

УДК 536.413

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{VB}_2$ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ

© 2019 г. Д. Ю. Ковалев<sup>1</sup>\*, Н. Ю. Хоменко<sup>1</sup>, С. П. Шилкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 8, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
пр. Академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: kovalev@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 18.10.2018 г.

После доработки 09.04.2019 г.

Принята к публикации 16.04.2019 г.

Методом высокотемпературной рентгенографии проведены исследования теплового расширения нано- и микрокристаллического  $\text{VB}_2$  в температурном интервале 300–1473 К. Впервые определен коэффициент теплового расширения нанокристаллического  $\text{VB}_2$  в температурном интервале 300–1473 К и установлена его линейная зависимость от температуры. Обнаружено, что КТР нанокристаллического  $\text{VB}_2$  выше, чем у микрокристаллического аналога, что обусловлено ростом ангармонизма атомных колебаний в нанокристаллах. Обнаружена анизотропия теплового расширения нанокристаллического  $\text{VB}_2$ . Показано, что вдоль оси  $c$  КТР  $\text{VB}_2$  выше, чем вдоль оси  $a$ , что связано с анизотропией сил связи в направлениях осей гексагональной ячейки. С увеличением температуры различия КТР вдоль кристаллографических осей в нанокристаллическом  $\text{VB}_2$  уменьшаются, что указывает на ослабление ковалентной связи В–В в боридных слоях нанокристаллического  $\text{VB}_2$  с ростом температуры. Установлено, что размер областей когерентного рассеяния нанокристаллического  $\text{VB}_2$  не увеличивается и остается равным 10–12 нм при нагреве до 1273 К.

**Ключевые слова:** нанокристаллический  $\text{VB}_2$ , коэффициент теплового расширения, параметры ячейки, анизотропия, высокотемпературная рентгенография

**DOI:** 10.1134/S0002337X19100075

### ВВЕДЕНИЕ

Диборид ванадия принадлежит к классу бескислородных высокотемпературных керамических соединений. Высокая температура плавления и теплопроводность, устойчивость к окислению в газовых средах обуславливают его применение в высокотемпературной технике [1]. Введение  $\text{VB}_2$  в состав керамики на основе карбида бора позволяет повысить уровень высокотемпературной прочности композиционного материала за счет существенной разницы коэффициентов теплового расширения (КТР)  $\text{VB}_2$  и  $\text{B}_4\text{C}$  [2]. Добавка дисперсного  $\text{VB}_2$  в литьевые алюминиевые сплавы, используемые при изготовлении поршней двигателей, существенно улучшает их механические свойства [3].  $\text{VB}_2$  является перспективным анодным материалом в воздушных электрохимических ячейках [4, 5]. Известно, что переход в наноструктурное состояние приводит к изменению физико-химических свойств материалов [6, 7]. Анализ работ по свойствам соедине-

ний с наноразмерными структурными составляющими показывает ограниченность сведений о теплофизических характеристиках этих объектов. Важным с эксплуатационной точки зрения свойством материала является КТР, его анизотропия и температурная зависимость. Диборид ванадия используется, как правило, в составе композиционных материалов, поэтому информация о тепловом расширении важна для прогнозирования их поведения в условиях высоких температур. Обзор работ по свойствам  $\text{VB}_2$  показал отсутствие данных о его теплофизических свойствах в нанокристаллическом состоянии [8–12]. Сведения о величинах КТР  $\text{VB}_2$  исчерпываются данными для образцов с размером зерна от 10 мкм. Дилатометрические измерения расширения  $\text{VB}_2$  в интервале 300–2500 К показали, что величина КТР составляет  $\alpha = (8.0–8.3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [11]. В работе [12] методом высокотемпературной рентгеновской дифракции был определен КТР микрокристалличе-

Таблица 1. КТР  $\text{VB}_2$ 

$\alpha$ , $10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$T$ , К	Метод исследования	Источник
8.0–8.3	300–2500	Дилатометр поликристалл пористость 8%	Г.В. Самсонов и др. 1971 [11]
$\alpha_a = 3.984 \times 10^{-6} + 2.502 \times 10^{-9}T$ $\alpha_a(300) = 4.7$ ; $\alpha_a(1473) = 7.7$ $\alpha_c = 13.267 \times 10^{-6} + 2.353 \times 10^{-9}T$ $\alpha_c(300) = 14.0$ ; $\alpha_c(1473) = 16.7$	300–1500	XRD Поликристалл	В. Lönnberg 1988 [12]

ского  $\text{VB}_2$  в интервале 300–1500 К. Известные данные о КТР  $\text{VB}_2$  представлены в табл. 1.

