

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.49 + 541.64 + 543.226

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$, $[\text{CuNi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ И $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_2$ С ОБРАЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

© 2021 г. Л. И. Юданова^{a,*}, А. В. Ищенко^b, Н. А. Рудина^b^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия^b Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

*e-mail: judanova@niic.nsc.ru, judanova@ngs.ru

Поступила в редакцию 15.10.2020 г.

После доработки 15.10.2020 г.

Принята к публикации 03.11.2020 г.

Проведено сравнение термоаналитических характеристик, а также состава и строения твердых продуктов термического разложения *орто*-фталатов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$, $[\text{CuNi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_2$. Установлено, что процесс термического разложения этих соединений при нагревании до 500°C в атмосфере He условно можно разделить на две стадии: дегидратацию и декарбоксилирование. В полимерную матрицу композита, полученного термическим разложением $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$, внедрены полимерные конгломераты, содержащие наночастицы Cu без оболочки, размер которых достигает 75 нм. Термолизом $[\text{CuNi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ получены наночастицы, внедренные в полимерную матрицу композитов, трех видов размером: 40–85, 15–25 и 10–15 нм, являющиеся твердыми растворами $\text{Cu}_x/\text{Ni}_{1-x}$ различного состава. Установлено, что температура начала декарбоксилирования $[\text{CuNi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ на третьей ступени второй стадии с образованием трехфазной области коррелирует с температурой распада твердых растворов $\text{Cu}_x/\text{Ni}_{1-x}$ в бинарной системе металлов, по-видимому, вследствие квантово-размерного эффекта.

Ключевые слова: термическое разложение, *орто*-фталаты, наночастицы, медь, никель, твердые растворы, композиты металл/полимер, квантово-размерный эффект

DOI: 10.31857/S0044453721080318

Активно развивающееся в последние два десятилетия направление для создания новых конструкционных материалов – получение металлических и биметаллических наночастиц (НРЧ), последние из которых подразделяются на несколько типов, например, содержащие частицы металлов в оболочке из другого металла (“ядро–оболочка”), наносплавов с хаотичным или упорядоченным чередованием атомов металлов, а также однородных твердых растворов металлов, с характеристиками (например, проводимость, каталитическая активность, магнитные свойства), отличными от индивидуальных металлических НРЧ [1–4].

В качестве примера получения НРЧ типа “ядро–оболочка” можно привести термическое разложение гликолятов Cu/Ni. Способ основан на различной температуре разложения гликолятов, образующихся в кипящем щелочном растворе хлоридов (или нитратов) этих металлов в этиленгликоле. При варьировании условий разложения раствора получают почти сферические наночастицы Cu в оболочке Ni или наночастицы Ni в

оболочке Cu. Данный способ позволяет получать НРЧ достаточно большого размера: диаметр частиц Cu/Ni составляет 550–620 нм, а Ni/Cu – 270–290 нм [5]. Уменьшение размера наночастиц достигается при термическом разложении солей карбоновых непредельных (акриловой, малеиновой) или ароматических (*орто*-, терефталевой) кислот переходных металлов [1, 6, 7].

Установлено, что наиболее подходящими прекурсорами для получения биметаллических наночастиц служат твердые растворы состава $[(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (система I), $[(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (система II) ($0 < x < 1$), кристаллизующиеся в триклинной сингонии: пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 1$. Например, при нагревании образцов в системе I до 500°C средний размер наночастиц $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x = 0.5$), внедренных в матрицу композитов, составляет 15 нм, до 850°C – 25 нм, до 1200°C – 250 нм, тогда как диаметр сферических наночастиц $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}$ ($x = 0.9$), полученных разложением при 500°C образцов в системе II уменьшается до 6.5 нм [7].

Синтез двойных *орто*-фталатов переходных металлов или гомогенных твердых растворов этих соединений, термическим разложением которых возможно получение биметаллических НРЧ, достаточно затруднителен. Причиной этого, как показало структурное исследование кислотных фталатов $[M(H_2O)_6](C_8H_5O_4)_2$ ($M = Fe(II), Co(II), Ni(II)$), $[Cu(H_2O)_2(C_8H_5O_4)_2]$, является наличие для каждого из них нескольких полиморфных модификаций одинакового состава с близкими условиями кристаллизации (например, для кислотного фталата $Co(II)$ найдены три модификации [8–10], для кислотных фталатов $Ni(II)$ и $Cu(II)$ – по две модификации [11–14]). Поэтому поиск способа получения двойных *орто*-фталатов переходных металлов, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров для синтеза биметаллических НРЧ, остается актуальным до сих пор.

