

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В НЕЭКВИВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПОЗИЦИЯХ КАРБИДА Fe_7C_3 В НАНОСТРУКТУРАХ ТИПА ЯДРО–ОБОЛОЧКА

© 2019 г. А. О. Баскаков^{1,*}, С. С. Старчиков¹, И. С. Любутин¹, Ю. Л. Огаркова¹, В. А. Давыдов²,
Л. Ф. Куликова², Т. Б. Егорова³, В. Н. Агафонов⁴, И. Ю. Старчикова⁵

¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Россия

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Университет Франсуа Рабле, Тур, Франция

⁵Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, Россия

* E-mail: arseniybaskakov@gmail.com

Поступила в редакцию 08.05.2018 г.

После доработки 08.05.2018 г.

Принята к публикации 20.06.2018 г.

Структура и магнитные свойства наноразмерных частиц карбидов железа, инкапсулированных в углеродные оболочки, полученных в результате превращений ферроцена при давлении 8 ГПа и различных температурах, исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии. Установлено, что основными карбидными кристаллическими состояниями являются гексагональная фаза Fe_7C_3 и цементит Fe_3C , относительное содержание которых определяется температурой обработки. С помощью мессбауэровской спектроскопии идентифицированы три неэквивалентных состояния атомов железа в структурных позициях гексагональной кристаллической решетки Fe_7C_3 . Установлено, что заселенности этих позиций отличаются от известных значений для массивного материала, что связано с особенностями формирования структуры в условиях высокого давления и температуры.

DOI: 10.1134/S002347611902005X

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес проявляется к железосодержащим наночастицам (**НЧ**), инкапсулированным в углеродные оболочки. Такие структуры обладают уникальными магнитными и электронными свойствами, а также высокой термической, химической и механической устойчивостью, что позволяет использовать их во многих прикладных отраслях [1–5].

До недавнего времени наиболее исследованными магнитными наночастицами (**МНЧ**) являлись спионы – суперпарамагнитные наночастицы оксидов железа. Однако возможности их практического применения ограничены низкими значениями намагниченности насыщения M_s , которые важны во многих приложениях **МНЧ**. Значения M_s у наночастиц чистого железа гораздо выше, чем у оксидов железа, однако применение **НЧ** на основе металлического железа как в медицине, так и в технике сильно ограничено из-за его нестабильности в кислородсодержащих средах,

которая приводит к высокой токсичности [6]. В таких условиях **НЧ** на основе карбидов железа являются наиболее подходящими для использования, поскольку сочетают в себе высокие значения M_s (до 2 раз больше, чем у оксидов) и низкую токсичность. Присутствие углерода в структуре карбидов железа приводит также к увеличенной способности таких **НЧ** поглощать свет, что позволяет им найти применение в фототермической терапии и фотоакустической томографии [7, 8]. В последнее время внимание исследователей стало привлекать еще один тип материалов на основе карбидов железа – суперпарамагнитные наночастицы карбидов железа Fe_7C_3 и Fe_3C , инкапсулированные в углеродные оболочки ($\text{Fe}_7\text{C}_3@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{C}@C$), рассматриваемые как наиболее перспективные на роль базовых магнитоуправляемых платформ для биомедицинских нанокомплексов различного назначения [9, 10].

Карбиды железа представляют собой интерметаллические соединения, в которых атомы угле-

рода расположены между плотноупакованными атомами железа, образующими различные кристаллические структуры [11]. Присутствие атомов углерода приводит к увеличению механической прочности химической инертности, а химическая активность атомов железа позволяет использовать такие карбиды в катализе. Переход к наноразмеру, позволяющий увеличить относительную площадь поверхности НЧ карбидов железа, вызвал новую волну интереса благодаря возможностям их применения в синтезе Фишера–Тропша [12–14], реакциях восстановления кислорода [15–17], электрокатализе [18], а также в аккумуляторах и суперконденсаторах [19–22]. Повышенные значения намагниченности, отсутствие цитотоксичности, легкость химической модификации углеродной поверхности, позволяющей осуществить химическое присоединение к НЧ различных функциональных групп, по мнению ряда исследователей [23], обеспечивают инкапсулированным НЧ карбидов железа более высокий инновационный потенциал по сравнению со спионами, которые в настоящее время являются основным типом базовых платформ наноразмерных биомедицинских нанокомплексов.