Цель работы состояла в определении КТР нанокристаллического  $\text{VB}_2$  в температурном интервале 273–1473 К методом высокотемпературной рентгеновской дифракции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокристаллический  $\text{VB}_2$  был получен методом твердофазного синтеза  $\text{VCl}_3$  с  $\text{NaBH}_4$ . Синтез, методические аспекты которого представлены в [13], проводили в реакторе-автоклаве из нержавеющей стали в атмосфере аргона при давлении 4 МПа и температуре до 930°C. Микрокристаллический  $\text{VB}_2$  был синтезирован методом твердофазного реакционного спекания из смеси  $\text{V} + 2\text{V}$  в условиях изотермической выдержки при температуре 1300°C в течение 3 ч в атмосфере аргона при давлении 0.2 МПа. В качестве исходных соединений для синтеза  $\text{VB}_2$  использовались порошки:  $\text{NaBH}_4$  (чистота 99.3%), товарный  $\text{VCl}_3$  (99.5%),  $\text{V}$  (99.5%),  $\text{V}$  аморфный черный марки Б-99В (99.0%). Синтезы проводились в аргоне (99.998%).

Исследования качественного состава поверхности  $\text{VB}_2$  проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре РНОIBOS 150 MCD. Содержание бора, ванадия, хлора и кислорода определяли по стандартным аналитическим методикам.

Рентгенофазовый анализ (РФА)  $\text{VB}_2$  проводили на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматором на вторичном пучке. Регистрацию спектра вели в режиме пошагового сканирования на излучении  $\text{CuK}_\alpha$  в интервале углов  $2\theta = 20^\circ$ – $90^\circ$  с шагом съемки  $0.02^\circ$  и экспозицией 4 с в точке. Профильный анализ рентгенограмм проводили методом Ритвельда в програмном пакете PDWin 6.0. В качестве исходной модели для уточнения использовались структурные данные  $\text{VB}_2$  [14], приведенные в Crystallography Open Database. Расчет метрики ячейки и параметров тонкой структуры

проводили по 7 рефлексам. Инструментальное уширение учитывали по уширению линий эталона –  $\text{LaB}_6$  (SRM 660b). Расчет размера областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили в пакете Size&Strain, использующем метод вторых моментов [15].

Температурные рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре ARL X'TRA с высокотемпературной приставкой НТК2000 Anton Paar в геометрии Брегга–Брентано на отражение. Порошок  $\text{VB}_2$  ровным слоем, толщиной около 100 мкм, наносили на поверхность вольфрамовой пластины-нагревателя. Далее проводили вакуумирование камеры до давления  $2 \times 10^{-3}$  Па. Регистрацию рентгенограмм осуществляли в диапазоне температур 300–1473 К с шагом 200 К. После достижения заданной температуры следовала выдержка в течение 4 мин с последующей регистрацией рентгенограммы в режиме пошагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 27^\circ$ – $48^\circ$ , с шагом съемки  $0.02^\circ$  и временем набора 1 с в точке. Скорость нагрева между изотермическими участками составляла 100 К/мин. При максимальной температуре 1473 К остаточное давление в камере составляло  $8 \times 10^{-3}$  Па. Для юстировки проводили регистрацию рентгенограммы при комнатной температуре и по известному угловому положению дифракционных линий  $\text{VB}_2$  корректировали положение камеры относительно горизонтальной оси гониометра. Режим нагрева задавали контроллером Eurotherm 2604, датчиком которого служила термопара BP5\20, приваренная к нижней поверхности вольфрамового нагревателя. Для калибровки температуры предварительно проводили нагрев порошка гексагонального  $\text{VN}$ , нанесенного на поверхность нагревателя. По угловому смещению линии 002  $\text{VN}$  и известному значению его КТР вдоль оси  $c$  элементарной ячейки  $\alpha_c = 41.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [16] рассчитывали температуру и сравнивали ее с температурой, регистрируемой термопарой. Различия расчетной и регистрируемой температур при  $T = 1473 \text{ K}$  не превышали 10 К.