Задача настоящей работы – оптимизация условий синтеза, исследование и сравнение термоаналитических характеристик и продуктов разложения *орто*-фталатов $[Cu(H_2O)_2(C_8H_4O_4)]$, $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$ и $[Ni(H_2O)_2(C_8H_4O_4)](H_2O)_2$ с целью разработки способа получения биметаллических (Cu/Ni) НРЧ при термолитизе $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе $[Cu(H_2O)_2(C_8H_4O_4)]$ и $[Ni(H_2O)_2(C_8H_4O_4)](H_2O)_2$ стехиометрические количества $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ или $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (марки не ниже “ч.д.а.”) соответственно растворяли в минимальном количестве горячей дистиллированной воды и приливали горячий раствор свежеприготовленного фталата натрия (для получения которого использовали бикарбонат $NaHCO_3$ и фталевую кислоту $H_6C_8O_4$ или фталевый ангидрид $H_4C_8O_3$). Кристаллы выращивали на воздухе в течение 2–3 недель; выделяли на воронке Бюхнера и промывали несколько раз холодной дистиллированной водой. Полученные соединения окрашены в цвета соответствующих ионов: синий – для соли меди и зеленый – для соли никеля.

Кристаллы $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$ получали длительным выдерживанием (~30 суток) суспензии $[Cu(H_2O)_2(C_8H_4O_4)]$ в насыщенном растворе $[Ni(H_2O)_2(C_8H_4O_4)](H_2O)_2$ при температуре 30–40°C с периодическим перемешиванием раствора. Синтезированные кристаллы темно-зеленого цвета выделяли на воронке Бюхнера и промывали несколькими порциями холодной дистиллированной воды: в воде они практически нерастворимы. Выход продукта составил 90–95%.

Содержание металлов в исходных соединениях и получающихся при их разложении композициях определяли методом комплексометриче-

ского титрования (точность ± 0.25 мас. %) или атомно-абсорбционным методом на АА спектрофотометре Z-8000, углерода и водорода – на CHN-анализаторе (серия Euro EA 3000) (точность определения ± 0.5 мас. %). Для $[Cu(H_2O)_2(C_8H_4O_4)]$, найдено, %: С 36.1, Н 3.2, Cu 24.0; вычислено, %: С 36.4, Н 3.0, Cu 24.1. Для $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$, найдено, %: С 36.5, Н 3.0, Cu 12.8, Ni 11.1; вычислено, %: С 36.8, Н 3.0, Cu 12.2, Ni 11.2. Для $[Ni(H_2O)_2(C_8H_4O_4)](H_2O)_2$, найдено, %: С 31.5, Н 4.4, Ni 19.8; вычислено, %: С 31.6, Н 4.1, Ni 19.9.

Рентгенографическое исследование, как исходных соединений, так и продуктов их разложения проводили на дифрактометрах ДРОН-УМ1, Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, комнатная температура). Показано, что $[Cu(H_2O)_2(C_8H_4O_4)]$ (I) и $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$ (II) кристаллизуются в моноклинной сингонии с различными параметрами. Для соединения I: пр. гр. $P2_1$, $Z = 2$; $a = 10.263(7)$, $b = 6.540(9)$, $c = 6.795(8)$ Å, $\beta = 94.8(1)^\circ$, $V = 454.5(9)$ Å³, $d_{изм} = 1.93$ г/см³ [15]. Для соединения II: пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 13.2079(13)$ Å, $b = 8.0371(6)$ Å, $c = 18.1794(15)$ Å, $\beta = 96.744(9)^\circ$, $V = 1655.8$ Å³, $d_{изм} = 1.870$ г/см³, $d_{рент} = 1.873$ г/см³.

Процесс термического разложения соединений исследовали в токе He (60 см³/мин) комплексом методов: термогравиметрическим (ТГ), дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциально-термогравиметрическим (ДТГ) на дериватографе (МОМ, Венгрия) при нагревании до температуры 500°C (точность измерения температуры ± 10 К). Масса образцов в опытах 20–50 мг при точности определения потери массы $\pm 0.1\%$, скорость нагрева 2–10 К/мин, держатель образца – керамический микротигель.

Инфракрасные спектры солей и получаемых их разложением композитов регистрировали на фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

Газообразные продукты разложения *орто*-фталатов исследовали на масс-спектрометре МИ-1201 в вакууме 5×10^{-8} – 10^{-7} Торр при повышении температуры до ~350°C.

Твердые продукты термического разложения изучали методами электронной сканирующей микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6460LV (JEOL-Япония) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) на микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кэВ и разрешением по решетке 1.4 Å.

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭДРМА) элементного состава образцов

проводили на спектрометре “Phoenix” с Si(Li) детектором и разрешением по энергии ~130 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс термического разложения $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$ (I), $[\text{CuNi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ (II) и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)](\text{H}_2\text{O})_2$ (III) при нагревании до 500°C в атмосфере He условно можно разделить на две стадии: дегидратацию и декарбоксилирование (рис. 1). При дегидратации соединений I и II элиминирование координированной воды начинается при температуре 150 и 140°C соответственно и протекает в две ступени (для соединения I потеря массы составляет 13.8%; расчетное количество – 13.7%; для соединения II – 14 и 13.8%). Показана корреляция между дегидратацией воды в две ступени и структурными характеристиками соединения I. В структуре этого соединения различие длин связей Cu–O_{воды} в координационном октаэдре (1.980(5), 2.007(5) Å) составляет 0.027 Å [15].

