

УДК 546.07.271.883

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИБОРИДА ТАНТАЛА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМОРФНОГО БОРА С ТАНТАЛОМ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. А. А. Винокуров¹, Д. Ю. Ковалев², Г. Р. Нигматуллина², **И. И. Коробов¹**,
Н. Н. Дремова¹, Г. В. Калинин¹, А. В. Иванов¹, С. П. Шилкин^{1,*}

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Исследовано взаимодействие активированного механохимическим способом порошка тантала с аморфным бором, взятых в мольном соотношении 1 : 2, в ионных расплавах солей различного состава при температурах 1023 и 1073 К в атмосфере аргона. Показано, что применение ионных расплавов позволяет получать близкие к сферическим частицы TaB₂ (пр. гр. *R6/mmm*) со средним диаметром ~70 нм, с параметрами элементарной ячейки $a = 0.3077\text{--}0.3090$ нм и $c = 0.3227\text{--}0.3245$ нм.

Ключевые слова: диборид тантала, наночастица, механохимическая активация, гидридное диспергирование, тантал, аморфный бор, ионный расплав, реактор-автоклав

DOI: 10.31857/S0002337X23060052, **EDN:** ENWUWM

ВВЕДЕНИЕ

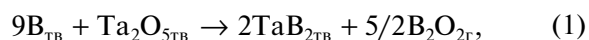
Диборид тантала (TaB₂) обладает высокими значениями температуры плавления, твердости, прочности, износоустойчивости, теплопроводности, а также огнеупорностью, химической и коррозионной стойкостью, особенно в кислых средах, в силу чего находит применение в различных областях промышленности [1–4].

Перевод компактных тугоплавких боридов в нанокристаллическое состояние позволяет получать материалы с физико-химическими, механическими и другими свойствами, превосходящими таковые для микроструктурных аналогов [5]. В связи с этим актуальными становятся исследования по поиску новых эффективных методик получения нанокристаллического порошка диборида тантала.

Для синтеза высокодисперсного порошка TaB₂ обычно используют методы, разработанные для получения диборидов переходных металлов IV, VI групп: боротермическое восстановление различных оксидов и солей тантала бором, борогидридом натрия, дибораном или карбидом бора; карботермическое восстановление оксидов тантала и бора или восстановление оксидов тантала и бора магнием или оловом; механохимический синтез;

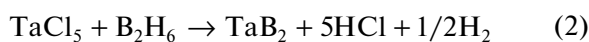
твердофазное взаимодействие пентахлорида тантала с диборидом магния [6–15].

Боротермическое восстановление оксида тантала (V) бором по реакции



является двухступенчатым: на первом этапе реакционная смесь нагревается в вакууме при 1073 К, на втором этапе, при 1823 К, удаляются оксиды бора. Частицы диборида тантала размером 0.7–0.8 мкм заметно агломерированы и содержат до 0.9 мас. % кислорода [6]. Нагрев до 973 К предварительно активированной механохимическим способом смеси оксида тантала (V) и NaBH₄ в аргоне приводит к получению двух видов частиц TaB₂: округлых агломерированных размером ~300 нм и игольчатых — длиной до 200 нм и диаметром в несколько нанометров [7]. Восстановление оксида тантала (V) карбидом бора в вакууме при 1823–1923 К сопровождается образованием частиц диборида тантала размером ~0.7 мкм, содержащих до ~0.8 мас. % кислорода [8, 9]. Взаимодействие предварительно активированной механическим способом в шаровой мельнице (шаровая нагрузка 30 : 1, скорость вращения 600 об./мин) смеси оксида тантала (V) и бора с магнием в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза приводит к об-

разованию частиц TaB₂ размером ~50 нм [10]. При замене бора в этой реакции на борную кислоту при 923 К был синтезирован диборид тантала с частицами размером ~40 нм [11]. Восстановление смеси TaCl₅ и бора оловом в атмосфере аргона при 1073 К сопровождается образованием наноразмерного диборида тантала, размер частиц в оригинальной работе не указан [12]. Механохимическая обработка смеси порошков тантала и бора (планетарная мельница типа АИР с центробежным ускорением 25 g, стальные барабаны со стальными шарами диаметром 9.5 мм, атмосфера аргона) приводит к получению частиц TaB₂ размером ≤0.1 мкм [13]. Взаимодействие паров TaCl₅ и B₂H₆ в атмосфере аргона в интервале температур 773–1200 К по реакции



приводит к получению диборида тантала в виде пленки с размером кристаллитов 5–10 нм в зависимости от температуры реакции (2) [14]. Твердофазное взаимодействие пентахлорида тантала с диборидом магния в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 1123 К в течение 18 ч сопровождается получением порошка TaB₂ с размерами кристаллитов 10–35 нм [15].

