Co—Mn, Si/SiO<sub>2</sub>/Ni(Cr)—Cu—Cu<sub>2</sub>S, Cr—Cu—S и Cu—S, пленок Bi—Ti—O на подложке Ru/SiO<sub>2</sub>/Si, Mn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S и ZnS—EuS, а также наноструктурированного феррита марганца в матрице боратных стекол, нанодисперсных композитных сорбентов и катализатора Co—Si—Pt—O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированного наноразмерными частицами Pt и оксидного предшественника катализатора синтеза углеродных нанотрубок Fe<sub>2</sub>Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

DOI: 10.26902/JSC20170811

**Ключевые слова:** стехиографический метод дифференцирующего растворения, фазовый состав тонких пленок.

В химии и материаловедении широко распространено выражение "химический состав и фазовый состав". При этом под химическим составом веществ подразумевают их элементный состав. Химики не умеют и не знают как определять фазовый состав твердых неорганических веществ. Это делают физики, используя дифракционные и спектроскопические методы.

Можно перечислить причины отсутствия эффективных химических методов фазового анализа. При одинаковой стехиометрии твердые фазы различаются как по атомной (кристаллической, аморфной) структуре, так и при переходе от нано- к макроструктуре, что обуславливает непостоянство характеристик всех их физических и химических свойств. При этом невозможно приготовить эталоны фаз, адекватные таким реальным образцам. Твердые фазы невозможно диспергировать до элементарных химико-структурных образований (формульных единиц) и невозможно использовать методы, применяемые для разделения жидких и газообразных смесей. Число химических элементов мало, и все они известны, число же соединений элементов неограниченно велико. Поэтому при анализе реальных многоэлементных гетерофазных объектов заранее всегда неизвестно, какие именно фазы необходимо разделять и определять.

Однако главная объективная причина отсутствия химических методов фазового анализа заключается в самой парадигме современной аналитической химии, имя которой — химическое равновесие. Твердые многоэлементные многофазные вещества — это всегда неравновесные системы. Равновесие в таких системах недостижимо, поскольку различные фазы в твердом теле пространственно разобщены и не имеют как транспортных путей, так и условий для своего взаимодействия. Процессы растворения большинства твердых фаз являются необратимыми.

С другой стороны, количественное содержание твердых фаз в системах твердое—жидкость не влияет на равновесие в жидких фазах. Поэтому в рамках упомянутой парадигмы проблему фазового анализа решить невозможно, эта проблема действительно долго оставалась нерешенной.

Разделение веществ — ключевая проблема процессов химического анализа твердых смесей, разделение которых фактически всегда возможно только при растворении, так как невозможен перенос нелетучих твердых фаз в газовую фазу. Неоспоримым фактом является то, что поток продуктов процесса растворения, начинающийся с поверхности твердых веществ и переходящий к объему, содержит всю информацию о химическом, в том числе фазовом и поверхностном составе этих веществ. При остановке потока и гомогенизации раствора вся эта информация омертвляется. Такой поток растворяющихся веществ подобен потоку ионов из ионного источника масс-спектрометра или потоку подвижной фазы с разделяемыми веществами в хроматографической колонке. Это важный и содержательный вывод, позволяющий рассматривать процессы растворения с принципиально новых позиций. Заметим, что возможность начала процессов растворения в системах твердое—жидкость определяют термодинамические факторы, дальнейший ход этих процессов зависит от кинетических факторов.

