

УДК 546.03:546.71154.02

## ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ И ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ВЫСОКОЧИСТОГО $\alpha$ -Mn

© 2020 г. Б. Н. Кодесс<sup>1, \*</sup>, О. П. Лазукина<sup>2, \*\*</sup>, Е. Н. Волкова<sup>2</sup>, К. К. Малышев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы – Росстандарт,  
ул. Озерная, 46, Москва, 119361 Россия

<sup>2</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деярых Российской академии наук,  
ул. Тropicина, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

\*e-mail: kodess@mail.ru

\*\*e-mail: lazo@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 30.07.2019 г.

После доработки 08.10.2019 г.

Принята к публикации 01.11.2019 г.

Проведено исследование образца высокочистого марганца, предоставленного Выставкой-коллекцией веществ особой чистоты, работающей на базе Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деярых РАН, и охарактеризованного на содержание и следы 59 примесей-элементов. Содержание основы составило 99.9993 мас. %. Ростовая поверхность представляет собой сросшиеся и отдельные монокристаллы, из которых были вырезаны образцы для измерений параметров кристаллической решетки. Высокоточные измерения выполнены при комнатной температуре ( $298 \pm 1$  К) в полной сфере Эвальда на 4-кружном рентгеновском дифрактометре XCalibur (Rigaku-Oxford Diffraction). Параметры кристаллической решетки определены по массиву высокоугловых рефлексов для отобранных образцов монокристаллов. Размеры элементарной ячейки оказались выше, чем значения для поли- и монокристаллических образцов марганца, ранее установленные различными авторами.

**Ключевые слова:** Выставка-коллекция веществ особой чистоты, ростовая поверхность, высокоточные измерения

**DOI:** 10.31857/S0002337X20050073

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование высокочистых элементов имеет большое значение для решения проблемы наследуемости характеристик этих веществ в различных фазах на их основе. При разработке материалов и оценках различных теоретических приближений необходимо проследить характеристики атомной структуры элементов в соединениях и сплавах с их участием [1]. Развитие инструментальных методов анализа с низкими пределами обнаружения и современные методы высокоточной дифрактометрии позволяют приблизиться к истинным свойствам веществ, обеспечивая оптимизированное построение зависимостей структура–функциональные характеристики.

В данной работе приводятся результаты определения одной из базовых характеристик основного термодинамического состояния вещества — параметров кристаллической решетки (размеров элементарной ячейки), которые являются результатом суммирования сил притяжения и отталкивания атомов в конденсированном состоянии.

Объектом исследования является элемент седьмой группы четвертого периода Периодической системы Д.И. Менделеева. Марганец используется в самых различных областях: в качестве легирующего элемента специальных полупроводниковых материалов, сплавов на основе железа и никеля, некоторых прецизионных сплавов и других материалов для достижения более высоких функциональных характеристик.

Марганец в Периодической таблице находится среди нескольких необычных элементов, которые обладают очень сложным строением кристаллической структуры, включая бор и селен. Однако эти два элемента обладают как металлическими, так и неметаллическими свойствами, а марганец считается металлом. Элементарная ячейка марганца также содержит необычно большое число атомов, однако, в отличие от этих двух элементов, все три основных модификации металлического марганца при нормальном давлении обладают кубической симметрией элементарной ячейки. Количество работ, посвященных исследованию параметров кристаллической решетки элементарного

марганца, ограничено, и первые работы по определению структурных характеристик были проведены на поликристаллических образцах [2–5], затем были проведены два эксперимента на монокристаллических образцах, но с ограниченным набором данных и с указанием только нескольких примесных элементов [6, 7].

В данной работе исследованы монокристаллические образцы марганца высокой чистоты, подробно охарактеризован примесный состав и получены более полные экспериментальные дифрактометрические данные.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Характеризация примесного состава образца высокочистого марганца.** Образцы для исследования приготовлены из высокочистого марганца, предоставленного Выставкой-коллекцией веществ особой чистоты, работающей на базе Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН [8]. Поликристаллический образец, полученный методом вакуумной дистилляции [9], поступил из Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН в 1987 г. Ростовая поверхность слитка представляет собой сросшиеся монокристаллы размером 0.5–1.5 мм, из которых были вырезаны образцы для дифрактометрических измерений.