В настоящей работе предложена новая методика получения наноразмерного порошка TaB₂, основанная на явлении “бестокового” переноса бора на металл в ионных расплавах [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. Порошок тантала с размером частиц 10–15 мкм получали следующим образом: товарный порошок тантала марки Та ПМ с размером частиц ~36 мкм и чистотой 99.9 мас. % нагревали при 1173 К в вакууме 0.13 Па, а затем подвергали 5 циклам гидрирование–дегидрирование по методике [17]. Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода, содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на основе интерметаллидов TiFe и LaNi₅ [18]. Остаточное содержание водорода в порошке не превышало 1.0×10^{-3} мас. %, кислорода – 3.5×10^{-3} мас. %. В работе использовали хлориды и бромиды натрия и калия квалификации “х. ч.”, аргон высокой чистоты (99.998%), а также товарный аморфный бор марки Б 99А с размером частиц 10–20 мкм. Бромиды и хлориды натрия, калия и их смеси непосредственно перед синтезом вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при 573 К. Безводный тетраборнокислый натрий получали обезвоживанием товарного Na₂B₄O₇·5H₂O квалификации “х. ч.” в вакууме 0.13 Па при 623 К.

Методы анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного порошка проводили на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматором на вторичном пучке. Регистрацию рентгенограмм вели в режиме пошагового сканирования на излучении CuK_α в интервале углов 2θ 20°–110° с шагом 0.02° и экспозицией 4 с в точке. Профильный анализ дифрактограмм осуществляли в программном пакете “Буревестник”. Расчет метрики ячейки и параметров тонкой структуры проводили по 12 рефлексам. Инструментальное уширение учитывали по уширению рефлексов эталона – LaB₆ (SRM 660b). Для расчета размера кристаллитов – областей когерентного рассеяния (ОКР) – использовали метод вторых моментов.

Термическую стабильность TaB₂ исследовали методом синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим анализом продуктов разложения на термоанализаторе Netzch STA 409 PC Luxx и масс-спектрометре QVS 403 C Aeolos при линейном нагреве навески образца со скоростью 10 К/мин в потоке аргона высокой чистоты при температурах от 293 до 1273 К.

Электронно-микроскопические исследования и рентгеноспектральный анализ порошков TaB₂ осуществляли на комплексе приборов, состоящем из сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA X-sight. Электронно-микроскопические изображения получали при низких ускоряющих напряжениях электронного пучка (4 кВ). При таких ускоряющих напряжениях вклад в регистрируемый сигнал от подложки минимален либо отсутствует. Рентгеноспектральный анализ осуществляли при ускоряющем напряжении 8 кВ.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа RHOIBOS 150 MCD. Удельную поверхность образцов TaB₂ находили по величине низкотемпературной адсорбции криптона после удаления из твердой фазы летучих примесей в вакууме 1.33×10^{-3} Па при 373 К и рассчитывали по методу БЭТ. Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной 19.5×10^{-20} м² [19]. Относительная погрешность определения не превышала 10%. Из данных измерения удельной поверхности $S_{уд}$ проводили оценку размера частиц TaB₂ в предположении их сферической формы по формуле: $d_x = 6/(\gamma S_{уд})$, где d_x – диаметр частиц, γ – рентгеновская плотность TaB₂, равная 12.54 г/см³.

Содержание водорода и кислорода определяли на CHNS/O-элементном анализаторе Vario Micro cube. Содержание хлорид- и бромид-ионов, бора и тантала определяли по стандартным анали-