Как выявить в потоке сложную, многоликую и меняющуюся по ходу растворения информацию о фазовом составе растворяющегося вещества? Ответом на этот вопрос стало создание новых принципов стехиографии и стехиографических методов. Первым был разработан метод фазового анализа — стехиографический метод дифференцирующего (*разделяющего*) растворения (ДР). Это безталонный метод: градуировку приборов проводят по стандартам химических элементов, а результат анализа получают в виде стехиометрических формул твердых фаз и их количественном содержании в анализируемой смеси. Для этого не требуется селективного разделения фаз. С одинаковым успехом возможен анализ как кристаллических, так и аморфных веществ. Чувствительность ДР на 2—3 порядка выше, чем РФА, поэтому возможен микроанализ при массе образца ~ мкг. ДР — это инструментальный метод, и полностью компьютеризированный стехиограф метода подобен полярографу Я. Гейровского (Нобелевская премия 1959 г.), но с тем отличием, что вместо потока электронов в полярографе, в стехиографе — это потоки протонов, реагентов-восстановителей и окислителей, что несоизмеримо расширяет возможности стехиографа, вовлекая в аналитический процесс не только окислительно-восстановительные, но и кислотно-основные реакции. Отсутствие необходимости в селективном разделении — уникальное свойство метода ДР, являющееся следствием того, что кинетические зависимости растворения элементов регистрируются независимо друг от друга с помощью спектрометра АЭС ИСП. Суммарные кинетические кривые ДР, строящиеся как результат наложения одной на другую кинетических кривых растворения элементов и фаз в единой временной шкале. Это принципиально отличает зависимости ДР от вольт-амперограмм, масс-спектрограмм, хроматограмм или дифрактограмм как единых кривых, с последовательно появляющимися сигналами разделенных компонентов. Для ДР возможны три ситуации при разделении фаз: отсутствие разделения, селективное разделение и веерное разделение.

Ограничения метода ДР и факторы, искажающие его результаты, немногочисленны. К ним относятся эффекты образования осадков и газообразных продуктов во время растворения и пассивация поверхности растворяемого вещества. Затруднена также регистрация процессов растворения фаз или очень быстрых, или очень медленных. Детектор стехиографа, спектрометр АЭС-ИСП, не определяет полный элементный состав растворов, включающих О, Н, N и некоторые другие элементы. Подробные сведения о стехиографии и стехиографическом методе ДР можно найти в [ 1—4 ].

В этой статье рассмотрены химико-аналитические подходы к исследованию состава тонких пленок и наноразмерных систем. Главное внимание уделяется возможностям метода ДР определять в пленках их фазовый состав, состав поверхности и различные проявления пространственной неоднородности состава в объеме пленок. Физико-химические аспекты исследований пленок здесь затронуты в минимальной степени, поскольку все подобные сведения можно узнать

Т а б л и ц а 1

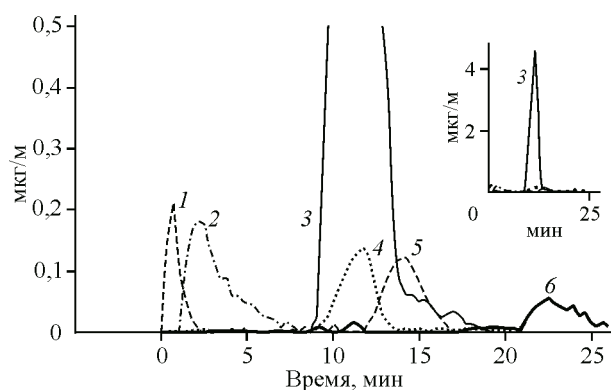
Условия дифференцирующего растворения смесей твердых фаз различной природы

Твердая фаза	Растворитель	Температура
	<b>Жесткие условия</b>	
Труднорастворимые шпинели	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HClO}_4$	$\sim 300^\circ\text{C}$
Силикаты		
Алюмосиликаты	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$	
Цеолиты		
Труднорастворимые оксиды	$\text{HCl} + \text{HF}$	$60\text{--}75^\circ\text{C}$
Сульфиды		(водные растворы)
Свободные элементы, металлы	$\text{HCl} + \text{HNO}_3$	
Оксиды (основные, кислотные)		
Гидроксиды	$\text{HCl}$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{HNO}_3$	
Нерастворимые соли		
Водорастворимые соли	$\text{H}_2\text{O}$	$\approx 20^\circ\text{C}$
	<b>Мягкие условия</b>	

из соответствующих публикаций, приведенных ниже для каждого конкретного случая. Табл. 1 содержит массив данных, касающихся унифицированных условий ДР, создаваемых при анализе твердых веществ различной природы.