При разложении соединения III дегидратация кристаллизационной и координированной H₂O протекает в две ступени. Первая ступень начинается при 85°C, вторая – при 120°C. Потеря массы при дегидратации составляет 23.2%, расчетное количество – 24.4%.

Химический, ИК-спектроскопический анализ промежуточной фазы и сравнение потери массы по термогравиметрической кривой с рассчитанной теоретически показывают, что по окончании дегидратации соединений I и II вода ($\nu(\text{OH}) = 3400 \text{ см}^{-1}$) удаляется практически полностью. Методом РФА установлено образование в обоих случаях кристаллических орто-фталатов состава $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$ или $[\text{CuNi}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ соответственно, тогда как элиминирование кристаллизационной и координированной H₂O при разложении соединения III приводит к образованию аморфной фазы [12].

Декарбоксилирование соединений I и III на второй стадии протекает в две, соединения II – в три ступени. Начало первой ступени разложения соединения I соответствует 275°C. Промежуточной фазой, образующейся при термоллизе, является фталат одновалентной Cu(I), так же, как при разложении изученных ранее орто-фталатов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2]$ [12]. Об этом свидетельствует расчет степени превращения вещества (α) по формуле: $\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_f)$; m_t – масса вещества в произвольный момент времени t (или температуры T), m_0 и m_f – масса вещества в начале и в конце стадии соответственно. Потеря массы – 30.0% (расчетное количество при элиминировании половины фталат-анионов – 31.1%). Разложение на второй ступени начинается при 300°C, потеря массы –

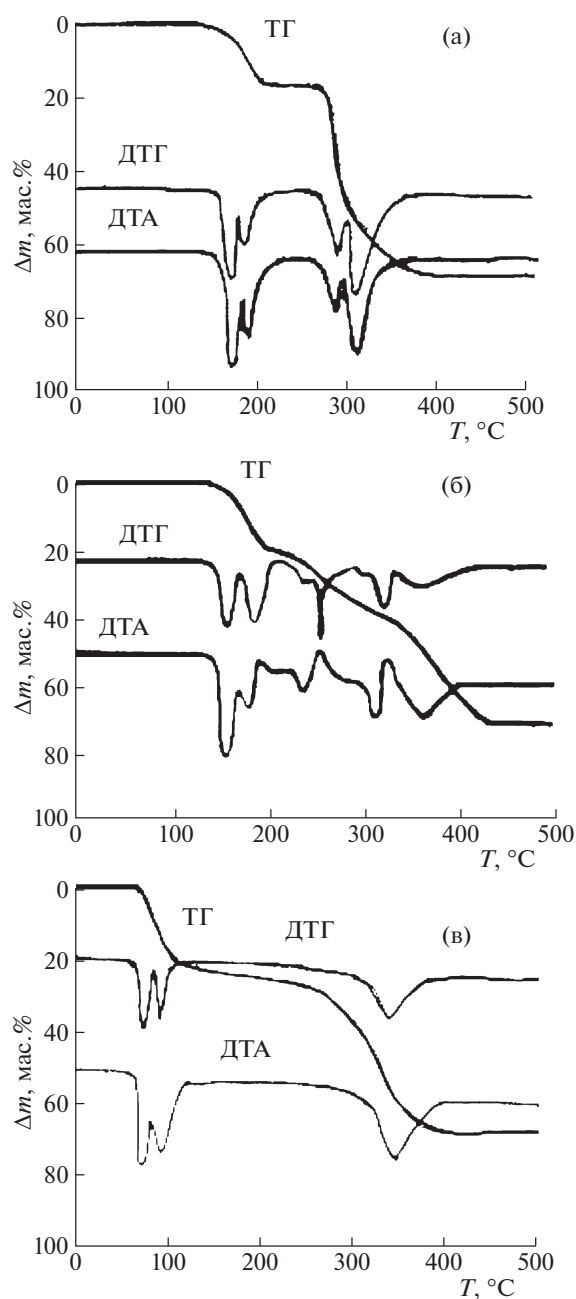


Рис. 1. Термические кривые процесса разложения $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$ (а), $[\text{CuNi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ (б) и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)](\text{H}_2\text{O})_2$ (в).

24.4%. Общая потеря массы вещества по окончании процесса составляет 68.2%.