Образцы марганца проанализированы методами искровой и лазерной масс-спектрометрии; всего проконтролировано содержание 59 примесей, установлена концентрация 16 из них (рис. 1). Основными среди них являются примеси Cu, Si, Fe –  $(2-1) \times 10^{-4}$  мас. %. Суммарное содержание примесей с установленной концентрацией составляет  $7 \times 10^{-4}$  мас. %. Содержание 43 примесей не превышает пределы обнаружения, лежащие в интервале  $2 \times 10^{-6}$ – $2 \times 10^{-4}$  мас. %. Обследованность образца на примеси составляет 75% (общая) и 20% (для примесей с измеренной концентрацией).

Для установления статистических характеристик примесного состава образца по неполным данным анализа использован метод максимального правдоподобия для функции логнормального распределения примесей по концентрации без разбиения [8] и с разбиением всей совокупности примесных элементов на классы [10]. Метод позволяет получить уточненную информацию о наиболее вероятном ожидаемом среднем и суммарном содержании примесей каждого класса и всех примесей в образце. Здесь и далее рассматриваются примеси в элементной форме. Классификация примесей может зависеть от природы изучаемого образца и в данной работе соответствует [10] (см. примечание к табл. 1).

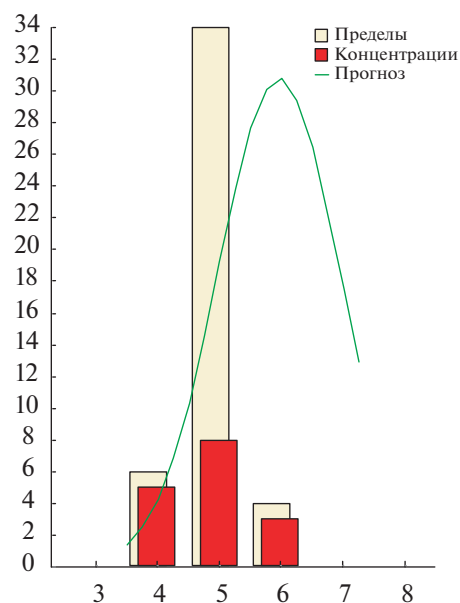
Статистические характеристики примесного состава образца марганца приведены в табл. 1. Теоретическая оценка суммарного содержания примесей в классах переходных металлов, газообразующих и легких *p*-элементов, а также щелочных и щелочноземельных металлов составляет  $4 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$  и  $5 \times 10^{-5}$  мас. % соответственно; среднее содержание примесей в данных классах  $(6-1) \times 10^{-6}$  мас. %. Суммарное содержание примесей в классе *p*-элементов  $< 1 \times 10^{-4}$  мас. %, класс РЗЭ не определен.

Теоретическая оценка суммарного содержания всех примесей в образце составляет  $8 \times 10^{-4}$  мас. %. По содержанию всех примесей металлов образец соответствует уровню чистоты 5N3 (99.9993 мас. % основного вещества), что близко к достигнутому зарубежными фирмами (5N8) [11].

**Характеризация монокристаллов дифрактометрическим методом.** Из иголок, которые образовались на поверхности слитка в форме параллелепипедов, были получены образцы, близкие к сферической форме (такая форма образцов необходима для более точного учета влияния поглощения рентгеновских лучей при обработке дифракционной картины), и проведена оценка их качества на дифрактометре. Большинство первоначально полученных сфер представляло сrostки несколько кристаллитов небольшого размера (каждый из которых был менее 0.05 мм), что приводило к появлению рефлексов на дифракционной картине одновременно от разных по размеру и ориентации монокристаллов и понижало точность результатов определения параметров кристаллической решетки. Из 30 проанализированных были отобраны образцы с диаметром 0.065 и 0.060 мм для дальнейших исследований, в которых измеряемое число отражений соответствовало единичному монокристаллу.

Важно отметить, что обкатка монокристаллов в сферы не привела, как в других металлах, к появлению сильно искаженного поверхностного слоя, наличие которого отражалось бы в появлении дебаевских колец на дифракционной картине. Поэтому дополнительное стравливание этого слоя не проводилось. Использовалось излучение от молибденового анода (длина волны характеристического излучения  $MoK_{\alpha 1}$  0.070932 нм). Усиливающая рентгенооптическая система включала в себя графитовые монохроматоры и коллиматоры с внутренним отражением с диаметром 0.5 мм. Двумерный детектор дифрактометра, основанный на CCD-технологиях, работал за счет использования характеристик рентгеночувствительного экрана. Вся система регистрации сигналов обладала относительно низким уровнем шумов, что позволяло проводить исследование образцов малого объема (диаметр сферы подбирался так, чтобы