#### ПЛЕНКИ ВТСП РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Уникальные результаты получены при анализе методом ДР тонких пленок сверхпроводящей фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Y123) на сапфировых подложках, титаната стронция и кремния [5, 6]. На рис. 1 приведены результаты ДР-анализа гетерофазной пленки толщиной около  $600 \text{ \AA}$ , в которой



наряду с основной фазой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  обнаружены микроколичества примесных фаз. В матрице пленки 123 (3) эти фазы расположены на поверхности пленки (1, 2), в объеме (4, 5) и под пленкой — на границе раздела с подложкой (6).

Рис. 1. Результаты ДР-анализа тонкой пленки ВТСП 123, фазы, мкг: ВаО — 0,54 (1);  $\text{Ba}_2\text{CuO}_x$  — 0,37 (2);  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  — 28,2 (3);  $\text{Y}_2\text{O}_3$  — 0,95 (4); ВаО — 0,90 (5);  $\text{CuO}$  — 0,64 (6)

Т а б л и ц а 2

Результаты метода ДР для допирования тонких пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  добавками Nb —  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_y$ ,  $x \leq 0,8$

№	Степень допирования, %	$x$	Фазы-примеси, %	Сверхпроводимость
1	88,5	0,18	$\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$ 5,0 $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ~ 3,0	Да
2	75,0	0,27	$\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$ ~ 18,0 $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ ~ 4,0	Да
3	36,0	0,47	$\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$ ~ 28,0 $\text{Ba}_2\text{YNbO}_6$ ~ 35,0	Да
4	—	0,75	Полифазный образец	Нет

Метод ДР был эффективен при изучении гетеродиффузионных процессов в системе пленка—подложка для системы Y123—сапфир, где установлено, что значительный поток алюминия из состава подложки к поверхности пленки реален лишь в случае поликристаллического состояния пленок, и он отсутствует, если пленки строго стехиометрические и монокристаллические. С помощью метода ДР изучен детально процесс формирования фазы Y123 в пленках, осаждаемых на подложке при температурах от 25 до 800 °С методом лазерной абляции. Эффект образования аморфной фазы Y123 (не обнаруживаемой РФА) был зафиксирован уже при 100 °С, которая при 500 °С переходит в кристаллическое состояние, становясь монокристаллической лишь при 775 °С. Обнаружение в пленках методом ДР аморфной фазы Y123 привело к предположению об образовании этой фазы на подложке при наличии оксидных газовых кластеров, что было позже подтверждено прямыми масс-спектральными исследованиями. Важным для измерения свойств пленок было доказательство, что определенная аналитически брутто-стехиометрия пленки не гарантирует ее однофазности.

**Тонкие пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , допированные Nb.** Эффективность метод ДР здесь проявилась установлением природы твердых растворов и их предельных составов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_y$ ,  $x \leq 0,8$  (табл. 2).

**Пленки люминофоров ZnS, допированные Eu и Mn.** Пленки получали методом MOCVD, осаждая соответствующие бинарные сульфиды на кремниевую подложку термическим разложением летучих дитиокарбоматов. Метод ДР здесь был чувствителен к определению низкой ( $\leq 0,05$  ат.%) растворимости EuS в ZnS и информативен, демонстрируя специфичность формирования фазового состава пленок за пределом этой растворимости. В этом случае в определенных условиях напыления были обнаружены низкоразмерные кластеры EuS, покрытые органической "шубой" из продуктов разложения лиганда, исключаяющей их слияние. Детектирование такой фазы EuS методом РФА было вне его возможности, пока, потеряв шубу, они сливались в макрообразование [7, 8].

В работе [8] показана эффективность метода ДР в обнаружении неравновесных пересыщенных поверхностных состояний пленок твердых растворов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  и  $\text{Eu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , образуемых этими системами (рис. 2).