При декарбоксилировании соединения II, которое начинается при температуре 225°C, к разложению соли на первой ступени второй стадии добавляется восстановление $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, проходящее, по-видимому, с образованием промежуточной фазы, содержащей ион одновалентной меди. В пользу такого предположения свидетельствуют как присутствие экзотермического эф-

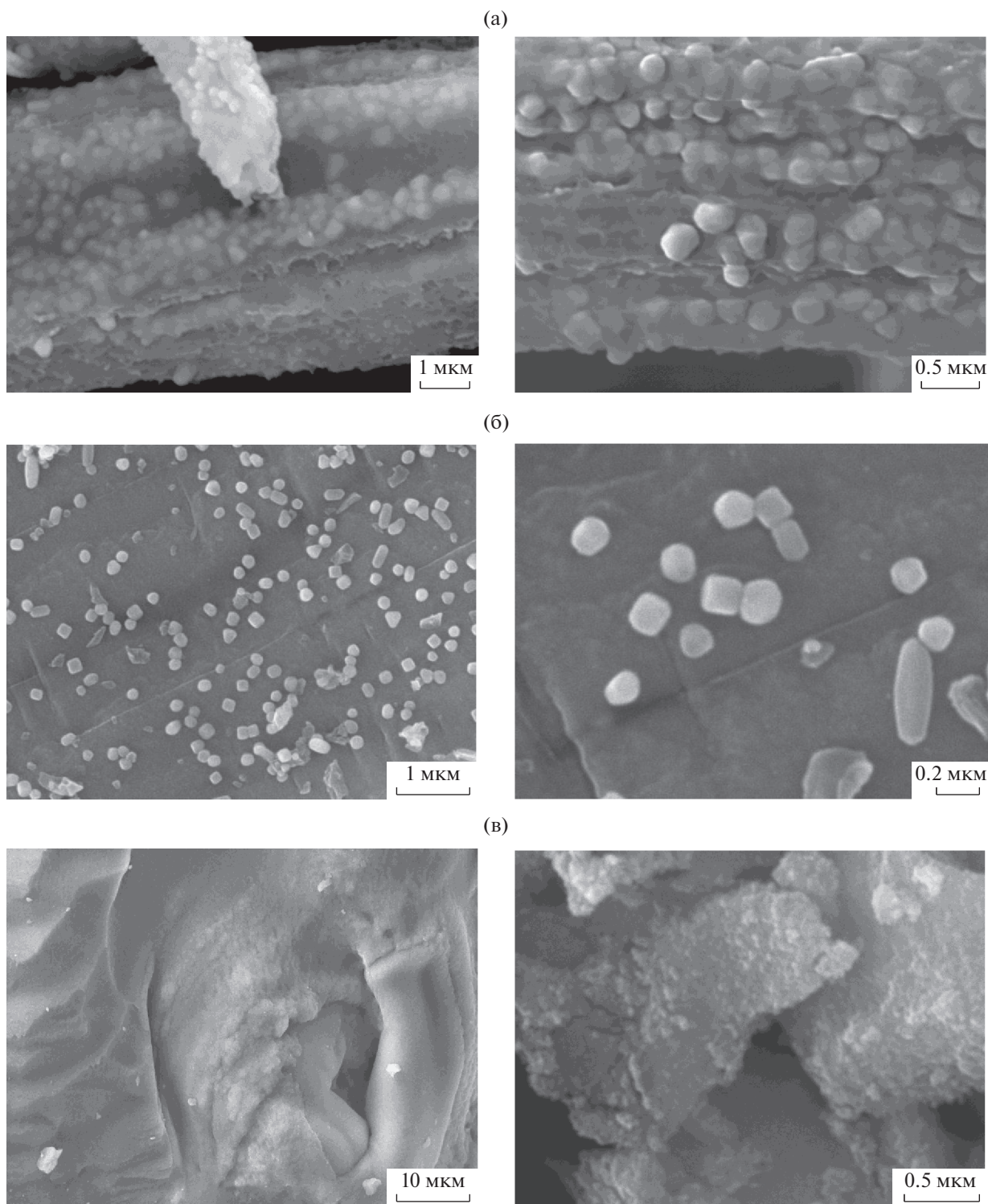


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии композитов, полученных при разложении $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$ (а), $[\text{Cu-Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ (б) и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)](\text{H}_2\text{O})_2$ (в).