Примесь	Концентрация, мас. %	Примесь	Концентрация, мас. %
Cu	$2.3 \times 10^{-4}$	N	$<1.3 \times 10^{-5}$
Si	$2.0 \times 10^{-4}$	Ru	$<1.3 \times 10^{-5}$
Fe	$1.0 \times 10^{-4}$	Ga	$<1.3 \times 10^{-5}$
Al	$4.9 \times 10^{-5}$	Ba	$<1.2 \times 10^{-5}$
Mg	$3.5 \times 10^{-5}$	Te	$<1.2 \times 10^{-5}$
Cr	$2.8 \times 10^{-5}$	Bi	$<1.1 \times 10^{-5}$
Zn	$2.4 \times 10^{-5}$	Sb	$<1.1 \times 10^{-5}$
Cl	$1.9 \times 10^{-5}$	Sn	$<1.1 \times 10^{-5}$
Be	$1.6 \times 10^{-5}$	Au	$<1.1 \times 10^{-5}$
F	$1.0 \times 10^{-5}$	Mo	$<1.7 \times 10^{-5}$
Ni	$7.5 \times 10^{-6}$	Ta	$<9.9 \times 10^{-6}$
Nb	$6.8 \times 10^{-6}$	Ag	$<9.8 \times 10^{-6}$
P	$3.9 \times 10^{-6}$	Se	$<8.6 \times 10^{-6}$
K	$1.4 \times 10^{-6}$	Zr	$<8.3 \times 10^{-6}$
Na	$1.3 \times 10^{-6}$	As	$<8.2 \times 10^{-6}$
B	$1.2 \times 10^{-6}$	Cs	$<7.3 \times 10^{-6}$
C	$<2.2 \times 10^{-4}$	I	$<6.9 \times 10^{-6}$
Hg	$<3.7 \times 10^{-5}$	In	$<6.3 \times 10^{-6}$
Pt	$<3.6 \times 10^{-5}$	Br	$<5.8 \times 10^{-6}$
Os	$<3.5 \times 10^{-5}$	Sr	$<4.8 \times 10^{-6}$
W	$<3.3 \times 10^{-5}$	Rb	$<4.7 \times 10^{-6}$
Hf	$<3.2 \times 10^{-5}$	Li	$<3.8 \times 10^{-6}$
S	$<2.9 \times 10^{-5}$	Rh	$<3.7 \times 10^{-6}$
O	$<2.9 \times 10^{-5}$	Y	$<3.2 \times 10^{-6}$
Pb	$<2.3 \times 10^{-5}$	Co	$<3.2 \times 10^{-6}$
Ir	$<2.1 \times 10^{-5}$	Ti	$<2.6 \times 10^{-6}$
Pd	$<1.9 \times 10^{-5}$	V	$<1.9 \times 10^{-6}$
Tl	$<1.9 \times 10^{-5}$	Sc	$<1.6 \times 10^{-6}$
Re	$<1.7 \times 10^{-5}$	Ca	$<1.5 \times 10^{-6}$
Cd	$<1.6 \times 10^{-5}$		



**Рис. 1.** Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в образце высокоочищенного марганца; наполнение классов примесей, согласно [10]: газообразующие и легкие *p*-элементы – H, C, N, O, F, Cl, B, Al, Si, P, S; остальные *p*-элементы (13 стабильных элементов 13–16-й групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, ПС); переходные металлы – 26 стабильных элементов 4–12-й групп ПС; щелочные и щелочноземельные металлы – 10 стабильных элементов 1-й и 2-й групп ПС; редкоземельные элементы – 16 стабильных элементов 3-й группы ПС.

пучок, выходящий из коллиматора рентгеновской трубки, полностью омывал образец).