**Многослойные пленки системы Al—Au—Sn—Co—Mn.** Рис. 3 демонстрирует результаты ДР-анализа пленок толщиной 1000 Å, перспективных для электронной техники. На сапфировой подложке с предварительно нанесенным слоем Au 100 Å далее осаждали Al, а затем суммарно элементы Sn, Co, Mn для реализации фазы состава  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ . Следуя данным ДР-анализа, был сделан вывод об отсутствии такого соединения в пленках, с доказательством формирования слоя золота толщиной 100 Å с разрешающей способностью метода ДР в 5 Å.

**Многослойные пленки состава Si/SiO<sub>2</sub>/Ni(Cr)—Cu—Cu<sub>2</sub>S.** ДР-анализ был основным средством химической характеристики многослойных пленок задаваемого состава

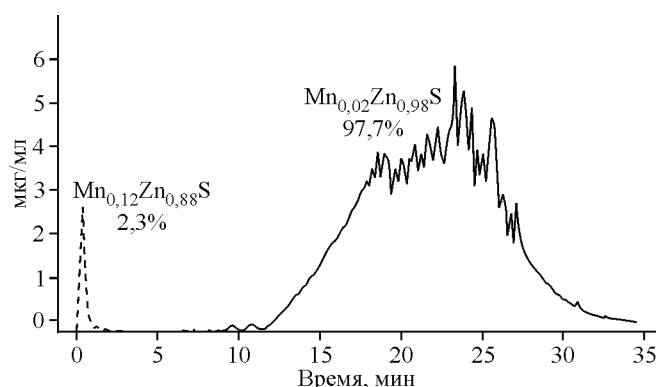


Рис. 2. Неравновесный пересыщенный твердый раствор  $\text{Mn}_{0,12}\text{Zn}_{0,88}\text{S}$  в поверхностных слоях пленок  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$

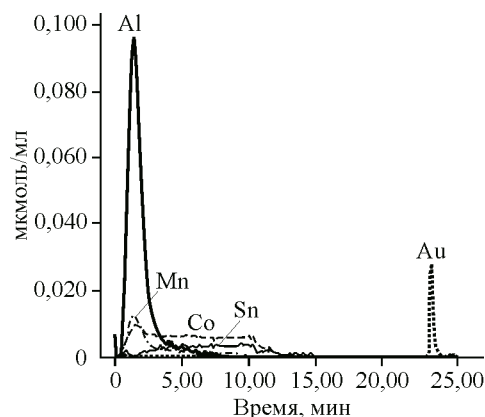


Рис. 3. Результаты ДР-анализа многослойной пленки толщиной  $\sim 1000 \text{ \AA}$

Т а б л и ц а 3

Сравнение результатов ДР и РФЭС при анализе многослойных пленок

Предполагаемый состав и метод напыления пленок	Определяемые параметры	Метод ДР Разрешение 5—10 Å		Метод РФЭС, съем $\sim 500 \text{ \AA}$
		Фаза	Толщина слоя, Å	
Si/SiO <sub>2</sub> /Cr/Cu/Cu <sub>2</sub> S Метод CVD	Состав и толщина слоев, Å (без Si/SiO <sub>2</sub> )	Cu <sub>x</sub> O	120	Cu <sub>x</sub> O не обн.
		Cr <sub>x</sub> S	45	Cr не обн.
		Cu	4100	Cu не обн.
		Cu <sub>x</sub> S	280	Cu <sub>x</sub> S –300
Si/SiO <sub>2</sub> /Cr/Cu/Cu <sub>2</sub> S Метод PVD	Состав и толщина слоев, Å (без Si/SiO <sub>2</sub> )	Cu <sub>x</sub> O	10	Cu <sub>x</sub> O не обн.
		Cr <sub>x</sub> S	1400	Cr не обн.
		Cu	4620	Cu не обн.
		Cu <sub>x</sub> S	415	Cu <sub>x</sub> S –200

Si/SiO<sub>2</sub>/Cr/Cu/Cu<sub>2</sub>S и Si/SiO<sub>2</sub>/Cr/Ni/Cu/Cu<sub>2</sub>S, полученных методами PVD и CVD. Методом ДР был определен не только состав и толщина каждого слоя, но и природа межслоевого взаимодействия. Сравнение ДР результатов с таковыми, полученными методом сканирующей рентгенофотозлектронной спектроскопии, отражает табл. 3. Можно видеть, что данные метода ДР, характеризующиеся большей информативностью, надежно определяют состояние межслоевых границ.