фекта на кривых ДТА этого соединения, так и то, что практическая потеря массы (17.8%), рассчитанная по кривой ТГ на первой ступени, незначительно превышает потерю массы при элиминиро-

вании половины фталат-анионов, принадлежащих в соединении II катиону меди (15.7%) (коррелирует с восстановлением $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$). На второй ступени при температуре 300°C начина-

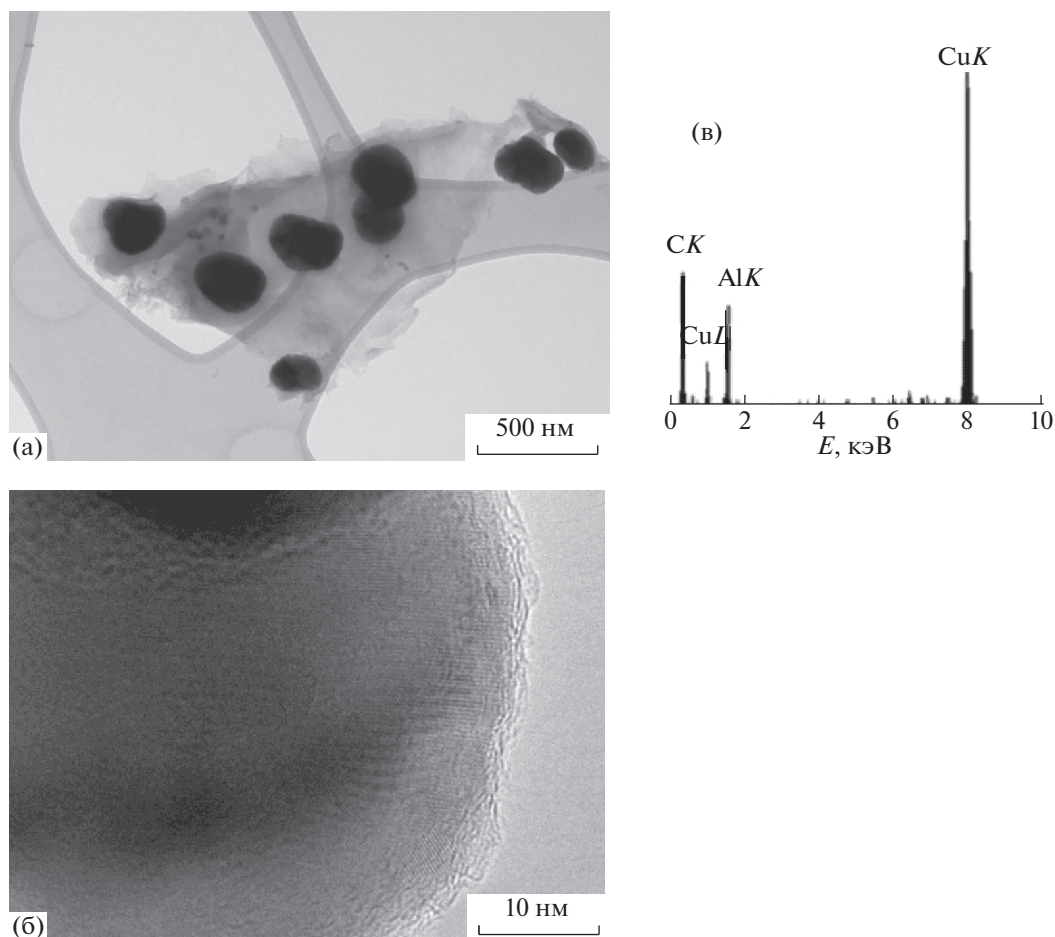


Рис. 3. ПЭМ-изображение конгломератов (а), НРЧ Cu (б) и рентгеновский спектр (в) композита, полученного разложением $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$.

ются разложение этой фазы (с проявлением экзотермического эффекта на кривой ДТА) и образование второй промежуточной фазы, разложение которой начинается при 340°C. Потеря массы на второй и третьей ступенях составляет 38.2%, при общей потере массы ~ 70.0%.

Декарбокислирование соединения III начинается при 300°C и протекает в две ступени [12]. Потеря массы на II стадии составляет 43.8%; общая потеря массы процесса – 68.2%.

Следует отметить уменьшение температуры начала второй стадии разложения в ряду ортофталатов: Ni (300°C) > Cu (275°C) > CuNi (225°C).

Методом масс-спектрометрии установлено, что термическое разложение соединений I, II и III [12] на второй стадии сопровождается выделением CO_2 , дифенилена C_{12}H_8 и флуорена $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$.

Продуктом термического разложения всех соединений являются композиты, имеющие вид коричневого (для соединений I и II) или черного (для соединения III) порошка, состоящего из металлической или биметаллической фазы, соответственно органического полимера и аморфного

углерода. Состав композитов при разложении соединения I, %:

С 24.4, Н 1.5, Cu 74.1; соединения II: С 23.1, Н 1.3, Cu 39.2, Ni 36.3; соединения III: С 31.3, Н 1.3, Ni 67.3. Расчеты (по остатку) содержания кислорода показывают его отсутствие в композите, полученном разложением соединения I, и присутствие в виде примеси (0.1% в обоих случаях) в композитах при разложении соединений II и III.