Образцы  $\alpha$ -Mn поворачивались с помощью программного обеспечения дифрактометра последовательно со всеми возможными поворотами для того, чтобы зафиксировать на детекторе интенсивность отраженных дифрагированных лучей с наиболее полным отображением сферы обратного пространства (сферы Эвальда). Конструкция дифрактометра XCalibur (Rigaku-Oxford Diffraction) позволила зарегистрировать большое число (до 14000) брэгговских отражений при температуре  $298 \pm 1$  К. В результате, в отличие от [6, 7], были зафиксированы все возможные эквивалентные от-

ражения, что позволило существенно повысить точность результатов определения размера элементарной ячейки (параметра кристаллической решетки марганца). Для увеличения точности данных особое внимание было уделено фиксированию на дифракционной картине высокоугловых рефлексов (они соответствуют более высоким порядкам отражений от семейства кристаллографических плоскостей), которые обеспечивают близость к углу скольжения  $90^\circ$ . Для этого использовались максимально возможные значения тока и напряжения: число зафиксированных отражений составило 13979 и 13411 соответственно. Напряжение и ток при измерениях составляли 33 кВ/55 мА, что

**Таблица 1.** Статистические характеристики примесного состава образца марганца. Разложение на классы примесей

Примеси	$\bar{X}$	$S_X$	$\bar{Y}$	$S_Y$	$N_X$	$N_Y$	$-\lg \text{Sum}_X$	$-\lg \text{Sum}_Y$	$M$	$\pm \Delta M$	$S$	$-\lg \text{Sum}$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}$
Все примеси в образце (без разбиения на классы)	4.82	0.73	4.98	0.43	16	43	3.13	3.11	5.97	0.26	0.99	3.12	0.31
Переходные металлы	4.52	0.61	4.91	0.41	6	19	3.40	3.51	5.78	0.44	1.05	3.38	0.45
Газообразующие и легкие $p$ -элементы	4.84	0.79	4.40	0.52	6	4	3.54	3.54	5.20	0.34	0.86	3.54	0.42
Щелочные и щелочно-земельные металлы	5.25	0.74	5.33	0.31	4	6	4.26	4.46	5.84	0.38	0.83	4.27	0.41
$p$ -Элементы			4.99	0.18		12		3.87	4.99		0.18	>3.87	
РЗЭ			5.64	0.21		2		5.31	5.64		0.21	>5.31	
Сумма примесей классов с установленной концентрацией									5.65		1.00	3.12	0.29

Примечание.  $\bar{X}$ ,  $S_X$  – среднее и среднеквадратичное отклонение для величины  $X = -\lg x$  ( $x$  – концентрация примеси);  $\bar{Y}$ ,  $S_Y$  – то же для  $Y = -\lg y$  ( $y$  – предел обнаружения);  $N_X$  – число примесей с установленной концентрацией;  $N_Y$  – число примесей с установленным пределом обнаружения;  $-\lg \text{Sum}_X$  – ( $-\lg$ ) суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией;  $-\lg \text{Sum}_Y$  – ( $-\lg$ ) суммы пределов обнаружения примесей;  $M$ ,  $\pm \Delta M$  – оценка ( $-\lg$ ) среднего содержания примесей и ее погрешность;  $S$  – среднеквадратичное отклонение для величины  $M$ ;  $-\lg \text{Sum}$ ,  $\pm \Delta \lg \text{Sum}$  – оценка ( $-\lg$ ) суммарного содержания примесей и ее погрешность.

обеспечило понижение фона на дифрактограммах и исключение отражений, которые соответствуют второй гармонике ( $\lambda/2$ ), т.е. половине длины волны используемого излучения. Общее время эксперимента для каждого образца в диапазоне температур от 295 до 300 К составляло от 90 до 110 ч непрерывной работы дифрактометра, что позволило получить высокую статистику набираемых импульсов для каждого брэгговского отражения. Число используемых отражений в диапазоне высоких углов составило 5985 и 6102 соответственно для первого и второго образцов. Поддержание требуемой температуры исследуемых образцов на используемом монокристалльном дифрактометре осуществляется с точностью 1 К в диапазоне температур от 297 до 299 К.

Для проверки правильности результатов предварительно на той же установке был измерен стандартный образец дифракционных свойств монокристаллов, ГСО (10828-2016) ПРФ-4 (ПРФ-3), высокочистый кремний. Результаты определения параметров решетки соответствовали аттестованному значению.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчета размеров элементарной ячейки с кубической симметрией использована формула (квадратичная форма):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \tag{1}$$

где  $d$  – измеренные межплоскостные расстояния,  $a$  – параметр кристаллической решетки.

Данные по двум высокоточным экспериментам для высокоуглового диапазона приведены в табл. 2 вместе с результатами [2, 4–7, 12–14]. Мы провели также расчет параметра кристаллической решетки по способу, который был использован в работах [6, 7]. Отметим, что использование всего массива измеренных отражений для определения параметра решетки, как это было сделано в работах [6, 7], в которых при определении размера элементарной ячейки были включены отражения при небольших углах (позиции которых измеряются с существенно меньшей точностью), приводило к дополнительному увеличению значений параметра решетки измеренными образцов (0.891998(2) и 0.892005(2) нм для

первого и второго образца соответственно). Эти данные еще больше превышают значения параметра кристаллической решетки, полученные в работах [6, 7] на монокристаллах.