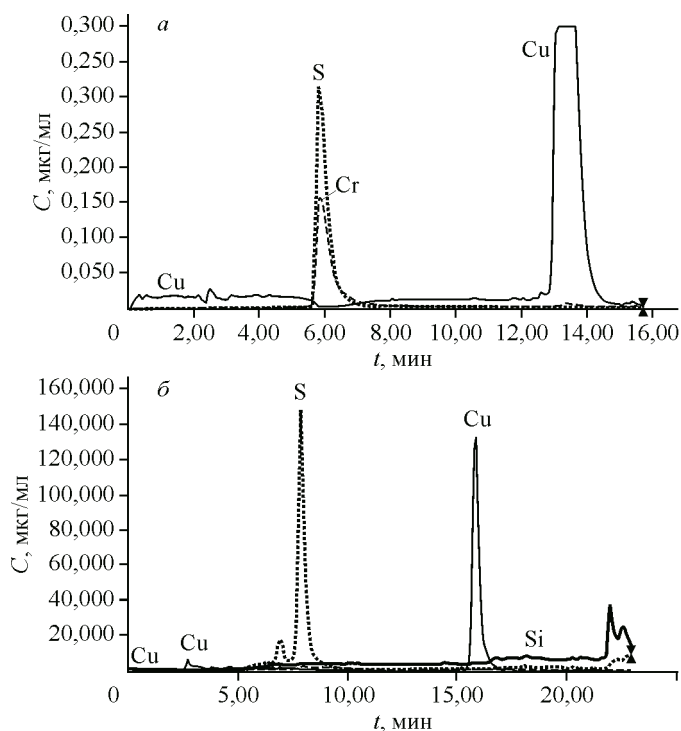
**Многослойные пленки Ni—Cu—S, Cu—S, Cr—Cu—S.** Пленки толщиной 60—500 Å готовили методами PVD и CVD на разных подложках. Данные ДР метода относительно их элементного и фазового состава на разных стадиях приготовления демонстрирует рис. 4. Видно, что тонкая, около 70 Å, многослойная пленка формируется из слоев предполагаемого состава Cu<sub>2</sub>S, Cu, Cr/SiO<sub>2</sub>, Si и ее реальный состав значительно отличается от заданного.

**Тонкие пленки Bi—Ti—O на подложке Ru/SiO<sub>2</sub>/Si. Слой Bi—Ti—O.** На рис. 5 приведены результаты ДР-анализа 100 Å. Пленки Bi—Ti—O на подложке из слоев Ru/SiO<sub>2</sub>/Si. Обнаружено образование соединения с фрагментарной формулой Ti<sub>1</sub>Bi<sub>1</sub>O<sub>x</sub> с содержанием 12 мас.%. Методом РФЭС факт взаимодействия титана и висмута также обнаружен, но представлен без каких-либо количественных характеристик.

#### НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Как правило, толщина тонких пленок составляет десятки—сотни нанометров, и в тех же пределах находятся размеры частиц дисперсных веществ и материалов.

Рис. 4. Результаты ДР-анализа тонкой (около 70 Å) многослойной пленки со слоями предполагаемого состава  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Cu, Cr/SiO<sub>2</sub>, Si; результаты ДР многослойных пленок Cr—Cu—S (а) и Cu—S (б)



### Наночастицы феррита марганца в матрице боратных стекол.

Наночастицы феррита марганца (5—50 нм) распределены в объеме боратного стекла  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  с добавками оксидов железа(III) и марганца(II). Эти прозрачные объекты проявляли свойства магнито-упорядоченных систем с высокой величиной намагниченности, поэтому определение их состава и структуры на фоне матричной стеклянной фазы представляло особые трудности. Задача впервые была решена с использованием методов ДР и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), когда удалось снять затруднения благодаря предварительному препаративно-избирательному выделению концентрата наночастиц с коэффициентом концентрирования около 10. Концентрат получали при избирательном растворении стеклянной матрицы в статическом реакторе с 0,1 М раствором NaOH, где частицы феррита нерастворимы. Было показано, что конгломерат наночастиц в концентрате является пространственно неоднородной фазой переменного состава  $\text{Mn}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ , образуемого фазами  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  [ 10 ].