Таблица 1. Результаты и условия взаимодействия активированной смеси порошков тантала и аморфного бора в ионных расплавах

| Ионный расплав | Температура реакции, К | Время реакции, ч | Давление Ar, МПа | Валовый состав продуктов реакции | Фазовый состав продуктов реакции | Параметры элементарной ячейки, нм | |
|---|------------------------|------------------|------------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| | | | | | | <i>a</i> | <i>c</i> |
| KBr | 1073 | 20 | 4 | TaB _{2.01} O _{0.01} | Ta + TaB ₂ | 0.3328 0.3077 | — 0.3235 |
| | | 24 | 4 | TaB _{2.01} O _{0.02} | Ta + TaB ₂ | 0.3326 0.3079 | — 0.3230 |
| | | 28 | 4 1 0.5 | TaB _{1.98} O _{0.02} TaB _{1.97} O _{0.01} TaB _{2.01} O _{0.03} | TaB ₂ | 0.3080 0.3085 0.3078 | 0.3227 0.3231 0.3228 |
| 50 мол. % NaCl– 50 мол. % KCl | 1023 | 20 | 1 | TaB _{1.99} O _{0.01} | Ta + TaB ₂ | 0.3327 0.3090 | — 0.3237 |
| | | 24 | 0.5 | TaB _{2.01} O _{0.03} | Ta + TaB ₂ | 0.3330 0.3087 | — 0.3241 |
| | | 28 | 0.5 | TaB _{1.99} O _{0.02} | TaB ₂ | 0.3089 | 0.3232 |
| | | 32 | 0.5 | TaB _{1.97} O _{0.01} | TaB ₂ | 0.3081 | 0.3229 |
| KCl | 1073 | 28 | 0.5 | TaB _{2.02} O _{0.02} | TaB ₂ | 0.3084 | 0.3231 |
| | | 32 | 0.5 | TaB _{2.03} O _{0.02} | TaB ₂ | 0.3088 | 0.3240 |
| Na ₂ B ₄ O ₇ | 1073 | 28 | 0.5 | TaB _{2.03} O _{0.02} | TaB ₂ | 0.3079 | 0.3231 |

тическим методикам, а также рентгеноспектральным методом.

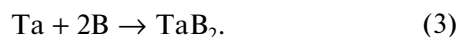
Методика эксперимента. Активированный порошок тантала после обработки водородом и аморфный бор в мольном отношении 1 : 2 смешивали в планетарной мельнице Pulverisette 6 (шары из ZrO₂ диаметром 10 мм, шаровая загрузка 1 : 10, скорость вращения 400 об./мин, время обработки 20 мин) в атмосфере аргона при комнатной температуре. Полученную смесь порошков Ta (9.04 г) и B (1.08 г) вместе с навесками KCl, KBr, Na₂B₄O₇, 50 мол. % NaCl + 50 мол. % KCl (по 14.0 г) загружали в кварцевую ампулу, которую помещали в реактор-автоклав из нержавеющей стали с внутренним диаметром 30 мм, длиной 200 мм. Реактор вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па, заполняли аргоном и проводили изотермический отжиг, режимы которого приведены в табл. 1.

Температуру синтеза выбирали исходя из температур плавления ионных расплавов: она должна быть несколько выше температур их плавления. Давление аргона в реакторе должно обеспечить от-

сутствие контакта расплава с воздухом. Полученный спек после охлаждения измельчали и затем последовательно обрабатывали охлажденной до 277 К дистиллированной водой, этиловым спиртом, ацетоном и вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при 323 К. Порошок после охлаждения реактора выгружали в атмосфере аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены результаты расчета термодинамических параметров реакции (3) в температурном интервале 623–1173 К:



Как следует из этих данных, в рассматриваемом интервале температур указанное взаимодействие характеризуется высокой термодинамической вероятностью образования диборида тантала. Реакция является экзотермической. Расчеты изменения энергии Гиббса указывают на то, что реакция в данном температурном интервале энергетически выгодна, а повышение температуры способ-

Таблица 2. Результаты расчета термодинамических параметров реакции (3) в температурном интервале 673–1173 К

| $T, \text{ К}$ | $\Delta H,$ кДж/моль | $\Delta S,$ Дж/(моль К) | $\Delta G,$ кДж/моль |
|----------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 673 | -119.8 | 547.7 | -488.4 |
| 723 | -123.4 | 542.4 | -515.6 |
| 773 | -126.8 | 538.0 | -542.6 |
| 823 | -185.7 | 465.5 | -568.9 |
| 873 | -186.4 | 465.0 | -592.3 |
| 923 | -187.0 | 464.4 | -615.7 |
| 973 | -187.7 | 463.9 | -639.1 |
| 1023 | -188.2 | 463.5 | -662.4 |
| 1073 | -188.7 | 463.2 | -685.7 |
| 1123 | -189.0 | 463.0 | -708.9 |
| 1173 | -189.2 | 462.8 | -732.1 |

ствует ее протеканию. Термодинамические функции (температурная зависимость энтальпии и энтропии) для TaV_2 взяты из работы [20], а для Ta и В – из справочника [21].