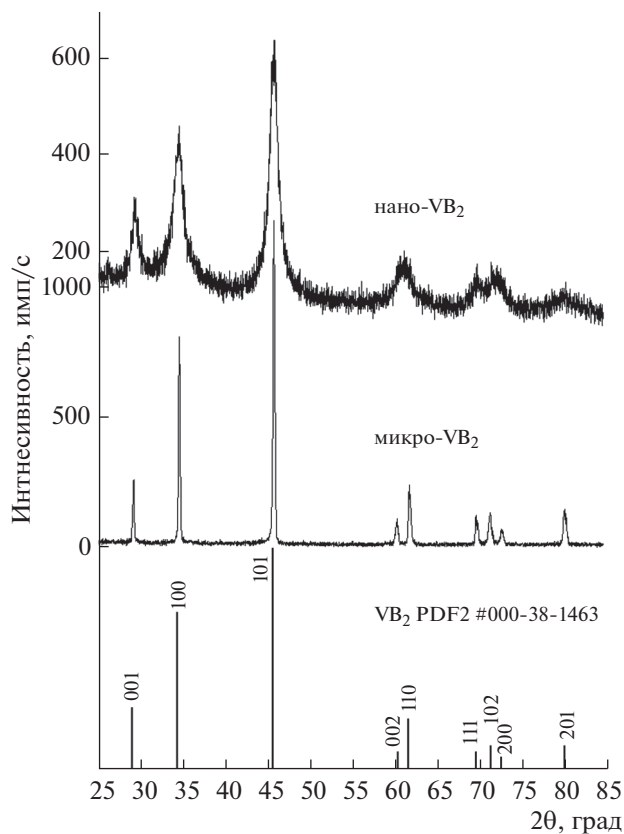


Рис. 1. Рентгенограммы нано- и микрокристаллического  $\text{VB}_2$  при  $T = 300$  К.

Для расчета метрики ячейки нано- и микрокристаллического  $\text{VB}_2$  в температурных экспериментах использовали дифракционные отражения 001, 100, 101. Обработку экспериментальных данных проводили методом Ритвельда. Уточнялись профильные параметры рефлексов, фон, параметры решетки и тепловые параметры атомов. Взвешенный и профильный  $R$ -факторы составляли:  $R_{wp} = 8.3\text{--}9.6\%$  и  $R_p = 6.5\text{--}7.3\%$  соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА показал, что на рентгенограммах синтезированных нано- и микрокристаллических порошков присутствуют только дифракционные линии  $\text{VB}_2$ , гексагональная сингония, структурный тип  $\text{AlB}_2$  (рис. 1). По данным химического анализа, нанокристаллический диборид ванадия имеет состав  $\text{VB}_{2.01}\text{O}_{0.02}$ . Следов хлорид-иона, водорода и азота не обнаружено. По результатам РФЭС в спектрах наряду с линиями диборида  $\text{VB}_2$  присутствуют линии, указывающие на присутствие в поверхностных слоях наночастиц оксидов ванадия и бора. Размер ОКР  $\text{VB}_2$  10–12 нм, удельная поверхность порошка  $S_{уд} = 70$  м<sup>2</sup>/г. Полуши-