Марганец в  $\alpha$ -фазе обладает кубической структурой, пр. гр.  $\bar{I}43d$ . Впервые вариант кристаллической структуры этого элемента был предложен в работе [2], элементарная ячейка по результатам трех экспериментов включала 56 атомов. Все последующие авторы не уточняли вид пространственной группы, рассматривали лишь варианты числа атомов в ячейке. Эти три эксперимента из работы [2] были переуточнены в [3]; было показано, что, видимо, в элементарной ячейке располагаются 58 атомов в четырех неэквивалентных положениях ( $2MnI + 8MnII + 24MnIII + 24MnIV$ ), которым соответствуют координационные числа 16, 16, 13 и 12. Предложенная структура  $\alpha$ -Mn отличается плотной упаковкой атомов различного размера, причем  $rI(=rII) : rIII : rIV = 1.2 : 1.1 : 1.0$ . В центре этой элементарной ячейки и в ее вершинах находятся атомы MnI, каждый из которых окружен 12 атомами MnIV и 4 атомами MnII. Сходным образом выглядит окружение атомов MnII ( $9MnIV + 3MnIII + 4MnI$ ). Это говорит о гетеродесмичности связей в  $\alpha$ -Mn, различии “размеров” присутствующих атомов и сложной электронной структуре этой фазы [15]. При низких температурах показана тесная связь изменения параметров кристаллической решетки (появление тетрагональной фазы и одновременно возникновение антиферромагнетизма). Аналогичное поведение предполагается и в интерметаллическом силициде ванадия ( $V_3Si$ ), где структурный переход в тетрагональную сингонию элементарной ячейки практически совпадает с максимумами на температурной зависимости магнитной восприимчивости, которые также могут быть связаны с антиферромагнитным или с топологическим электронным фазовым переходом [16, 17].

В связи с таким своеобразным строением кристаллической решетки  $\alpha$ -Mn предполагают, что он ближе по своим свойствам к интерметаллическим соединениям, чем к чистым металлам [18]. С этим, очевидно, связывается его малая пластичность и практически отсутствие наклепа на поверхности приготовленных нами сфер, даже после длительной обкатки исходных образцов в камерах с абразивными поверхностями шкурки. Еще одним обстоятельством в пользу этой гипотезы является достаточно высокая твердость этого вещества (твердость по шкале Роквелла  $\alpha$ -Mn составляет 70, модификации  $\alpha$ ,  $\beta$ , и  $\delta$  – хрупкие [18]).

В работе [2] на основе трех экспериментов на порошковых препаратах получен параметр кристаллической решетки  $a = 0.8894$  нм (пересчитанное значение с использованием современных данных о длине волны излучения от медного ано-

**Таблица 2.** Сравнение результатов определения параметра кристаллической решетки  $\alpha$ -Mn различными авторами

Параметр решетки	Источник
0.89106(5)	[12]
0.8911(2)	[6] (монокристалл)
0.8912*	[2]
0.8912*	[4]
0.89121	[14]
0.8912	[7] (монокристалл)
0.89133(10)**	[5]
0.89139	[13]
0.891799(3)	Настоящая работа, средний диаметр 0.065 мм
0.891803(3)	Настоящая работа, средний диаметр 0.060 мм

\* Данные расположены в порядке возрастания значений параметра решетки.

\*\* Значения пересчитаны на длины волн излучения от анодов, применяемых авторами.

да  $a = 0.8912$  нм). В работах [6, 7] с применением монокристаллов использовали при уточнении структуры стартовую модель, предложенную в [3], координаты атомов оказались довольно близкими к работе [3]. Однако в этих ранних работах собрана лишь небольшая ограниченная часть возможных эквивалентных отражений, химический состав либо не был приведен, либо содержал данные только о нескольких элементах [2, 4–7]. Значение параметра решетки в этих и в других экспериментах, проведенных на порошковых препаратах [12–14], уточнялось по разным схемам и варьировалось в диапазоне от 0.8906 до 0.8913 нм. Все приведенные значения параметра кристаллической решетки взяты из работ, опубликованных до 1980 года. Более поздние работы с рентгеновскими данными о параметре кристаллической решетки  $\alpha$ -Mn не найдены. Также следует отметить, что в некоторых работах для порошковых препаратов при определении параметра решетки применялся метод Ритвельда, в котором используются результаты анализа дифракционной картины во всем диапазоне углов, что не позволяло считать эти данные достаточно высокоточными; кроме того, метод включает большое число различных по природе подгоночных параметров.