Выделенный из реакционной смеси диборид тантала по результатам химического и рентгено-спектрального анализов имеет валовый состав $\text{TaV}_{1.97-2.03}\text{O}_{0.01-0.03}$. Следов водорода, бромид- и хлорид-ионов не обнаружено. РФА продуктов синтеза после отмывки от солей показывает, что однофазный порошок TaV_2 получен для всех используемых расплавов только при времени взаимодействия ≥ 28 ч (рис. 1, табл. 1). При меньшей

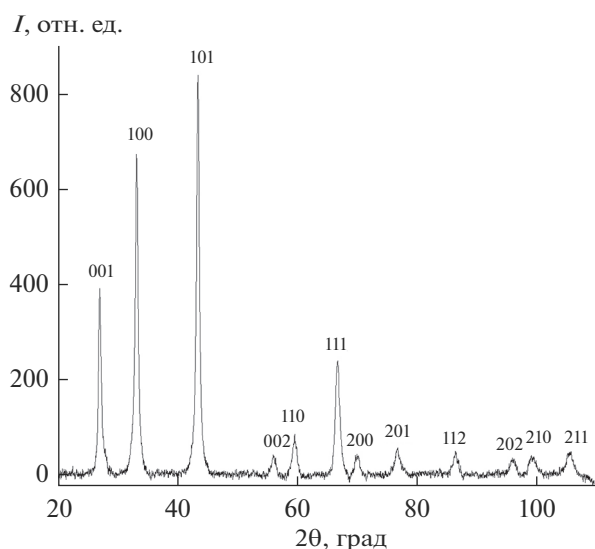


Рис. 1. Дифрактограмма наночастиц TaV_2 , полученных в ионном расплаве KBg .

длительности взаимодействия (20 и 24 ч) в составе порошка наряду с основной фазой TaV_2 присутствует Ta. Параметры элементарной ячейки TaV_2 (пр. гр. $R\bar{6}/mmm$) близки к данным дифракционной базы ICDD (PDF-2, card #000-75-1047). Обнаруженное небольшое количество кислорода в порошке TaV_2 по данным РФЭС находится в поверхностных слоях наночастиц в виде оксида бора или борной кислоты ($\text{B1s} - 192.3$ эВ) и пентаоксида тантала ($\text{O1s} - 530.7$ эВ). Эти значения согласуются с данными [22–24] для V_2O_5 (H_3BO_3), Ta_2O_5 и TaV_2 .

Давление аргона, применяемого в качестве защитной среды при проведении реакции (3) в ионных расплавах, не влияет на фазовый и химический составы полученного продукта. Параметр элементарной ячейки Ta ($0.3326-0.3330$ нм), входящего в состав продукта, синтезированного за время менее 28 ч, несколько выше известного параметра ячейки Ta (0.33058 нм) (PDF-2, card #000-04-0788).

На рис. 2 представлена характерная микрофотография наночастиц TaV_2 . По данным СЭМ, форма частиц диборида тантала близка к сферической, что характерно для соединений, полученных в результате химической реакции. Частицы заметно агломерированы. Данные СЭМ и оценка эквивалентного диаметра частиц TaV_2 , полученная из результатов измерений удельной поверхности, дают близкие значения средних размеров частиц. В табл. 3 сопоставлены средние диаметры частиц TaV_2 , оцененные из данных электронно-микроскопических исследований, профильного анализа дифрактограмм, а также по результатам измерения удельной поверхности. Как следует из этих данных, независимо от химического состава и природы ионного расплава средний диаметр частиц порошка TaV_2 близок к 70 нм. Размер ОКР TaV_2 оказался в 2 раза ниже ($\sim 33-35$ нм), т.е. частицы порошка TaV_2 состоят из нескольких кристаллитов.