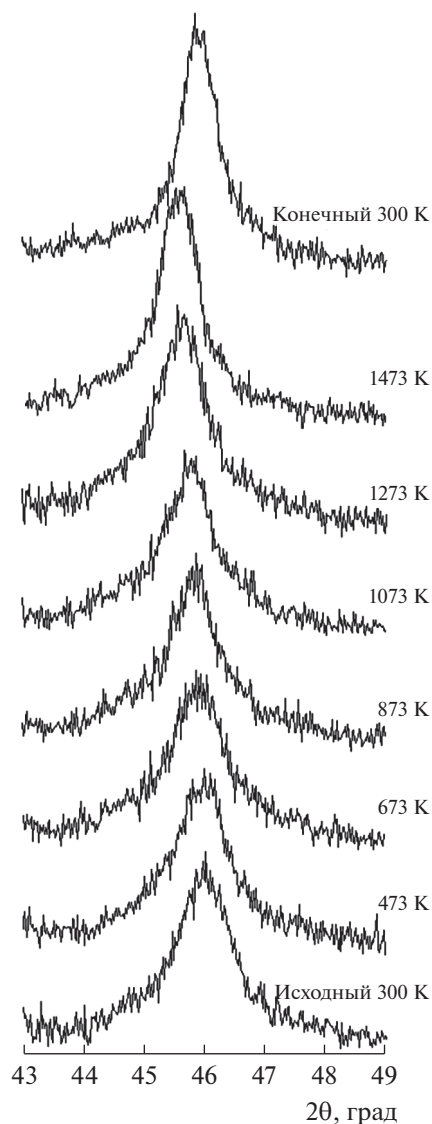


Рис. 2. Профиль линии 101 нанокристаллического  $\text{VB}_2$  при нагреве.

рина линий нанокристаллического  $\text{VB}_2$  практически не изменяется при нагреве до 1273 К (рис. 2). При 1473 К наблюдается увеличение ОКР до 15 нм, а после охлаждения материала размер ОКР составил 17 нм (рис. 3). Следовательно, в температурном диапазоне 300–1273 К нанокристаллическая структура  $\text{VB}_2$  стабильна.

Параметры элементарной ячейки нанокристаллического  $\text{VB}_2$  отличаются от параметров ячейки синтезированного микрокристаллического  $\text{VB}_2$  и от значений, приведенных в базе данных порошковой дифракции PDF-2 (табл. 2). У нанокристаллического  $\text{VB}_2$  параметр  $c$  элементарной ячейки оказался существенно ниже, чем у микрокристаллического  $\text{VB}_2$ . Возможной причиной сжатия решетки вдоль оси  $c$  у нанокристалли-

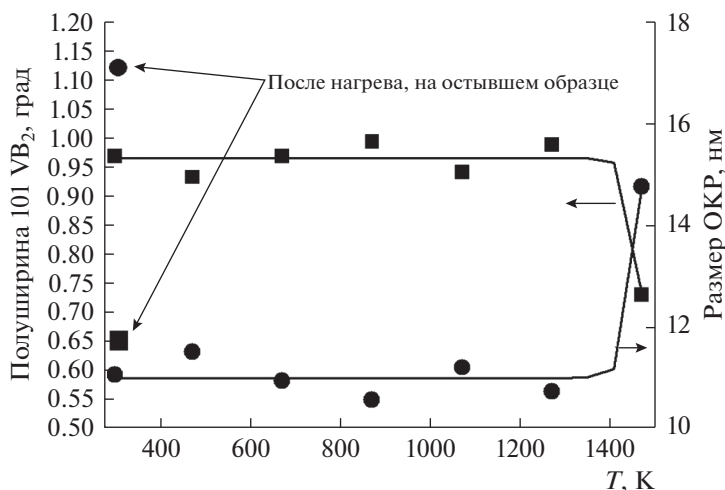


Рис. 3. Температурные зависимости полуширины линии и размера ОКР нанокристаллического  $\text{VB}_2$ .

ческого  $\text{VB}_2$  является наличие вакансий в позициях атомов V. Аналогичный эффект был обнаружен при исследовании связи структурных характеристик с размерным фактором у нанокристаллического  $\text{TiB}_2$ , имеющего один структурный тип с  $\text{VB}_2$  [17]. У кристаллов  $\text{TiB}_2$  размером менее 22 нм концентрация вакансий в металлической подрешетке существенно увеличивалась с уменьшением размера кристаллитов, что приводило к заметному уменьшению параметра  $c$  элементарной ячейки.

Температурные зависимости параметров решетки  $a$  и  $c$  ячейки микро- и нанокристаллического  $\text{VB}_2$  представлены на рис. 4. Экспериментальные результаты показывают, что параметры ячейки увеличиваются с ростом температуры нелинейно, т.е. наблюдается зависимость КТР от температуры. Температурную зависимость параметров элементарной ячейки представляют обычно в виде полинома второй степени. Для микрокристаллического  $\text{VB}_2$  такая аппроксимация дает следующие выражения:

$$a(T) = 2.9934 + 10.932 \times 10^{-6}T + 4.233 \times 10^{-9}T^2 (\text{Å}),$$

$$c(T) = 3.0577 + 22.646 \times 10^{-6}T + 7.5232 \times 10^{-9}T^2 (\text{Å}).$$

