

УДК 544.228:547.442:546.562:546.98

СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ Cu—Pd ПЛЕНОК**В.В. Крисюк¹, С. Уркасым кызы¹, И.А. Байдина¹, Г.В. Романенко², И.В. Корольков¹, Т.П. Корецкая¹, Н.И. Петрова¹, А.Е. Тургамбаева¹**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: kvv@niic.nsc.ru²*Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск, Россия**Статья поступила 3 мая 2017 г.*

Проведено исследование новых летучих гетерокомплексных соединений на основе фторсодержащих β-дикетонатов меди(II) и палладия(II). Показано, что кристаллы полученных соединений образованы 1D координационными полимерами в виде цепочек чередующихся молекул монометалльных комплексов. Кристаллографические данные для [Cu(hfa)₂·Pd(zif)₂]: C₂₆H₂₂F₁₈O₁₀CuPd, P2₁/c, a = 7,9947(18), b = 19,277(4), c = 13,609(3) Å, β = 118,298(15)°, V = 1846,7(7) Å³, Z = 2, d = 1,810 г/см³. Термические свойства соединений исследованы методом ТГ—ДТА и вакуумной сублимации. Комплексы исследованы в качестве прекурсоров для получения пленок медно-палладиевых сплавов методом химического осаждения из газовой фазы. Показано, что из [Cu(hfa)₂·Pd(zif)₂] можно получать покрытия из биметаллических сплавов с соотношением Cu/Pd = 1:1.

DOI: 10.26902/JSC20170807

Ключевые слова: медь, палладий, β-дикетонаты, кристаллическая структура, летучий гетерометаллический комплекс, термические свойства, биметаллические пленки, MOCVD прекурсор.

ВВЕДЕНИЕ

При дизайне гетерометаллических исходных соединений, так называемых смешанных прекурсоров (Single Source Precursor, SSP), для процессов химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) наряду с термическими свойствами основное внимание уделяется стехиометрии получаемого пленочного материала [1—3]. Для покрытий из биметаллических сплавов или смешанных оксидов обычно предполагается, что соотношение металлов в неорганической пленке такое же, как в прекурсоре. Однако отклонения от стехиометрии возможны из-за того, что при термоллизе смешанного прекурсора на подложке могут образовываться летучие монометалльные фрагменты, которые покидают реакционную зону без разложения. С другой стороны, имеется потребность в получении покрытий из неорганических материалов, где соотношение металлов нецелочисленное. Тогда применяют два или несколько монометалльных прекурсоров со всеми вытекающими последствиями по подбору условий осаждения и определенных затрат на создание установки с несколькими испарителями. Кроме того, такая многопараметрическая задача усложняется и тем, что в многокомпонентной системе возможны побочные реакции в газовой фазе и на подложке, влияющие в конечном итоге на стехиометрию материала пленки. В связи с этим актуальна задача не только дизайна летучих гете-

рометаллических соединений для получения многокомпонентных неорганических пленок, но и установления взаимосвязи состава и соотношения металлов в таких пленках с составом и строением использованных гетерометаллических прекурсоров.

Пленки медно-палладиевых сплавов являются основой экономичных мембран и катализаторов для выделения чистого водорода из газовых смесей при переработке углеводородов. В качестве гетеробиметаллических прекурсоров для получения пленок Cu—Pd сплавов методом CVD нами уже были изучены комплексы $[\text{Cu}(\text{zis})_2 \cdot \text{Pd}(\text{zis})_2]$ (**1**) и $[\text{Cu}(\text{thd})_2 \cdot \text{Pd}(\text{zis})_2]$ (**2**) ($\text{zis} = 2$ -метокси-2,6,6-триметилгептан-3,5-дионато, $\text{thd} = 2,2,6,6$ -тетраметилгептан-3,5-дионато) [4, 5]. Было установлено, что состав таких прекурсоров, в частности комбинация различных β -дикетонатных лигандов, может существенно влиять на термические свойства соединения и особенно на способность переходить в газовую фазу без разложения на монометалльные комплексы, что тесно связано с обеспечением стехиометрии получаемых пленок.