Сведения о химическом примесном составе и степени чистоты исследованных в ранних работах образцов практически не приводятся, хотя примеси могут влиять на значение параметров кристаллической решетки.

В данной работе наблюдается заметное увеличение параметра кристаллической решетки (раз-

меров элементарной ячейки) по сравнению со значениями для поли- и монокристаллических образцов марганца, ранее установленных различными авторами, что может быть связано с высокой чистотой исследуемого образца.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Массивы собранных данных (на один, иногда на два порядка больше, чем во всех ранее известных экспериментах) позволили достигнуть более высокой точности; расчеты окончательных значений для параметра кристаллической решетки проведены для высокоуглового диапазона каждого массива данных, что дополнительно повышало точность измерения межплоскостных расстояний и значений параметра решетки.

С использованием высокочистого образца марганца (содержание основного вещества 99.9993 мас. %) установлено заметное увеличение параметра кристаллической решетки (размеров элементарной ячейки) по сравнению с ранее полученными данными.

Работа выполнена в рамках темы НИР 304-19 ФГУП «ВНИИМС» и по плану НИР ИХВВ РАН в рамках государственного задания.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят академика М.Ф. Чурбанова за полезное обсуждение, И.Л. Коммеля и Л.И. Иванова за помощь при подготовке и отборе образцов для рентгенографического анализа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
2. *Westgren A., Phragmen G.* The Crystal Study of Manganese // *Z. Phys.* 1925. V. 33. P. 777–788.
3. *Bradley A.J., Thewlis J.* The Crystal Structure of  $\alpha$ -Manganese // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1927. V. 115. № 771. P. 456–471.
4. *Preston G.D.* CXXV. The Crystal Structure of  $\beta$ -Manganese // *London, Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 1928. V. 5. № 33. P. 1207–1225.
5. *Gazzara C.P. et al.* A Refinement of the Parameters of  $\alpha$ -Manganese // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 22. № 6. P. 859–862.
6. *Oberteuffer J.A., Ibers J.A.* A Refinement of the Atomic and Thermal Parameters of  $\alpha$ -Manganese from a Single Crystal // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1970. V. 26. № 10. P. 1499–1504.
7. *Kunitomi N., Yamada T., Nakai Y., Fujii Y.* Preparation of  $\alpha$ -Manganese Single Crystals and Their Physical Properties // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. № 3. P. 1265–1269.
8. *Девярых Г.Г., Карнов Ю.А., Осипова Л.И.* Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
9. *Никифорова Т.В., Волков В.Т., Нисельсон Л.А.* Исследование очистки марганца методом вакуумной перегонки // *Высокочистые вещества.* 1987. № 6. С. 107–111.
10. *Мальшев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф.* Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366.
11. High Purity Metals & Materials. Каталог фирмы Alfa Aesar. P. 79.
12. *Marples J.A.C.* The Lattice Parameters of  $\alpha$ -Manganese at Low Temperatures // *Phys. Lett. A.* 1967. V. 24. № 4. P. 207–208.
13. *Meaden G.T.* The General Physical Properties of Manganese Metal // *Metallurg. Rev.* 1968. V. 13. № 1. P. 97–114.
14. International Center Diffraction Data, ICDD:00-032-0637 // from Monograph of National Bureau of Standards. Gaithersburg, MD (U.S.). 1980. V. 25. № 17. P. 50.
15. *Hobbs D., Hafner J., Spišák D.* Understanding the Complex Metallic Element Mn. I. Crystalline and Noncollinear Magnetic Structure of  $\alpha$ -Mn // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. № 1. P. 014407.
16. *Kodess B.N.* Superconductivite et Stabilité du Réseau Cristalin // *Solid State Commun.* 1975. V. 16. P. 269–273. )  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90166-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90166-0)
17. *Kodess B.N., Hope H.* Anomalous Thermal Expansion in Alpha-Titanium // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2015. V. 71. № 3. P. 317.
18. *Салли А.* Марганец: Пер. с англ.; Под ред. Берштейна М.Л. М.: Металлургия, 1959. 296 с.