Коэффициент детерминации  $R^2$  при аппроксимации экспериментальных данных полиномом

2-й степени составляет  $R^2 = 0.993$  и  $0.989$  для параметров решетки  $a$  и  $c$  соответственно. Квадратичная зависимость параметров ячейки от температуры определяет линейную зависимость КТР от температуры. Взяв производную функции изменения параметра ячейки по температуре и разделив ее на параметр ячейки при  $T = 0$  К, получим температурную зависимость мгновенного КТР микрокристаллического  $\text{VB}_2$ :

$$\alpha_a(T) = 3.652 \times 10^{-6} + 4.242 \times 10^{-9}T,$$

$$\alpha_c(T) = 7.406 \times 10^{-6} + 4.921 \times 10^{-9}T.$$

Относительная ошибка определения КТР микрокристаллического  $\text{VB}_2$  составила 3–4%. В табл. 3 приведены КТР вдоль кристаллографических осей элементарной ячейки микрокристаллического  $\text{VB}_2$  в сравнении с данными [12], где также была установлена температурная зависимость КТР.

Экспериментальные данные показывают наличие существенной анизотропии теплового расширения  $\text{VB}_2$ . Вдоль оси  $c$  КТР выше, чем вдоль оси  $a$ , что обусловлено жесткостью структуры в базисных плоскостях ( $h00$ ) по сравнению с плоскостями  $(00l)$ . Известно, что анизотропия теплового расширения в гексагональных кристаллах

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки  $\text{VB}_2$

Образец	Нано- $\text{VB}_2$	Микро- $\text{VB}_2$	PDF2 [18]	
			№ 000-38-1463	№ 000-75-0968
$a, \text{Å}$	3.001(8)	2.9971(1)	2.99761	2.9980
$c, \text{Å}$	3.045(7)	3.0561(4)	3.05620	3.0570
$V, \text{Å}^3$	23.77	23.77	23.78	23.79

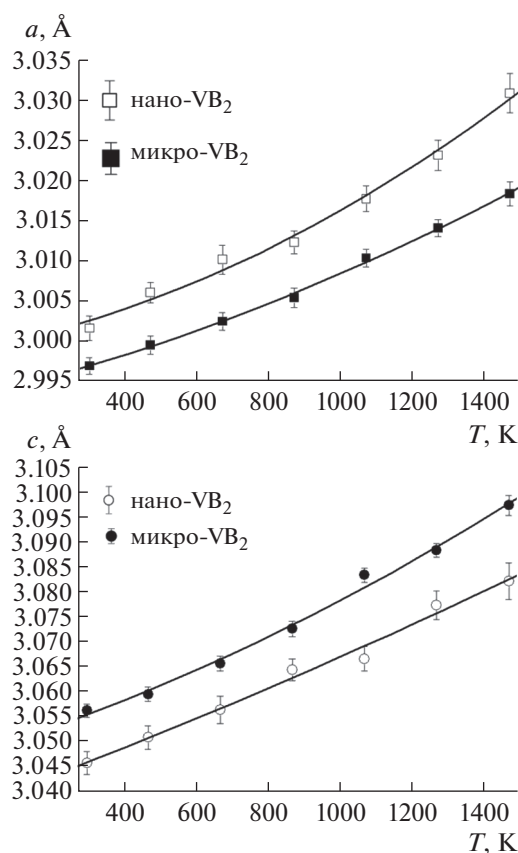


Рис. 4. Температурные зависимости параметров решетки  $a$  и  $c$  нано- и микрокристаллического  $\text{VB}_2$ .

Таблица 3. КТР  $\text{VB}_2$

КТР	$T$ , К	$\alpha$ , $10^{-6} \text{ K}^{-1}$		
		нано	микро	[12]
$\alpha_a$	303	4.6	4.9	4.7
	473	5.6	5.6	5.2
	673	6.7	6.5	5.7
	873	7.8	7.3	6.2
	1073	9.0	8.2	6.7
	1273	10.1	9.1	7.2
	1473	11.2	9.9	7.7
$\alpha_c$	303	9.3	8.9	14.0
	473	9.6	9.7	14.4
	673	10.0	10.7	14.9
	873	10.3	11.7	15.3
	1073	10.7	12.7	15.8
	1273	11.0	13.7	16.3
	1473	11.4	14.6	16.7