В данной работе мы рассматриваем структуру двух фторсодержащих гетеробиметаллических комплексов $[\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{Pd}(\text{zif})_2]$ (**3**) и $[\text{Cu}(\text{zis})_2 \cdot \text{Pd}(\text{zif})_2]$ (**4**) ($\text{hfa} = 1,1,1,5,5,5$ -гексафторпентан-2,4-дионато, $\text{zif} = 1,1,1$ -трифтор-5-метокси-5-метил-гексан-2,4-дионато) с точки зрения влияния структуры и состава на термические свойства соединения и состав получаемых медно-палладиевых пленок. Также исследована структура медного гетерокомплекса $[\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{Cu}(\text{zif})_2]$ (**5**), изоструктурного комплексу **3**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гетеробиметаллические комплексы **3** и **4** получены при кристаллизации из растворов в органическом растворителе. Для этого эквимольные количества соответствующих монометаллических комплексов одновременно растворяли в минимальном количестве сухого толуола в специальной ячейке для кристаллизации. Поверх полученного раствора добавляли трехкратный объем сухого гептана без перемешивания. Ячейку помещали в специальную камеру, через которую продувается сухой азот. Для большего выхода допускается полное испарение растворителя. Медный гетерокомплекс **5** был получен аналогично. Продукты очищали вакуумной сублимацией (10^{-2} Торр) в градиентной трубчатой печи. Таким способом были получены зеленые кристаллы **3**, серо-зеленые **4** и темно-зеленые **5**, из которых были отобраны монокристаллы для рентгеноструктурного исследования. По данным ДТА, $T_{\text{пл}}$ **3** и **4** составляет 147 и 158 °С соответственно.

Состав синтезированных соединений был подтвержден данными элементного микроанализа. Комплекс **3**, рассчитано, % для $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{F}_{18}\text{O}_{10}\text{CuPd}$: С 27,9, Н 1,9, F 30,6; найдено, %: С 28,1, Н 1,9, F 31,1; **4**, рассчитано, % для $\text{C}_{98}\text{H}_{154}\text{F}_{12}\text{O}_{30}\text{Cu}_3\text{Pd}_2$: С 44,5, Н 5,9, F 8,6; найдено, %: С 43,8, Н 5,2, F 7,7; **5**, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{F}_{18}\text{O}_{10}\text{Cu}_2$ рассчитано, %: С 32,4, Н 2,3, F 35,5; найдено, %: С 32,5, Н 2,2, F 36,3.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, диапазон $5\text{--}50^\circ 2\theta$, шаг $0,03^\circ 2\theta$, накопление 1 с). Продукты истирали всухую в присутствии вазелинового масла и наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. Сравнение экспериментальной и теоретической дифрактограммы, рассчитанной по монокристалльным данным, свидетельствует об однофазности полученного продукта. Исследование монокристаллов соединения **3** проведено на автоматическом дифрактометре SMART APEX CCD Bruker AXS (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, комнатная температура). Исследование монокристаллов **4** и **5** проведено на автоматическом дифрактометре Bruker Apex Duo, оснащенном четырехкратным гониометром с CCD детектором (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, низкая температура). Кристаллографические характеристики и параметры экспериментов приведены в табл. 1. Структуры решены прямым методом и оптимизированы полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Позиции атомов водорода заданы геометрически. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследован-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для **3** и **5**

	3	5
Соединение		
Стехиометрическая формула	C26 H22 F18 O10 Cu Pd	C26 H22 F18 O10 Cu2
Молекулярный вес	1006,38	1927,03
Температура, К	296(2)	150(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Параметры ячейки $a, b, c, \text{Å}$; β , град.	7,9947(18), 19,277(4), 13,609(3); 118,298(15)	7,9133(2), 19,0761(4), 11,7788(2); 97,5420(10)
Объем, Å ³	1846,7(7)	1762,69(7)
Z	2	2
Плотность (расчетная), г/см ³	1,810	1,815
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	1,203	1,353
$F(000)$	990	956
Размер кристалла, мм	0,22×0,14×0,12	0,35×0,25×0,13
Диапазон сбора данных по θ , град.	2,00—24,63	2,04—30,83
Диапазон h, k, l	$-9 \leq h \leq 9, -17 \leq k \leq 22,$ $-15 \leq l \leq 15$	$-11 \leq h \leq 11, -27 \leq k \leq 27,$ $-16 \leq l \leq 16$
Число измер. / независ. рефлексов	13097 / 3082 [$R(\text{int}) = 0,1157$]	22957 / 4544 [$R(\text{int}) = 0,0369$]
Полнота сбора данных по $\theta = 24,63^\circ$, %	98,7	76,5
Макс. и мин. пропускание	0,8691 и 0,7778	0,8437 и 0,6488
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	Полноматричный МНК по F^2
Число рефлексов / огр. / параметров	3082 / 0 / 340	4544 / 0 / 260
S -фактор по F^2	0,851	1,088
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0440, wR2 = 0,0973$	$R1 = 0,0603, wR2 = 0,1991$
R -фактор (все данные)	$R1 = 0,0960, wR2 = 0,1101$	$R1 = 0,0880, wR2 = 0,2120$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	0,578 и -0,972	1,052 и -0,717