**Нанодисперсные композитные сорбенты.** Метод ДР использовали для определения фазового состава композитных сорбентов диоксида углерода и воды, получаемых диспергированием неорганических солей (сульфатов, хлоридов и бромидов щелочных и щелочноземельных металлов) в поры матриц: мезо- и микропористого силикагеля,  $\gamma$ -оксида алюминия или пористых углеродных материалов [ 11, 12 ]. Формирование свойств сорбентов происходит как за счет диспергирования их компонентов до наноразмеров, так и вследствие физико-химического взаимодействия между компонентами.

В пористой структуре сорбентов твердые сульфаты диспергированы до наночастиц и в порах матриц с диаметром 6—8 нм образуется рентгеноаморфная фаза, а в порах  $\geq 15$  нм — кристаллическая. Сорбционное равновесие в таких системах зависит от соотношения кристаллической и аморфной фаз соли. Методом ДР впервые были обнаружены и количественно охарактеризованы обе такие формы.

Как правило, активные компоненты таких сорбентов являются аморфными (рис. 6) и в образце сорбента "сульфат магния на силикагеле КСК", кроме фазы сульфата магния, был обнаружен магний, адсорбированный поверхностью силикагеля, вероятнее всего, за счет ионного обмена с протонированной поверхностью силикагеля. Аналогичные

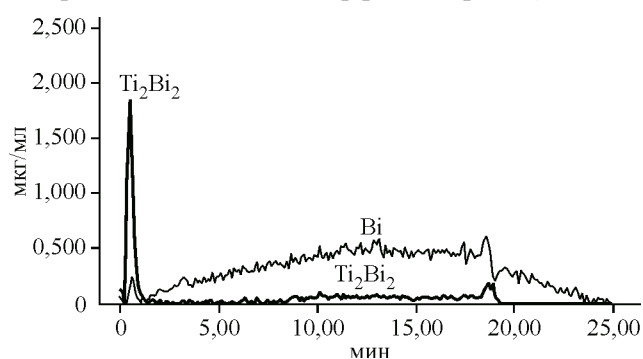


Рис. 5. Результаты ДР-анализа тонкой пленки (около 100 Å) Bi—Ti—O на подложке Ru/SiO<sub>2</sub>/Si

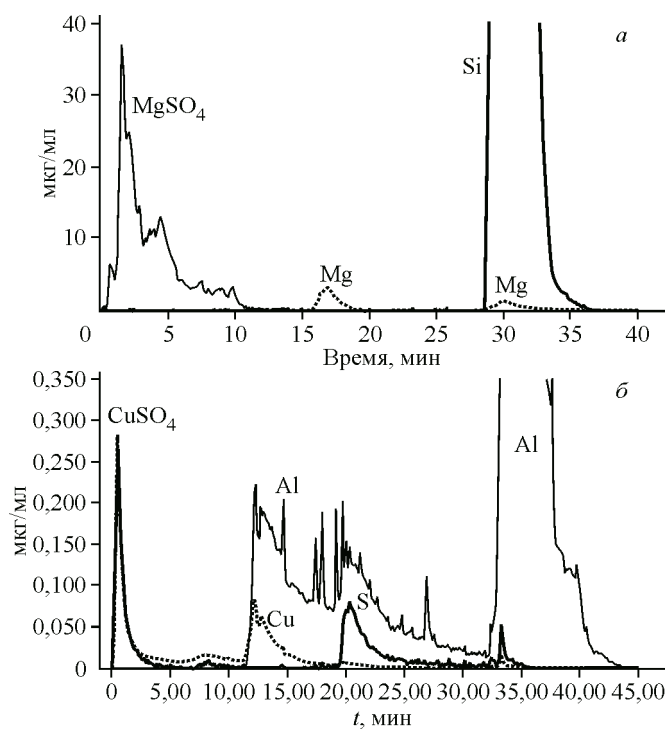


Рис. 6. Результаты ДР-анализа сорбентов и продуктов взаимодействия солей с их поверхностью:  $\text{MgSO}_4/\text{SiO}_2$  (а) и  $\text{CuSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (б)