Наиболее известными карбидами железа являются соединения Fe_3C и Fe_7C_3 . В кристаллической решетке цементита Fe_3C (пр. гр. *Rh*₁₂; $a = 5.082$, $b = 6.733$, $c = 4.514 \text{ \AA}$) имеются две позиции железа с соотношением заселеностей 1:2 [24]. Симметрия окружения атомов железа в этих позициях различается незначительно. Карбид Fe_7C_3 может получаться как в виде микрокристаллов при карбидизации железного катализатора в присутствии CO при высоких температурах [25], так и в виде НЧ при синтезе в условиях высокого давления [26, 27] или при карбидизации ферритов [24, 28, 29]. Известны две основных модификации Fe_7C_3 : с гексагональной структурой ($\text{h}-\text{Fe}_7\text{C}_3$, пр. гр. *P6₃mc*, $a = 6.88$, $c = 4.54 \text{ \AA}$, $V = 93.05 \text{ \AA}^3$; $Z = 2$) и ромбической ($\text{o}-\text{Fe}_7\text{C}_3$, пр. гр. *Rh*₁₂, $a = 6.879$, $b = 11.940$, $c = 4.540 \text{ \AA}$, $V = 93.22 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$).

Согласно [39] в реальных кристаллах этого карбида встречаются области, состоящие из разных политипов. Однако в других работах установлено существование отдельных кристаллов с гексагональной [31, 32] и ромбической [33] структурой. Несмотря на многочисленные исследования карбидов железа, информация о структурных позициях атомов железа весьма противоречива [34, 35]. Поэтому представляет интерес исследование карбida Fe_7C_3 методом мессбауэровской спектроскопии, который позволяет проследить изменение свойств карбida при переходе к наноразмерным структурам.

В настоящей работе получен ряд наноразмерных состояний карбидов железа, инкапсуированных в углеродные оболочки, на основе индуцируемых высокими давлениями и температурами превращений ферроцена. Использован комплекс методов для анализа свойств образцов НЧ карбидов железа. Особое внимание удалено мессбауэровским исследованиям в широком диапазоне температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовался порошок ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ производства фирмы Aldrich с содержанием примесей менее 2%. Прессованные таблетки исходного ферроцена (диаметр 4.5 мм, высота 3 мм) помещались в графитовый нагреватель и вставлялись затем в камеру высокого давления. Обработка образцов при высоких давлениях и температурах проводилась с использованием аппарата высокого давления типа “Тороид”. Экспериментальная процедура заключалась в нагружении аппарата до давления 8 ГПа, последующем нагреве образцов до заданных значений температуры и их изотермической выдержке в течение 20 с при этой температуре и постоянной нагрузке. Образующиеся продукты превращения ферроцена методом закалки до комнатной температуры под давлением сохранились при нормальных условиях и извлекались из камеры высокого давления после снятия нагрузки.

Полученные образцы исследовали с помощью порошковой рентгеновской дифракции (XRD), мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. Порошковые рентгенограммы получены на дифрактометре INEL CPS 120 с использованием источника излучения $\text{CoK}_{\alpha 1}$. Мессбауэровские спектры образцов регистрировали при комнатной и низкой температурах с помощью стандартного спектрометра MS-1104Em. Источник гамма-излучения ^{57}Co (Rh) находился при комнатной температуре. Для калибровки использовался стандартный поглотитель из металлического железа α -Fe.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные электронной микроскопии (рис. 1) указывают, что образцы НЧ, полученные при разложении ферроцена в условиях высокого давления и температуры, имеют структуру типа ядро–оболочка (core@shell).

Здесь выделяются более легкая и соответственно поглощающая меньше электронов углеродная оболочка и более тяжелое и более темное