ным структурам, были депонированы в CCDC под № 1533050 для **3** и № 1532834 для **5**, откуда могут быть свободно получены по запросу на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные межатомные расстояния и валентные углы комплексов **3** и **5** приведены в табл. 2.

Термический анализ ТГ—ДТА проводился при атмосферном давлении в потоке гелия (30—40 мл/мин) со скоростью нагрева 10 град./мин, в температурном интервале 25—400 °С с использованием термовесов TG 209 F1 Iris1 (NETZSCH).

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния (Å) и углы (град.) для **3** и **5**

3		5	
Pd(1)—O(1)	1,977(3)	Cu(1)—O(1)	1,903(3)
Pd(1)—O(2)	1,985(2)	Cu(1)—O(2)	1,906(3)
Cu(1)—O(6)	1,930(3)	Cu(2)—O(3)	1,933(3)
Cu(1)—O(5)	1,936(3)	Cu(2)—O(4)	1,945(3)
O(1)—Pd(1)—O(2)	94,54(11)	O(1)—Cu(1)—O(2)	92,89(10)
O(6)—Cu(1)—O(5)	92,19(13)	O(3)—Cu(2)—O(4)	92,15(10)

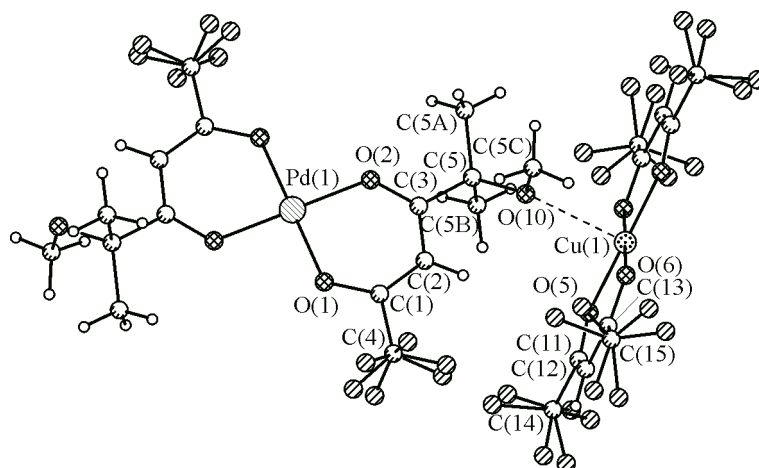
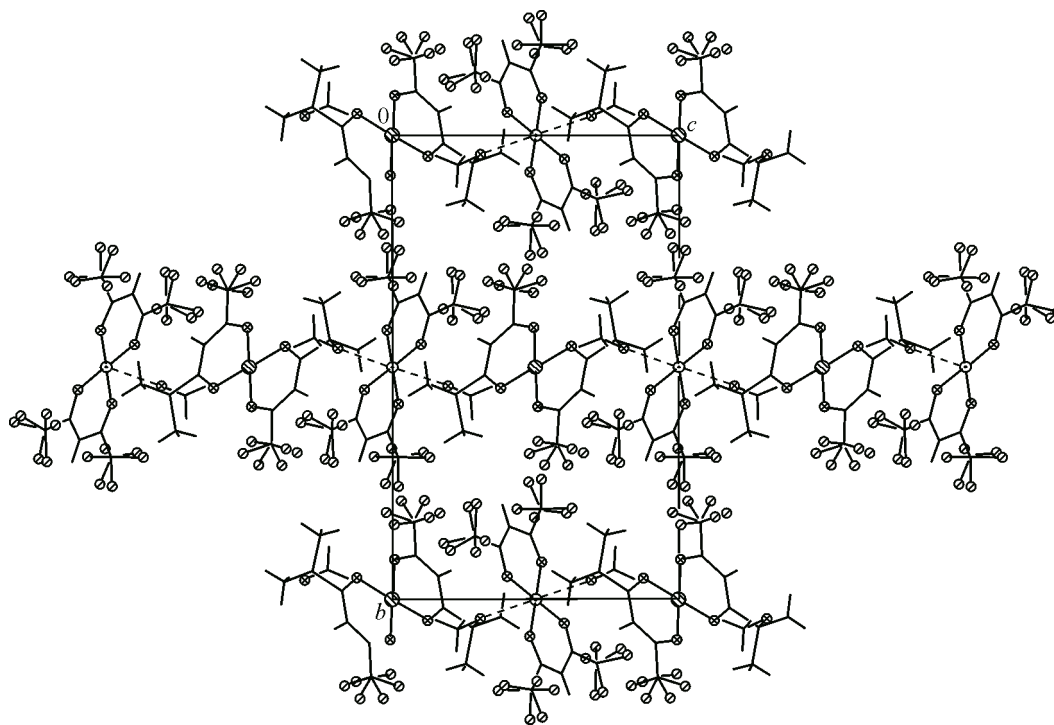
Методика осаждения пленок (CVD эксперимент) описана в [5]. Температуры испарителя составляли 90 и 130 °С для **3** и **4** соответственно. Интервал температур осаждения 200—400 °С. Полученные пленки биметаллических сплавов на полированных подложках имеют зеркальную поверхность серого цвета.