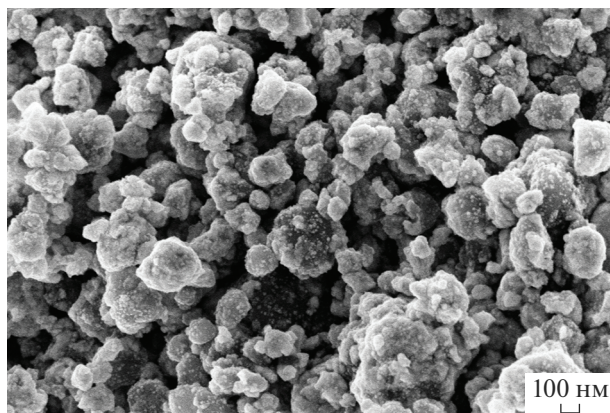
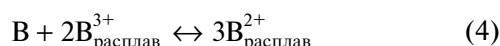


Рис. 2. Электронная микрофотография наночастиц TaV_2 , полученных в ионном расплаве KBg .

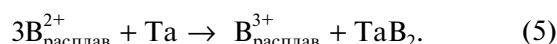
Таблица 3. Средний диаметр частиц, полученных при взаимодействии Та и В в мольном соотношении 1 : 2 при температурах 1023–1073 К, давлении аргона 0.5 МПа и времени взаимодействия 28 ч в ионных расплавах

| Ионный расплав | Средний диаметр частиц, по данным СЭМ, нм | Размер ОКР, нм | Эквивалентный диаметр частиц, по данным $S_{уд}$, нм |
|-----------------------------------|---|----------------|---|
| КВг | ~68 | ~34 | ~71 ($S_{уд} = 6.7 \text{ м}^2/\text{г}$) |
| 50 мол. % NaCl–50 мол. % KCl | ~69 | ~34 | ~74 ($S_{уд} = 6.5 \text{ м}^2/\text{г}$) |
| KCl | ~73 | ~33 | ~76 ($S_{уд} = 6.3 \text{ м}^2/\text{г}$) |
| $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | ~70 | ~35 | ~74 ($S_{уд} = 6.5 \text{ м}^2/\text{г}$) |

Таким образом, наблюдаемое явление переноса В на Та в ионных расплавах KCl, КВг, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 50 мол. % NaCl–50 мол. % KCl, согласно данным [16, 25–28], можно объяснить образованием ионов низшей валентности B^{2+} по реакции



и затем их взаимодействием с Та с образованием TaB_2 по реакции



При нагревании в атмосфере аргона наноразмерный диборид тантала, полученный взаимодействием тантала с аморфным бором в указанных ионных расплавах, термически стабилен до 1273 К и не испытывает фазовых превращений, связанных с выделением либо поглощением тепла или с изменением массы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение ионных расплавов различного химического состава в качестве среды для синтеза TaB_2 из порошков Та и В в атмосфере аргона позволяет получать близкие к сферическим наночастицы диборида тантала со средним размером ~70 нм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках тем Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (рег. номер АААА-А19-119061890019-5 и ИСМАН РАН тема FFSZ-2022-0009 (рег. номер 1021071612847-0-1.4.3).

Использовалось оборудование АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН и ЦКП ИСМАН РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. Челябинск: Metallurgy, 1991. 368 с.
2. 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. <https://doi.org/10.1021/cr400020d>
3. Demirskyi D., Vasylykiv O. Consolidation and Grain Growth of Tantalum Diboride During Spark Plasma Sintering // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 16396–16400. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.059>
4. Sani E., Mercatelli L., Meucci M., Balbo A., Musa C., Licheri R., Orrö R., Cao G. Optical Properties of Dense Zirconium and Tantalum Diborides for Solar Thermal Absorbers // Renewable Energy. 2016. V. 91. P. 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.01.068>
5. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications. Berlin: Springer, 2016. 107 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25331-2>
6. Guo W.M., Zeng L.Y., Su G.K., Li H., Lin H.T., Wu S.H. Synthesis of TaB_2 Powders by Borothermal Reduction // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 6. P. 2368–2372. <https://doi.org/10.1111/jace.14824>
7. Peshev P., Leyarovska L., Bliznakov G. On the Borothermal Preparation of Some Vanadium, Niobium and Tantalum Borides // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 259–267. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(68\)90184-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(68)90184-7)
8. Zoli L., Galizia P., Silvestroni L., Sciti D. Synthesis of Group IV and V Metal Diboride Nanocrystals via Borothermal Reduction with Sodium Borohydride // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. P. 2627–2637. <https://doi.org/10.1111/jace.15401>
9. You Y., Tan D.W., Guo W.M., Wu S.H., Lin H.T., Luo Z. TaB_2 Powders Synthesis by Reduction of Ta_2O_5 with B_4C // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 897–900. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.193>
10. Jalaly M., Gotor F.J. A new Combustion Route for Synthesis of TaB_2 Nanoparticles // Ceram. Int. 2018. V. 44.