Примечание. По данным [11]  $\alpha = 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

связана с анизотропией сил связи в направлениях осей решетки. В диборидах переходных металлов со структурным типом  $\text{AlB}_2$  атомы металла располагаются слоями, параллельными базисной плоскости. Расстояние  $\text{V}-\text{V}$  в плотноупакованном базисном слое –  $2.998 \text{ \AA}$ . Атомы бора располагаются слоями, лежащими между слоями  $\text{V}$ , а расстояние  $\text{B}-\text{B}$  в слое, равное  $a/3^{1/2}$ , составляет  $1.73 \text{ \AA}$ . Сила связи в базальных плоскостях определяется сильной ковалентной связью  $\text{B}-\text{B}$  в боридных слоях. Жесткость связи вдоль оси  $c$ , определяемая связью  $\text{V}-\text{B}$  с расстоянием  $(a^2/3 + c^2/4)^{1/2} = 2.31 \text{ \AA}$ , слабее, чем связь  $\text{B}-\text{B}$  в базальной плоскости. Эти различия приводят к большему значению КТР вдоль оси  $c$  кристалла  $\text{VB}_2$ .

Температурные зависимости параметров ячейки нано- и микрокристаллического  $\text{VB}_2$  различаются (рис. 4). Увеличение параметра  $a$  нано- $\text{VB}_2$  происходит в большей степени, чем микро- $\text{VB}_2$ . Аппроксимация температурной зависимости параметров решетки нанокристаллического  $\text{VB}_2$  полиномом 2-й степени дает следующие выражения:

$$a(T) = 2.9863 + 8.5655 \times 10^{-6} T + 8.4629 \times 10^{-9} T^2,$$

$$c(T) = 3.0172 + 26.533 \times 10^{-6} T + 2.6302 \times 10^{-9} T^2.$$

Вследствие уширения и низкой интенсивности дифракционных линий нанокристаллического  $\text{VB}_2$  ошибка в определении параметров ячейки составила  $0.001 \text{ \AA}$ . Несмотря на большую ошибку по сравнению с микрокристаллическим  $\text{VB}_2$ , коэффициент детерминации  $R^2$  при аппроксимации экспериментальных данных полиномом 2-й степени составил  $R^2 = 0.988$  и  $0.984$  для параметров решетки  $a$  и  $c$  соответственно. Температурная зависимость мгновенного КТР для нанокристаллического  $\text{VB}_2$  определяется следующими формулами:

$$\alpha_a(T) = 2.868 \times 10^{-6} + 5.668 \times 10^{-9} T,$$

$$\alpha_c(T) = 8.794 \times 10^{-6} + 1.744 \times 10^{-9} T.$$

Относительная ошибка определения КТР нанокристаллического  $\text{VB}_2$  составила 8–10%. На рис. 5 представлены температурные зависимости КТР нано- и микрокристаллического  $\text{VB}_2$  в сравнении с данными [12]. Как и в микрокристаллическом  $\text{VB}_2$ , наблюдается анизотропия КТР:  $\alpha_c > \alpha_a$ , однако с увеличением температуры различия теплового расширения вдоль кристаллографических осей в нанокристаллическом  $\text{VB}_2$  становятся незначительными (табл. 3). Наблюдается аномальный рост КТР с увеличением температуры вдоль базальной плоскости по сравнению с осью  $c$ . Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии температуры на жесткость ковалентной связи  $\text{B}-\text{B}$  в боридных слоях нанокристаллического  $\text{VB}_2$ .

**Таблица 4.** Эффективный КТР  $\text{VB}_2$  ( $\alpha$ ,  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )

Материал	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\alpha_{\text{ср}}$	Интервал температур, К
Нанокристаллический $\text{VB}_2$	7.9	10.3	8.7	300–1400
Микрокристаллический $\text{VB}_2$	6.16	11.82	8.04	
Микрокристаллический $\text{VB}_2$ [11]	—	—	8.00	300–1300
			8.30	1300–2300

В табл. 4 приведены значения КТР, полученные при линейной аппроксимации температурной зависимости параметров ячейки  $\text{VB}_2$ , т.е. в предположении отсутствия температурной зависимости КТР. Среднее значение КТР для кристаллов гексагональной сингонии получено по формуле  $\alpha_{\text{ср}} = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$ . Для сравнения приведены результаты [11], полученные dilatометрическим методом.