Содержание металлов в осажденных биметаллических пленках и в прекурсор **4** определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Пленки смывали с подложек 14М HNO₃. После растворения пленок подложки несколько раз обмывали ~0,1М HNO₃, растворы объединяли (общий объем 3 мл). Навески соединения **4** (~40 мг) растворяли в смеси H₂SO₄+H₂O₂ при нагревании до полного разложения пробы. Затем образцы обрабатывались смесью HCl+HNO₃, рабочий раствор разбавляли дистиллированной водой до нужного объема. По градуировочным графикам, построенным с использованием растворов сравнения (5—30 мкг/мл Pd и 1—6 мкг/мл Cu), методом ААС последовательно определяли содержание Pd и Cu в исследуемом растворе. Контрольные пробы для каждого определения проводили через все стадии анализа. С учетом атомных весов определяемых элементов рассчитывали атомные доли Pd и Cu в пленках. ААС анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Z-8000 фирмы Hitachi (Япония) с коррекцией неселективного поглощения по Зееману с использованием ламп полого катода. Pd и Cu определяли по аналитическим линиям (нм): 340,5 и 324,8 соответственно. Анализируемые растворы сравнения распыляли в пламя воздух—ацетилен при расходе газов 9,6 и 2,3 л/мин соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

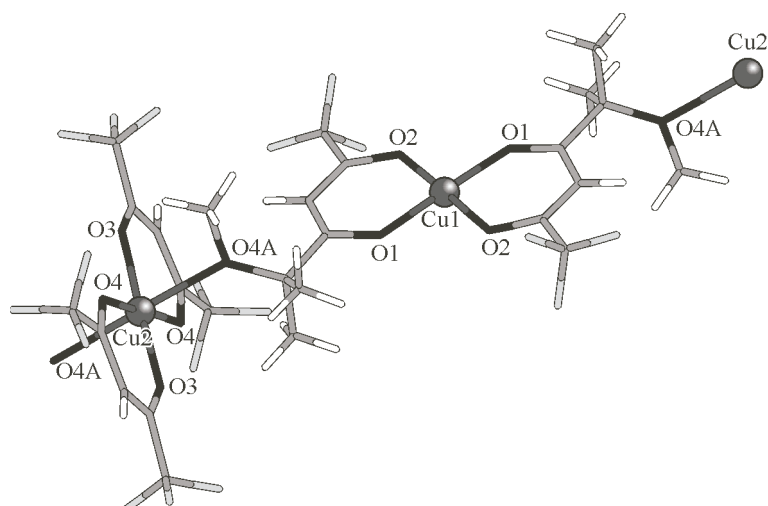
Ранее нами была установлена структура двух Cu/Pd гетерокомплексов [Cu(zis)₂·Pd(zis)₂] (**1**) и [Cu(thd)₂·Pd(zis)₂] (**2**). Основной структурный мотив в кристаллах этих соединений — это цепочки координационных полимеров из чередующихся молекул монометалльных комплексов, связанных слабыми донорно-акцепторными связями Cu—O с участием метокси-групп в концевых заместителях комплекса палладия. Гетерокомплексы **3** и **4** имеют аналогичную кристаллическую структуру, но другие длины мостиковых связей Cu—O. Гетерокомплекс **1** сублимируется конгруэнтно, поэтому он был выбран в качестве прекурсора для получения медно-палладиевых пленок. Было показано, что при исходном соотношении Cu/Pd = 1:1 в прекурсор соотношение металлов в полученных пленках зависит от температуры. Гетерокомплекс **2** разлагается на монометалльные комплексы при сублимации, что связано с более слабым взаимодействием между монометалльными составляющими гетерокомплекса, характеризующимся большей длиной мостиковой связи Cu—O (2,95 Å) в этом соединении. Мы предположили, что, управляя степенью взаимодействия между монометалльными субъединицами через эту мостиковую связь, можно изменять термические свойства гетерокомплексов и, следовательно, состав получаемых Cu/Pd пленок. Степень взаимодействия зависит от состава и структуры исходных β-дикетонатных комплексов. При дизайне гетеробиметаллических комплексов мы использовали фторсодержащие β-дикетонаты переходных металлов, поскольку они более летучие и склонны к аддуктообразованию, с целью получить более летучие и термически устойчивые биметаллические комплексы. Нами установлено, что β-дикетонаты меди CuL₂ (L = ацетилацетонат, трифторацетилацетонат, пивалоилтрифторацетонат) не сокристаллизуются с метокси-содержащими комплексами Pd(zis)₂ и Pd(zif)₂. Оказалось, что в отличие от нефторированных аналогов не сокристаллизуются комплексы Cu(zif)₂ и Pd(zif)₂. Таким образом, были получены только два фторсодержащих гетеробиметаллических комплекса **3** и **4**.