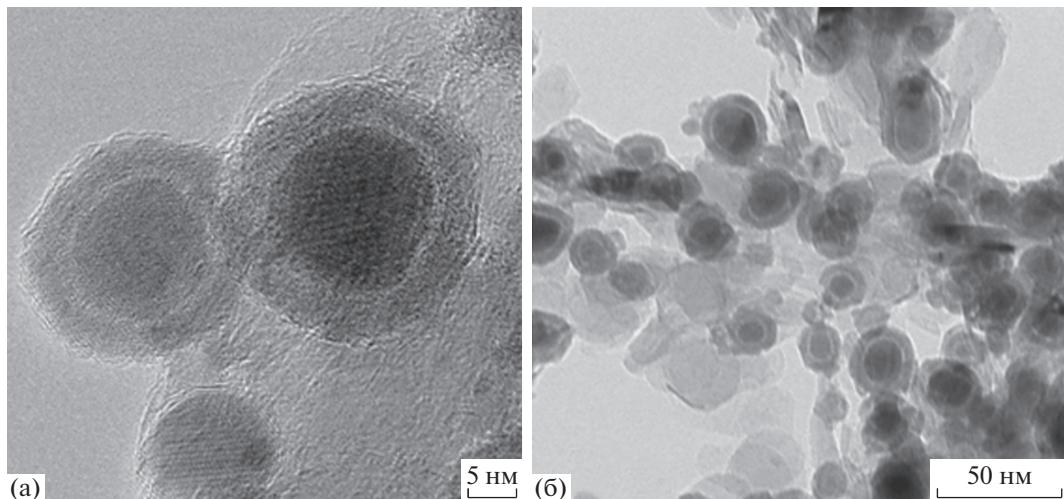


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц карбида железа внутри углеродной оболочки в образце, полученном при температуре 1300°C.

ядро, состоящее из карбидов железа. Для образца, полученного при $T_c = 1300^\circ\text{C}$ (рис. 1), НЧ имеют карбидное ядро диаметром 15–25 нм и углеродную оболочку толщиной около 5 нм. Средний размер НЧ может изменяться от 10 до 100 нм в зависимости от температуры синтеза.

На рис. 2 показана эволюция рентгенограмм образцов НЧ карбидов железа, полученных при увеличении температуры синтеза (T_c).

Последовательное повышение температуры обработки исходного ферроцена сопровождается развитием процессов кристаллизации как в углеродной, так и карбидной подсистемах. Результатом кристаллизации углеродной компоненты при высокой температуре становится образование графита, степень кристаллического совершенства которого возрастает с повышением T_c .

Дифракционные пики уширены из-за малого размера НЧ. При температурах выше 700°C кроме основных рефлексов графита появляются пики, характерные для карбидов железа Fe_3C и Fe_7C_3 . Согласно данным ПЭМ и СЭМ фаза графита входит в состав углеродных оболочек НЧ, а также выпадает в свободной форме.

Установлено, что в процессе термического разложения ферроцена под давлением синтез НЧ фазы карбида Fe_7C_3 происходит в диапазоне температур от 1200 до 1500°C (рис. 2). По данным рентгенофазового анализа установлено, что эта фаза карбида относится к гексагональной симметрии с пр. гр. $P6_3mc$ с параметрами решетки $a = 6.8820$, $c = 4.5400 \text{ \AA}$.

При более высоких температурах синтеза также появляется фаза цементита Fe_3C , которая становится доминирующей при 1600°C.

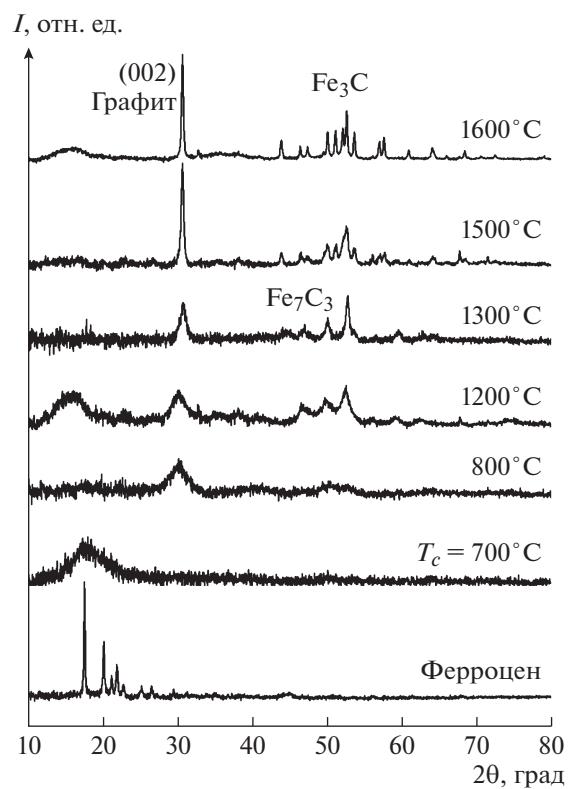


Рис. 2. Рентгенограммы исходного порошка ферроцена и продуктов его разложения при различных температурах и давлении 8 ГПа.