Анализ полученных результатов указывает на отличие в тепловом расширении микро- и нанокристаллического  $\text{VB}_2$  (табл. 3, 4). Средний КТР нанокристаллов  $\text{VB}_2$  выше, чем у микрокристаллического  $\text{VB}_2$  (рис. 5). Вещества в нанокристаллическом состоянии характеризуются большим значением КТР по сравнению с крупнокристаллическими аналогами [19–22]. Исследование теплового расширения нанокристаллического  $\text{HfB}_2$  показало, что его КТР выше, чем у микрокристаллического диборида гафния [19]. КТР нанокристаллов карбида бора размером 55 нм выше на 10%, чем у микрокристаллического аналога размером 300 нм [20]. Авторы связывают изменение КТР с увеличением поверхностной энергии

кристаллической решетки нанокристаллического материала. Для сульфидов свинца и серебра в нанокристаллическом состоянии (40–50 нм) значения КТР также выше аналогичных величин для крупнокристаллических объектов [21, 22]. Увеличение КТР связывается с ростом ангармонизма атомных колебаний в нанокристаллах за счет увеличения поверхностей раздела.

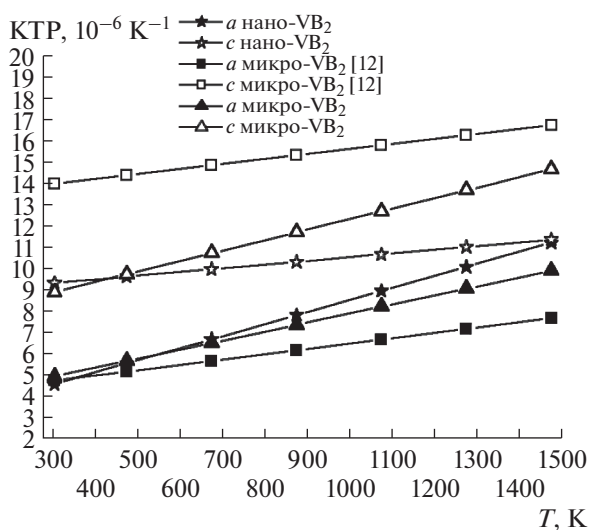
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые определен КТР нанокристаллического  $\text{VB}_2$  в температурном интервале 300–1473 К и установлена его линейная зависимость от температуры. Показано, что средний КТР нанокристаллического  $\text{VB}_2$  выше, чем у микрокристаллического  $\text{VB}_2$ . Увеличение КТР в нанокристаллах связывается с ростом ангармонизма атомных колебаний за счет увеличения поверхностей раздела.

Обнаружена анизотропия теплового расширения нанокристаллического  $\text{VB}_2$ . Вдоль оси  $c$  КТР выше, чем вдоль оси  $a$ , что обусловлено анизотропией сил связи в направлениях осей гексагональной ячейки. С увеличением температуры различия КТР вдоль кристаллографических осей в нанокристаллическом  $\text{VB}_2$  становятся незначительными, что указывает на существенное влияние температуры на жесткость ковалентной связи В–В в боридных слоях нанокристаллического  $\text{VB}_2$ . В температурном диапазоне 300–1273 К нанокристаллический  $\text{VB}_2$  стабилен, размер ОКР не увеличивается и сохраняется в пределах 10–12 нм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bulfon C., Leithe-Jasper A., Sassik H., Rogl P.* Microhardness of Czochralski-Grown Single Crystals of  $\text{VB}_2$  // *J. Solid State Chem.* 1997. V. 133. № 1. P. 113–116.
2. *Demirskiy D., Sakka Y., Vasylykiv O.* Consolidation of  $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{VB}_2$  Eutectic Ceramics by Spark Plasma Sintering // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2015. V. 123. № 1. P. 1051–1054.
3. *Cui X., Wu Y., Liu X.* Microstructural Characterization and Mechanical Properties of  $\text{VB}_2/\text{A390}$  Composite Alloy // *J. Mater. Sci. Technol.* 2015. V. 31. № 10. P. 1027–1033.