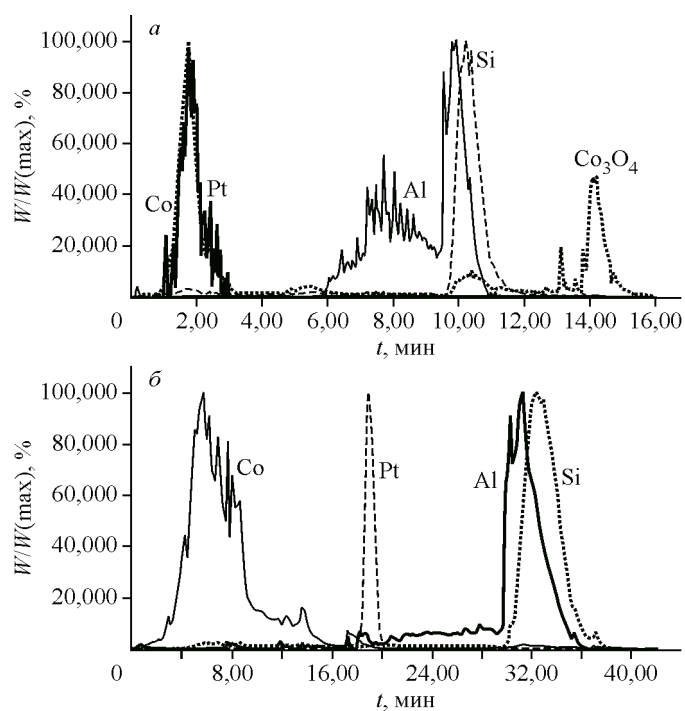


Рис. 7. Катализатор  $\text{Co—Al—O/SiO}_2$ , модифицированный добавками Pt, мас. % в виде наночастиц 2—10 нм: Co 33,1, Al 63,4, Si 3,45, Pt 0,05

поверхностные формы активных компонентов обнаружены и в образцах сорбентов, содержащих сульфат меди и хлорид кальция. Подобные данные с помощью структурных методов получить не удалось.

ОБРАЗЦЫ КАТАЛИЗАТОРА Co—Si—Pt—O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

На рис. 7 приведены ДР-зависимости двух образцов Co—Si—Pt—O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, которые характеризуются совершенно одинаковым валовым элементным составом, мас. %: Co 33,1, Al 63,4, Si 3,45 и Pt 0,05. Образцы были приготовлены восстановлением водородом в различных условиях, и они, как это следует из данных ДР, проявляли различную неоднородность этого состава. ДР-зависимости в этом случае даны в форме, нормированной на максимальную скорость растворения. Это важно для представления всех их в одном масштабе при различии в концентрациях компонентов в пределах четырех порядков. Они наглядно демонстрируют существенное различие этих образцов как по химическому составу, так и по его пространственной неоднородности. Платина в составе катализатора находится в виде наночастиц 2—10 нм, и поведение различных форм Pt, обнаруженных методом ДР, чрезвычайно важно знать. Метод РФА при концентрации Pt 0,05 % вообще "не видит" этого элемента. В первом образце (см. рис. 7, а) вся Pt вместе с частью восстановленного Co одновременно переходит в раствор HCl. Этот результат, скорее всего, свидетельствует, что наночастицы металлической платины находятся на поверхности частиц металлического кобальта и по мере растворения кобальта в HCl также уносятся потоком растворителя в виде коллоидного раствора. Во втором образце восстановление кобальта было полным, и этот процесс сопровождался дифференциацией металлических Co и Pt (см. рис. 7, б). Платина перешла только в растворе царской водки, вслед за кобальтом.