В ИК-спектрах всех композитов содержатся полосы поглощения в области 3030 см^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{H})$). Слабые полосы поглощения в области 1730 см^{-1} во всех спектрах можно объяснить окислением углеродных групп, находящихся на поверхности композита. Полосы в области 1620 см^{-1} относятся к колебаниям кратной связи $\nu(\text{C}=\text{C})$ алкенов, в то время, как полосы в области $1585, 1485\text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{C}=\text{C})$) обусловлены колебаниями ароматического цикла, а полосы в области 750 см^{-1} можно соотнести с колебаниями деформационной связи $\delta(\text{C}-\text{H})$.

Присутствие в композитах углеродно-полимерной матрицы подтверждено методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) элек-

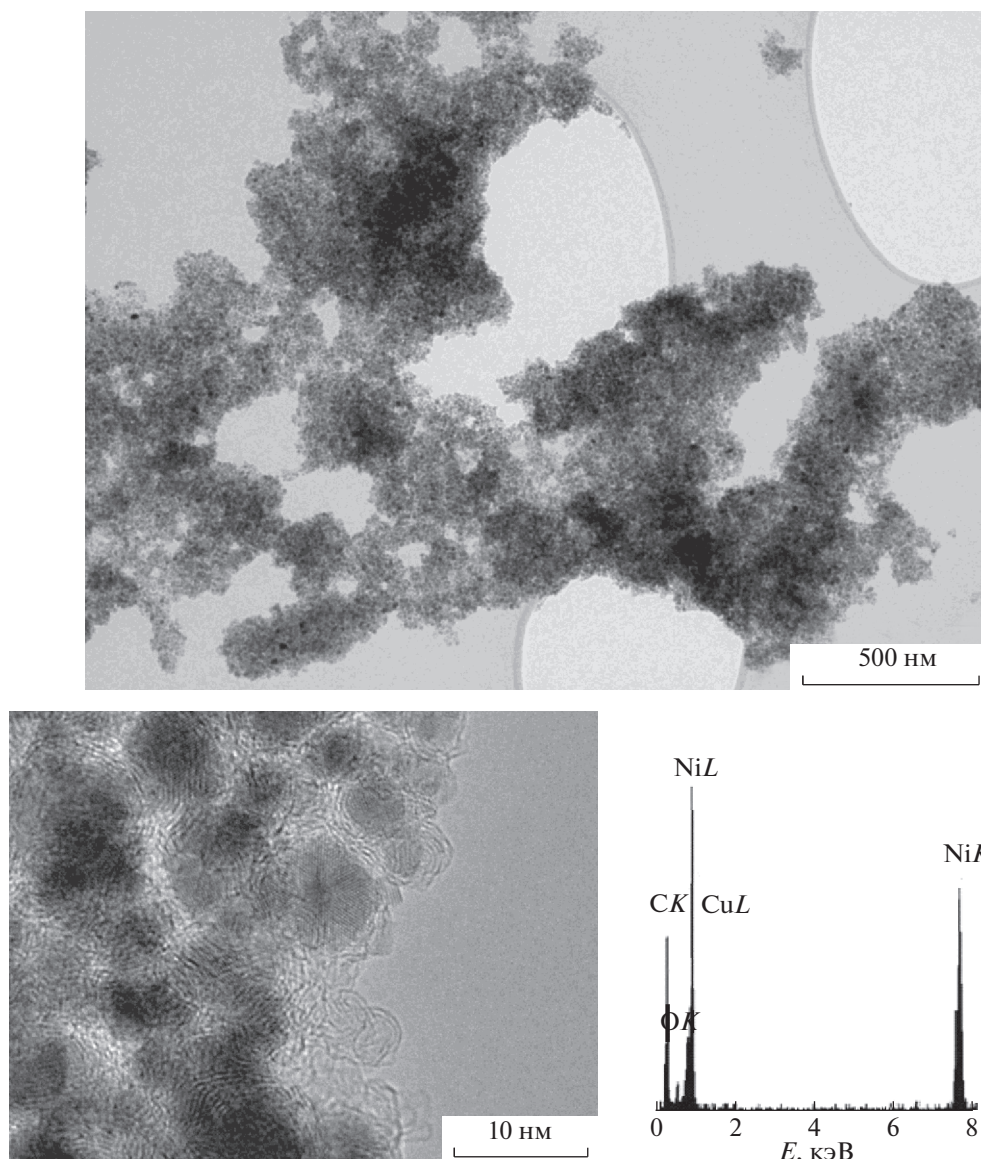


Рис. 4. ПЭМ-изображение НРЧ Ni и рентгеновский спектр композита, полученного разложением $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)](\text{H}_2\text{O})_2$.

тронной микроскопии, а также рентгеновской спектроскопии.

Сферические конгломераты, внедренные в углеродно-полимерную матрицу композита, полученного разложением соединения I, содержат сферические частицы Cu, диаметр которых достигает 75 нм (рис. 2а и 3). В рентгеновских спектрах этого композита обнаружены линии, соответствующие CuK , CuL и CL .