**Рис. 5.** Температурные зависимости КТР нано- и микрокристаллического  $\text{VB}_2$ .



4. *Yang H.X., Wang Y.D., Ai X.P., Cha C.S.* Metal Borides: Competitive High Capacity Anode Materials for Aqueous Primary Batteries // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. V. 7. № 7. P. A212–A215.
5. *Licht S., Hettige C., Lau J., Cubeta U., Wu H., Stuart J., Wang B.* Nano-VB<sub>2</sub> Synthesis from Elemental Vanadium and Boron: Nano-VB<sub>2</sub> Anode/Air Batteries // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2012. V. 15. № 1. P. A12–A14.
6. *Андриевский Р.А.* Наноструктурные дибориды титана, циркония и гафния: синтез, свойства, размерные эффекты, стабильность // *Успехи химии.* 2015. Т. 84. С. 540–554.
7. *Andrievski R.A., Khatchoyan A.V.* Nanomaterials in Extreme Environments. Fundamentals and Applications. Heidelberg: Springer, 2016. 107 p.
8. *Carenco S., Portehault D., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C.* Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 10. P. 7981–8065.
9. *Андриевский Р.А., Спивак И.И.* Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Челябинск: Металлургия, 1989. 368 с.
10. *Basu B., Balani K.* Advanced Structural Ceramics. Hoboken: Wiley, 2011. 474 p.
11. *Самсонов Г.В., Ковенская Б.А., Серебрякова Т.И., Тельников Е.Я.* Термическое расширение диборидов переходных металлов IV и V групп // *Теплофизика высоких температур.* 1971. Т. 9. № 1. С. 195–197.
12. *Lönnberg B.* Thermal Expansion Studies on the Group IV–VII Transition Metal Diborides // *J. Less-Common Met.* 1988. V. 141. № 1. P. 145–156.
13. *Кравченко С.Е., Ковалев Д.Ю., Коробов И.И., Калинин Г.В., Коновалихин С.В., Хоменко Н.Ю., Шилкин С.П.* Синтез наночастиц диборида циркония при взаимодействии ZrCl<sub>4</sub> и NaBH<sub>4</sub> в ионном расплаве бромида калия // *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. № 1. С. 1402–1404.
14. *Terlan B., Aksehrud L., Baranov A., Borrmann H., Grin Yu.* On the Transferability of Electron Density in Binary Vanadium Borides VB, V<sub>3</sub>B<sub>4</sub> and VB<sub>2</sub> // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2015. V. 71. P. 777–787.
15. *Дымченко Н.П., Шишлянникова Л.М., Ярославцева Н.Н.* Применение ЭВМ при расчете тонкой кристаллической структуры поликристаллов методом вторых и четвертых моментов // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа.* Вып. XV. Л.: Машиностроение, 1974. С. 37–45.
16. *Pease R.S.* An X-ray Study of Boron Nitride // *Acta Crystallogr.* 1952. V. 5. № 3. P. 356–361.
17. *Terlan B., Levin A.A., Börrnert F., Zeisner J., Kataev V., Schmidt M., Eychmüller A.* A Size-Dependent Analysis of the Structural, Surface, Colloidal, and Thermal Properties of Ti<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub> (x = 0.03–0.08) Nanoparticles // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 21. P. 3460–3468.
18. *International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).*
19. *Kovalev D.Yu., Shilkin S.P., Konovalikhin S. V., Kalinikov G.V., Korobov I.I., Kravchenko S.E., Khomenko N.Yu., Andrievskii R.A.* Thermal Expansion of Micro and Nanocrystalline HfB<sub>2</sub> // *High Temperature.* 2019. V. 57. № 1. P. 32–36.
20. *Pilladi T.R., Panneerselvam G., Anthonysamy S., Ganesham V.* Thermal Expansion of Nanocrystalline Boron Carbide // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. № 5. P. 3723–3728.
21. *Садовников В.И., Гусев А.И.* Тепловое расширение наноструктурированных пленок PbS и ангармонизм атомных колебаний // *ФТТ.* 2014. Т. 56. № 11. С. 2274–2278.
22. *Гусев А.И., Садовников В.И., Чукин А.В., Ремпель А.А.* Тепловое расширение нанокристаллического и крупнокристаллического сульфида серебра Ag<sub>2</sub>S // *ФТТ.* 2016. Т. 58. № 2. С. 246–251.