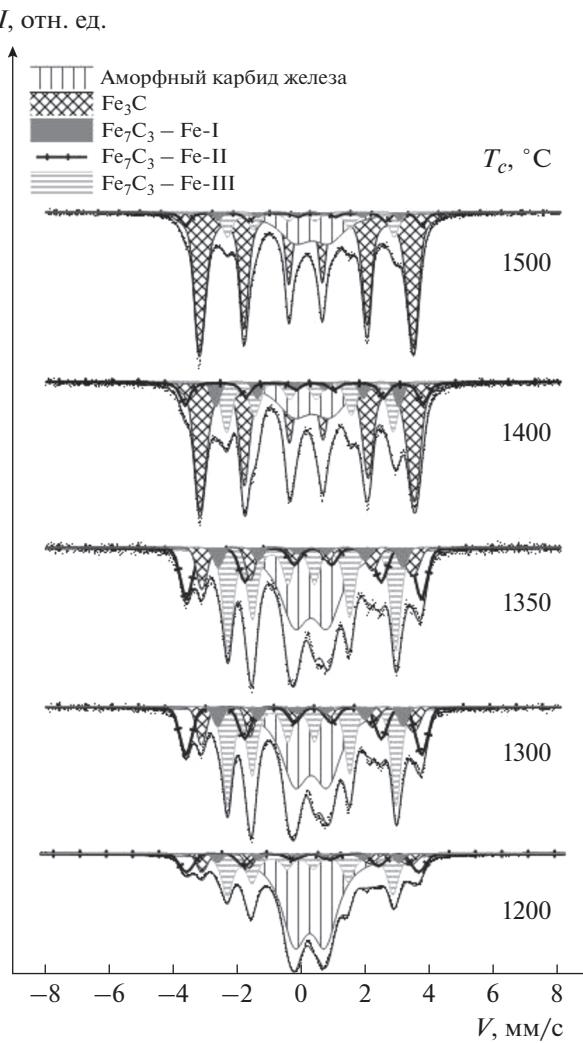


Рис. 3. Мессбауэровские спектры при 295 К для образцов core@shell наночастиц, полученных при различных температурах обработки.

Для изучения магнитных и структурных свойств нанокомпозитов на основе карбидов железа была применена мессбауэровская спектроскопия. Мессбауэровские спектры образцов, полученных при различных температурах синтеза, показаны на рис. 3. При комнатной температуре все спектры демонстрируют сверхтонкое магнитное расщепление, что указывает на магнитоупорядоченное состояние атомов железа. Однако кроме магнитных компонент во всех спектрах присутствует центральный дублет, который относится к части атомов железа, находящихся в парамагнитном состоянии.

Исходя из ожидаемых структурных позиций атомов железа в фазах Fe_7C_3 и Fe_3C , для анализа спектров использовали модель, состоящую из шести парциальных компонент, которые пред-

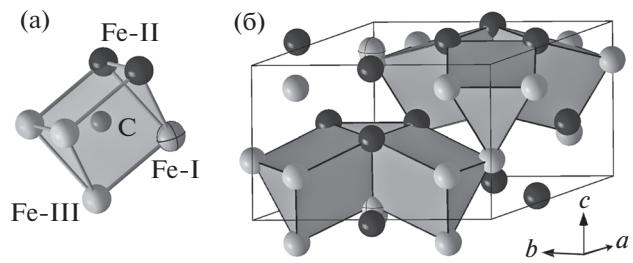


Рис. 4. Кристаллическая структура гексагональной фазы карбида $\text{h-Fe}_7\text{C}_3$ согласно [31]. Атомы углерода расположены в центре тригональных призм, образованных атомами железа (а). Три такие призмы образуют триады (б). Атомы железа занимают три неэквивалентные позиции Fe-I, Fe-II и Fe-III.

ставляют собой пять магнитных секстетов и один парамагнитный дублет. Эти компоненты отвечают соответственно магнитным и парамагнитным неэквивалентным состояниям железа. Данная модель показала хорошее согласие с экспериментальными спектрами во всей серии образцов.