- P. 1142–1146.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.074>
11. *Ma J., Du Y.* A Convenient Inorganic Solvent Thermal Route to Nanocrystalline Tantalum Diboride // *Chem. Lett.* 2008. V. 37. № 5. P. 510–511.
<https://doi.org/10.1246/cl.2008.510>
 12. *Palani R. Jothi, Kunio Yubuta, Boniface P.T. Fokwa.* A Simple, General Synthetic Route toward Nanoscale Transition Metal Borides // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 14. P. 1704181-1–1704181-6.
<https://doi.org/10.1002/adma.201704181>
 13. *Макаренко Г.Н., Крушинская Л.А., Тимофеева И.И., Мацера В.Е., Васильковская М.А., Уварова И.В.* Особенности формирования диборидов переходных металлов IV–VI в процессе механохимического синтеза // *Порошковая металлургия.* 2014. № 9/10. С. 24–32.
 14. *Randich E.* Low Temperature Chemical Vapor Deposition of TaB_2 // *Thin Solid Films.* 1980. V. 72. P. 517–522.
 15. *Rao L., Grillon E.G., Kaner R.B.* Rapid Synthesis of Transition – Metal Borides by Solid – State Metathesis // *J. Mater. Res.* 1995. V. 10. № 2. P. 353–361.
 16. *Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
 17. *Семенов К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Коробов И.И., Волкова Л.С., Говоркова Л.В.* Взаимодействие сплавов на разрезе $\text{CeFe}_2\text{–LaFe}_2$ с азотом в присутствии водорода // *Журн. общ. химии.* 1983. Т. 53. Вып. 5. С. 961–966.
 18. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П.* Синтез гидридов некоторых металлов в крупнокристаллическом состоянии // *Журн. общ. химии.* 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1249–1252.
 19. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А.В. и Древинга В.П. М.: Изд-во МГУ, 1973. 447 с.
 20. *Болгар А.С., Блиндер А.В.* Термодинамические характеристики диборидов гафния и тантала в широкой области температур // *Порошковая металлургия.* 1989. № 2. С. 60–64.
 21. *Donald R. Burgess, Jr.* Thermochemical Data in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69/ Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 20899.
<https://doi.org/10.18434/T4D303>
 22. *Алешин В.Г., Харламов А.Н., Чудинов М.Г.* Изучение поверхностного состояния тугоплавких соединений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Изв. АН СССР. Неорганич. материалы.* 1979. Т. 15. № 4. С. 672–676.
 23. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Бриггса Д. и Сиха М.П. М.: Мир, 1987. 598 с.
 24. *Attanassova E., Tyuliev G., Paskoleva A., Spassov D., Kostov K.* XPS Study of N_2 Annealing Effect on Thermal Ta_2O_5 Layers on Si // *Appl. Surf. Sci.* 2004. V. 225. P. 86–99.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.09.040>
 25. *Волкова Л.С., Шульга Ю.М., Шилкин С.П.* Синтез наноразмерного диборида титана в расплаве безводного тетраборнокислого натрия // *Журн. общ. химии.* 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 709–712.
 26. *Кравченко С.Е., Домашнев И.А., Дремова Н.Н., Винокуров А.А., Шилкин С.П.* Синтез наночастиц диборида ванадия взаимодействием аморфного бора с ванадием в ионных расплавах $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и KCl // *Неорганич. материалы.* 2019. Т. 55. № 5. С. 481–485.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19050117>
 27. *Кравченко С.Е., Винокуров А.А., Дремова Н.Н., Надхина С.Е., Шилкин С.П.* Синтез наночастиц диборида ниобия взаимодействием аморфного бора с ниобием в ионных расплавах KCl и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *Журн. общ. химии.* 2021. Т. 91. № 2. С. 326–328.
 28. *Кравченко С.Е., Ковалев Д.Ю., Винокуров А.А., Дремова Н.Н., Ивано А.В., Шилкин С.П.* Синтез и термоокислительная устойчивость наноразмерного диборида ниобия // *Неорганич. материалы.* 2021. Т. 57. № 10. С. 1063–1072.
<https://doi.org/10.1134/S0002016852110006X>