**Fe<sub>2</sub>Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как предшественник катализатора синтеза углеродных нанотрубок.** Образец состоял из частиц размером ~30 нм с удельной поверхностью  $S_{уд} > 300 \text{ м}^2/\text{г}$ . По данным РФА, образец был полностью аморфным, и какие-либо сведения о его фазовом составе получить не удалось [13, 14]. Методом ДР определен его фазовый состав, установлена стехиометрия каждой фазы и найдено количественное содержание каждой из них в общей смеси, мас. %: Co<sub>1</sub> 2,8, Co<sub>0,25</sub>Fe<sub>0,26</sub>Al<sub>1</sub> 46,5, Fe<sub>1</sub> 12,4, Co<sub>0,32</sub>Fe<sub>0,68</sub>Al<sub>1</sub> 38,3, с суммарным содержанием 100 %.

Выделены фазы оксидов Co<sub>1</sub> и Fe<sub>1</sub> (CoO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), установлено, что в фазе Co<sub>0,25</sub>Fe<sub>0,26</sub>Al<sub>1</sub> все железо в степени окисления Fe<sup>2+</sup>, и состав этой фазы отвечает формуле MO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которой M = Co<sup>2+</sup> + Fe<sup>2+</sup>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малахов В.В. // Докл. АН СССР. – 1986. – **290**, № 5. – С. 1152.
2. Малахов В.В., Васильева И.Г. // Успехи химии. – 2008. – **77**, № 4. – С. 370 – 392.
3. Malakhov V.V. In: Voltammetry: Theory, Types and Applications. / Ed. Y. Saito and T. Kikuchi. – New York: Nova Science Publishers, 2014. Chapter 2, pp. 43 – 85.
4. Малахов В.В. // Журн. аналит. химии. – 2017. – **72**, № 6. – С. 1 – 15.
5. Васильева И.Г., Власов А.А., Гибнер Я.И., Малахов В.В. // Докл. АН. – 1992. – **324**, № 3. – С. 596.
6. Vasilyeva I.G., Vlasov A.A., Malakhov V.V., Predtechensky M.R. // Thin Solid Films. – 1997. – **292**. – P. 85 – 90.
7. Bessergenev V.G., Ivanova E.N., Kovalevskaya Yu.A., Gromilov S.A., Kirichenko V.N., Zemskova S.M., Vasilieva I.G. // Mat. Res. Bull. – 1995. – **30**, N 11. – P. 1393 – 1400.
8. Bessergenev V.G., Ivanova E.N., Kovalevskaya Yu.A., Vasilieva I.G., Varand V.L., Zemskova S.M., Lariov S.V., Kolesov B.A., Ayupov B.M., Logvinenko V.A. // Mat. Res. Bull. – 1997. – **32**, N 10. – P. 1403 – 1410.
9. Vasilyeva I.G., Ivanova E.N., Vlasov A.A., Malakhov V.V. // Mater. Res. Bull. – 2003. – **38**, N 3. – P. 409 – 420.
10. Васильева И.Г., Довлитова Л.С., Зайковский В.И., Малахов В.В., Эдельман И.С., Степанов А.С., Александров К.С. // Докл. АН. – 2005. – **401**, № 3. – С. 349 – 352.
11. Гордеева Л.Г., Губарь А.В., Плясова Л.М., Малахов В.В., Аристов Ю.И. // Кинетика и катализ. – 2005. – **46**, N 5. – С. 780 – 786.
12. Gordeeva L.G., Glaznev I.S., Savchenko E.V., Malakhov V.V., Aristov Y.I. // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – **301**. – P. 685 – 691.
13. Довлитова Л.С., Почтарь А.А., Малахов В.В. // Журн. структур. химии. – 2014. – № 6. – С. 1222 – 1228.
14. Малахов В.В., Пармон В.Н. // Докл. АН. – 2016. – **466**, № 1. – С. 55 – 58.