По кинетике спектров при различных температурах установлено, что парамагнитный дублет на рис. 3 отвечает аморфной фазе $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$. Он встречается в аморфных железоуглеродных соединениях, перенасыщенных углеродом [36].

Два магнитных секстета, показанные сплошным контуром на рис. 3, по своим мессбауэровским параметрам соответствуют состояниям железа в цементите Fe_3C . Содержание этой фазы в образцах растет с увеличением температуры синтеза, однако наличие этой фазы четко видно во всех образцах.

Для интерпретации оставшихся магнитных секстетов использовали известные структурные и магнитные данные о фазе Fe_7C_3 .

В гексагональной фазе карбида $\text{h-Fe}_7\text{C}_3$ в элементарной ячейке содержится 14 атомов железа, которые занимают три структурно неэквивалентные позиции [34, 37]. Атомы железа образуют тригональную призму вокруг центрального атома углерода (рис. 4а). Три такие призмы, повернутые на 120° , образуют триады, которыми может быть представлена элементарная ячейка (рис. 4б). Согласно структурным данным атомы железа полностью занимают три структурно неэквивалентные позиции: Fe-I ($2b$), Fe-II ($6c$) и Fe-III ($6c$) по Уайкову [37] (рис. 4). Соотношение атомов железа в этих позициях равно 1:3:3 соответственно [34, 37].

В литературе имеются противоречивые данные о реальной заселенности кристаллографических позиций атомами железа. В [24] представлены мессбауэровские измерения смеси фаз Fe_7C_3 и Fe_3C , в которых выявлены три позиции железа в

карбиде Fe_7C_3 , однако без уточнения их заселенности. В [35] представлены теоретически рассчитанные мессбауэровские спектры гексагональной фазы Fe_7C_3 . Из этих расчетов следует, что компонента с самым большим значением магнитного сверхтонкого поля H_{hf} на ядрах атомов железа соответствует позиции с наименьшей кратностью Fe-I ($2b$) в структуре h- Fe_7C_3 . Соответственно в этой позиции находятся атомы железа с самым большим значением магнитного момента M_1 .

Однако в теоретической работе [34], где рассчитаны значения магнитного момента атомов железа в каждой структурной позиции, получены другие результаты. Авторы показали, что позиции с наименьшей кратностью Fe-I ($2b$) соответствует промежуточное значение магнитного момента $M_1 = 1.70 \mu_B$, тогда как в позиции Fe-II ($6c$) магнитный момент равен $M_2 = 2.03 \mu_B$, а в позиции Fe-III ($6c$) он равен $M_3 = 1.46 \mu_B$.

Учитывая известную прямую пропорциональную зависимость между магнитным моментом атома железа и значением магнитного сверхтонкого поля H_{hf} на его ядре, можно получить значение кратностей позиций, сопоставляя магнитный момент в каждой позиции из [35] с магнитным полем H_{hf} для этой позиции из [33]. Тогда соотношение кратностей согласно [35] в соответствии со значением поля H_{hf} будет равно $N_{\text{Fe-I}} : N_{\text{Fe-II}} : N_{\text{Fe-III}} = 1 : 3 : 3$, в то время как по данным [33] это отношение равно 3:1:3.

Значения магнитных полей H_{hf} , полученные в проведенном мессбауэровском эксперименте для трех магнитных компонент в НЧ карбида Fe_7C_3 , представлены в таблице. С учетом данных [24, 34, 35] наблюдаемые в спектре компоненты отнесены к атомам железа в соответствующих кристаллографических позициях (рис. 3).

Измерениями на разных образцах этой серии установлено, что параметры мессбауэровских компонент Fe_7C_3 меняются слабо в зависимости от температуры синтеза.