В полимерную матрицу композита, полученного разложением соединения III, внедрены сферические частицы Ni размером 6–8 нм, окруженные от 2 до 5 неупорядоченных графеновых слоев (рис. 2в и 4). Сферы из нескольких графеновых слоев на поверхности не содержат Ni. В рентгеновских спектрах композита обнаружены линии,

соответствующие CK , NiL , NiK , слабые линии OK . (Линии CuL относятся к медной подложке, на которую нанесены исследуемые образцы.)

В полимерную матрицу композита, полученного разложением соединения II, внедрены конгломераты трех видов: кубические со сглаженными вершинами; эллипсоидной и сферической формы, часть из которых вынесена на поверхность композита (рис. 2б).

Исследования, проведенные методом ПЭМ, указывают на присутствие в этих конгломератах НРЧ разного диаметра, которые можно подразделить, по крайней мере, на три группы: 40–85, 15–25 и 10–15 нм. В рентгеновских спектрах этих композитов обнаружены линии, соответствующие CuK , CuL , NiK , NiL , CK , CL (рис. 5). (Ре-

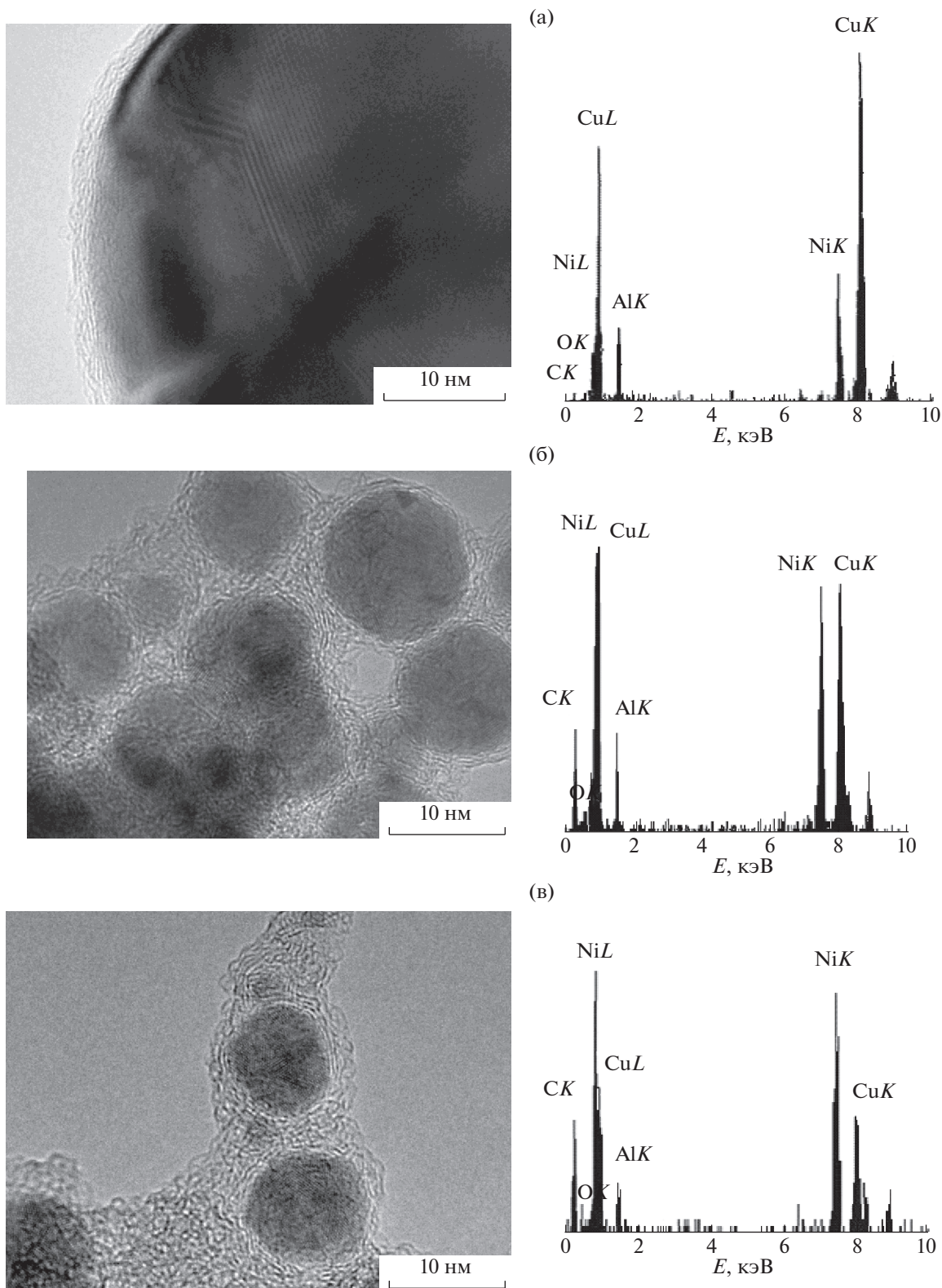


Рис. 5. ПЭМ-изображения биметаллических НРЧ Cu_xNi_{1-x} ($x = 0.7$ (а), 0.5 (б) и 0.3 (в)), внедренных в полимерную матрицу композитов, и рентгеновский спектр этих композитов при разложении $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$.