Кристаллическая структура 3. Кристаллическая структура гетерокомплекса **3** построена из цепочек координационных полимеров, состоящих из чередующихся молекул комплексов меди и палладия. Структура фрагмента цепочки показана на рис. 1. Комплексы палладия и меди имеют плоскоквадратное хелатное строение. Атом палладия координирует четыре атома кислорода карбонильных групп лигандов. Атом меди дополняет такую же координацию взаимодействием с атомом кислорода метокси-группы соседнего комплекса палладия. Значения координационных связей и углов представлены в табл. 2. Координационное число атома меди

Рис. 1. Фрагмент структуры **3**Рис. 2. Проекция упаковки на плоскость *a* в **3**

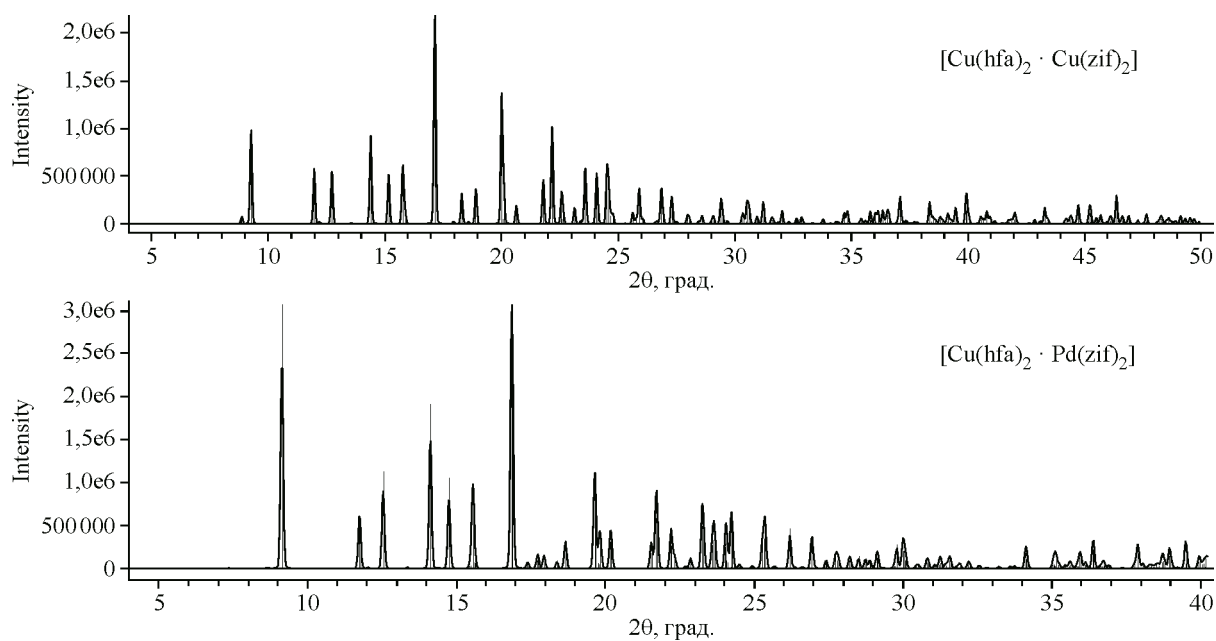
таким образом достигает 4+2 и координационный полиэдр в этом случае — это квадратная бипирамида. Длина мостиковой связи Cu—O10 составляет 2,66 Å (для сравнения в **1** это расстояние равно 2,916 Å). CF₃-группы всех лигандов разупорядочены вращением. Упаковка молекул комплексов показана на рис. 2. Между цепочками наблюдаются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Мостиковая связь Cu—O в **3** самая короткая из серии гетерокомплексов **1—4**. Это можно объяснить увеличением акцепторной способности атома меди в Cu(hfa)₂.