Для большей надежности при сопоставлении экспериментальных значений полей H_{hf} с теоретически рассчитанными магнитными моментами проведены низкотемпературные измерения (при

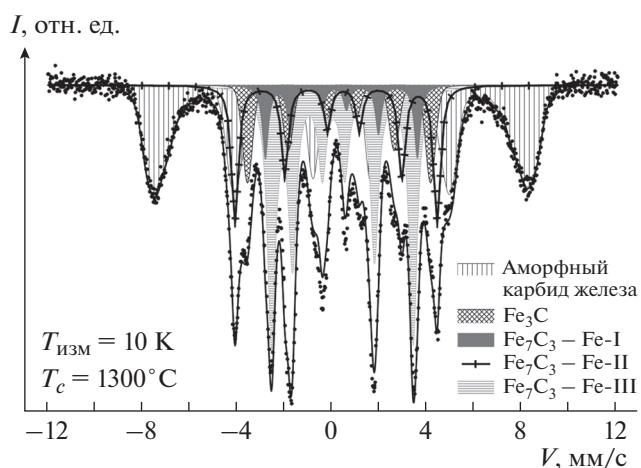


Рис. 5. Мессбауэровский спектр образца, синтезированного при температуре 1300°C, измеренный при 10 K.

10 K) мессбауэровского спектра образца, синтезированного при 1300°C (рис. 5). В этом спектре, также как и при комнатной температуре, наблюдаются три магнитных секстета, соответствующие трем позициям железа в Fe_7C_3 . Также в спектре содержатся компоненты, соответствующая цементиту, и широкий секстет от аморфного $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$.

Полученные значения магнитных сверхтонких полей H_{hf} соответствуют теоретически рассчитанным значениям локальных магнитных моментов железа [34, 35] (таблица 1).

Из площади мессбауэровских компонент, относящихся к трем позициям железа в карбиде Fe_7C_3 , оценена относительная доля железа в каждой из компонент. Отношение заселенностей позиций $N_{\text{Fe-I}} : N_{\text{Fe-II}} : N_{\text{Fe-III}}$ найдено равным 1:3:6. Это отличается от соотношения 1:3:3, ожидаемого для объемных образцов, полученных в стандартных условиях. По-видимому, такое распределение железа по неэквивалентным структурным позициям в карбиде Fe_7C_3 является следствием особенностей синтеза НЧ в условиях высоких температур и высоких давлений.

Таблица 1. Значения изомерного сдвига δ и магнитного сверхтонкого поля H_{hf} для трех компонент в карбиде Fe_7C_3 при температурах 297 и 10 K и соответствующие им рассчитанные значения магнитных моментов

Тип позиции железа	δ , мм/с при 297 K	H_{hf} , кЭ при 297 K	δ , мм/с при 10 K	H_{hf} , кЭ при 10 K	M [34]
Fe-I ($2b$)	0.39	179	0.49	214	$1.70 \mu_B$
Fe-II ($6c$)	0.31	228	0.38	266	$2.03 \mu_B$
Fe-III ($6c$)	0.20	163	0.31	188	$1.46 \mu_B$

В этих условиях с ростом температуры синтеза происходит постепенная трансформация ферроцена в соединения железа с углеродом, при этом вначале образуется аморфный карбид железа, а затем последовательно кристаллизуются фазы карбидов железа – сначала Fe_7C_3 , потом Fe_3C . Таким образом, трансформация карбидов из одной структуры в другую при промежуточных температурах существенно сказывается на заселении позиций железа в той или иной фазе.

Кроме того, неравновесные условия получения НЧ могли способствовать появлению ромбической фазы Fe_7C_3 , в которой, согласно теоретическим расчетам, часть железа находится в состоянии с мессбауэровскими параметрами, близкими к найденным для компоненты Fe-III. Об одновременном сосуществовании областей гексагонального и ромбического карбидов Fe_7C_3 указывалось в [30]. При этом из-за сложной формы мессбауэровского спектра не представляется возможным точно определить количественное содержание разных карбидных модификаций в наночастицах Fe_7C_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены фазовый состав, морфология и магнитные свойстваnanoструктур карбидов железа типа ядро–оболочка ($\text{core}@\text{shell}$) с применением методов порошковой рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии в диапазоне температур 10–300 К. В $\text{core}@\text{shell}$ nanoструктурах, полученных в условиях высоких температур и давлений, установлено наличие фаз карбидов железа Fe_3C (цементит), гексагонального Fe_7C_3 , аморфного карбида, а также чистого графита. Несмотря на сложный фазовый состав образцов, с помощью мессбауэровской спектроскопии удалось выделить три неэквивалентных положения атомов железа Fe-I (2b), Fe-II (6c) и Fe-III (6c) в гексагональной кристаллической решетке карбида Fe_7C_3 и определить относительную заселенность этих структурных позиций. Установлено, что заселенности позиций находятся в соотношении $N_{\text{Fe-I}} : N_{\text{Fe-II}} : N_{\text{Fe-III}} = 1 : 3 : 6$. Это отличается от соотношения $1 : 3 : 3$, ожидаемого для объемных образцов, полученных в стандартных условиях, и, по-видимому, является следствием неравновесных условий высоких температур и градиентов давлений в ходе кристаллизации нанокомпозитов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-00848 П) в части исследований мессбауэровской спектроскопии, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00939) в части синтеза образцов и исследования электронной