флекссы Al в рентгеновских спектрах композитов при разложении соединений I и II можно отнести к алюминиевой подложке, на которую нанесены образцы.)

На дифрактограмме композита, полученного разложением соединения I обнаружены рефлексы Cu, соединения III – Ni. Оба металла имеют гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку с объемом $V_{Cu} = 47.242 \text{ \AA}^3$ и $V_{Ni} = 43.800 \text{ \AA}^3$ соответственно. На дифрактограмме композита, полученного разложением соединения II, обнаружены рефлексы, по крайней мере, трех биметаллических фаз. Структура твердых растворов, составляющих эти фазы, может быть расшифрована в рамках ГЦК-сингонии с объемом решетки $V = 46.270, 45.500$ и 44.740 \AA^3 соответственно. Согласно фазовой диаграмме, в бинарной системе металлов Cu–Ni выше температуры 340°C должен существовать непрерывный ряд твердых растворов [16]. Однако интерполяция зависимости объема решетки от концентрации растворов указывает на присутствие дискретного ряда твердых растворов состава Cu_xNi_{1-x} ($x = 0.3, 0.5$ и 0.7).

Соотношение интенсивности рефлексов в рентгеновских спектрах композитов, содержащих НРЧ с различными твердыми растворами, коррелирует с предложенным составом (рис. 5а–5в).

Таким образом, температура начала термического разложения $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$ на третьей ступени декарбоксилирования (340°C) коррелирует с температурой начала распада твердых растворов Cu_xNi_{1-x} на бинодальной кривой в бинарной системе металлических Cu–Ni и совпадает с температурой критической точки несмешиваемости, которая реализуется (согласно фазовой диаграмме системы Cu–Ni) при 342°C и концентрации Ni 69.7 ат. % [16]. Распад происходит с образованием трехфазной области, содержащей, по крайней мере, три несмешивающихся твердых раствора состава Cu_xNi_{1-x} ($x = 0.3, 0.5$ и 0.7).

Следует отметить, что распад твердых растворов в биметаллических наночастицах Cu_xNi_{1-x} , по-видимому, происходит вследствие проявления квантово-размерного эффекта [17].

Авторы выражают глубокую благодарность В.А. Логвиненко и Л.А. Шелудяковой – за полезное обсуждение результатов работы; Н.Ф. Бейзель, А.П. Зубаревой – за проведение элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pomogailo A.D., Kestelman V.N.* Metallopolymer nanocomposites. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2005. 564 p.
2. Низкоразмерный магнетизм / А.Н. Васильев, О.С. Волкова, Е.А. Зверева, М.М. Маркина. М.: Физматлит, 2018. 300 с.
3. *Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н. и др.* Нанокатализ в современной химии и химической технологии. Волгоград: ВолгГТУ, 2016. 272 с.
4. Физика на переломе тысячелетий. Физические явления микро- и наномасштаба: учебник / В.К. Воронов, А.В. Подоппелов, Р.З. Сагдеев. М.: URSS: Ленанд, 2018. 365 с.
5. *Carrol K.J., Calvin S., Ekiert T.F. et al.* // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 2175.
6. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Шелудякова Л.А. и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 7. С. 421.
7. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Ищенко А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 10. С. 1539.
8. *Adiwidjaja G., Rossmannith E., Küppers H.* // Acta Cryst. 1978. V. B34. P. 3079.
9. *Küppers H.* // Z. für Kristallographie. 1990. V. 192. P. 97.
10. *Karjuki B.M. and Jones W.* // Acta Cryst. 1993. V. C. 49. P. 2100.
11. *Adiwidjaja G., Küppers H.* // Ibid. 1976. V. B32. P. 1571.
12. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Юданов Н.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 896.
13. *Cingi M., Guastini C., Musatti A., Nardelli M.* // Acta Cryst. 1969. B25. P. 1833.
14. *Rodrigues B.N., Costa M.D.D., Fernandes N.G.* // Ibid. 1999. V. C55. P. 1997.
15. *Cingi M.B., Lanfredi A.M.M., Tiripicchio A., Camellini M.T.* // Ibid. 1978. V. B34. P. 134.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под общей ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 2.
17. *Chou Fang-Cheng* // Appl. Phys. Rev. 2019. V. 6. P. 011304; <https://doi.org/10.1063/1.5066031>