микроскопии, Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” в части исследования рентгеновской дифракции, и программы Президиума РАН № 32 “Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий” в части анализа данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu G., Sun B., Pei Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 935.
2. Ruoff R.S., Lorents D.C., Chan B. et al. // Science. 1993. V. 259. P. 346.
3. Tu J.L., Ding M.Y., Zhang Q. et al. // Chem. Cat. Chem. 2015. V. 7. P. 2323.
4. Hsin Y.L., Lin C.F., Liang Y.C. et al. // Adv. Funct. Mater. 2008. V. 18. P. 2048.
5. Lu B., Huang H., Dong X.L. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 105403.
6. Peng S., Wang C., Xie J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 10676.
7. Chen Y.W., Liu T.Y., Chen P.J. et al. // Small. 2016. V. 12. P. 1458.
8. Yu J., Chu X., Hou Y. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 11614.
9. Davydov V., Rakhmanina A., Kireev I. et al. // J. Mater. Chem. B. 2014. V. 2. P. 4250.
10. Alieva I., Kireev I., Rakhmanina A. et al. // Nanosyst. Physics. Chem. Math. 2016. V. 7. P. 158.
11. Cao D.B., Zhang F.Q., Li Y.W. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 10922.
12. De Smit E., Swart I., Creemer J.F. et al. // Nature. 2008. V. 456. P. 222.
13. Blanchard J., Abatzoglou N. // Catal. Today. 2014. V. 237. P. 150.
14. Xu K., Sun B., Lin J. et al. // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 5783.
15. Xiao M., Zhu J., Feng L. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 2521.
16. Zakaria M.B. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 10341.
17. Vij V., Tiwari J.N., Lee W.G. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 20132.
18. Huang H., Feng X., Du C. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 4976.
19. Tan Y., Zhu K., Li D. et al. // Chem. Eng. J. 2014. V. 258. P. 93.
20. Ujimine K., Tsutsumi A. // J. Power Sources. 2006. V. 160. P. 1431.
21. Yan M., Yao Y., Wen J. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 641. P. 170.
22. Vermisoglou E.C., Devlin E., Giannakopoulou T. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 590. P. 102.
23. Yu J., Chen F., Gao W. et al. // Nanoscale Horiz. 2017. V. 2. P. 81.

24. *Eklund P.C.* // *J. Mater. Res.* 1993. V. 8. P. 1666.
25. *Audier M., Bowen P., Jones W.* // *J. Cryst. Growth.* 1983. V. 63. P. 125.
26. *Serna M.M., Jesus E.R.B., Galego E. et al.* // *Mater. Sci. Forum.* 2006. V. 530. P. 48.
27. *Wu W., Zhu Z., Liu Z. et al.* // *Carbon N.Y.* 2003. V. 41. P. 317.
28. *Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Batov D.V. et al.* // *Diam. Relat. Mater.* 2002. V. 11. P. 931.
29. *Miura K., Itoh M., Machida K.I.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. P. 2342.
30. *Kowalski M.* // *J. Appl. Cryst.* 1985. V. 18. P. 430.
31. *Herbstein F.H., Snyman J.A.* // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. P. 894.
32. *Morniroli J.P., Ayatti H., Knowles K.M. et al.* // *J. Less-Common Met.* 1989. V. 155. P. 215.
33. *Fruchart R., Senateur J., Bouchaud Michel A.* // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965. V. 2. P. 392.
34. *Fang C.M., van Huis M.A., Zandbergen H.W.* // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. P. 224108.
35. *Liu X.W., Zhao S., Meng Y. et al.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 26184.
36. *Miyatani R., Yamada Y., Kobayashi Y.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. V. 303. P. 1503.
37. *Yakel H.L.* // *Int. Met. Rev.* 1985. V. 30. P. 17.