Кристаллическая структура 5. Соединение **5** является не гетерометаллическим, но гетерокомплексным и было синтезировано для выяснения возможности получения координационного полимера, аналогичного Cu—Pd комплексу **3**, с использованием плоскоквадратных комплексов других металлов. Это соединение имеет состав [Cu(hfa)₂·Cu(zif)₂], и оно изоструктурно гетерокомплексу **3** (рис. 3). Сравнение порошкограмм показано на рис. 4. Значения координа-

Рис. 3. Фрагмент структуры **5**

ционных связей и углов представлены в табл. 2. Длина мостиковой связи Cu(2)—O(4A) в **5** составляет 2.57 Å. Теперь можно сказать, что образование гетерокомплексов за счет взаимодействия центральный атом — донорный атом в конечном заместителе лиганда не является исключительным только для медно-палладиевых β-дикетонатов.

Состав и строение 4. При получении гетерометаллического комплекса **3** сокристаллизацией эквимоларных количеств исходных монометаллических β-дикетонатов происходило образование только одной фазы, соответствующей именно этому комплексу, который можно сублимировать многократно при $T \sim 90\text{—}100\text{ }^\circ\text{C}$ (10^{-2} Торр) в одну зону конденсации с сохранением состава и структуры. Иная ситуация наблюдается для **4**. При сокристаллизации получается сплошная масса из сростков кристаллов, при сублимации которой при $T \sim 130\text{—}140\text{ }^\circ\text{C}$ (10^{-2} Торр) в градиентной печи наблюдается непрерывное изменение цвета вещества в зоне конденсации, свидетельствующее об изменении состава конденсата. В зоне с наибольшей тем-

Рис. 4. Сравнение порошковых дифрактограмм **3** и **5**

пературой конденсации наблюдается образование серо-зеленых кристаллов, что указывает на образование гетерокомплекса типа **1**, а желтая зона при более низкой температуре конденсации соответствует $\text{Pd}(\text{zif})_2$ (подтверждено РФА). Отдельной зоны конденсации медного комплекса не замечено. Таким образом образуется гетерокомплекс переменного состава, где палладия должно быть меньше и с соотношением $\text{Cu}/\text{Pd} > 1$. Для дальнейшей характеристики под названием соединения **4** были собраны кристаллы в пределах более или менее однородной по цвету высокотемпературной части зоны конденсации. Были отобраны монокристаллы для рентгеноструктурного исследования и структура была решена для состава соединения $[\text{Cu}(\text{zis})_2 \cdot \text{Pd}(\text{zif})_2]$. На первый взгляд структура комплекса **4** аналогична структурам **1—3**. Также атом меди дополняет координацию до псевдооктаэдрической за счет мостиковых связей с атомом кислорода комплекса палладия. Таким образом, образуется уже знакомый координационный полимер. Длина мостиковой связи Cu—O составляет $2,88 \text{ \AA}$. Однако в соединении **4** концевые заместители, соответствующие позиции CF_3 -группы, разупорядочены и отличаются довольно длинными расстояниями C—F ($\langle 1,6 \text{ \AA} \rangle$) для палладиевого комплекса по сравнению с таковыми ($\langle 1,3 \text{ \AA} \rangle$) в **3**. Учитывая результаты градиентной сублимации, мы можем предположить, что позиция палладиевого комплекса $\text{Pd}(\text{zif})_2$ здесь делится с комплексом меди $\text{Cu}(\text{zis})_2$. Это подтверждается данными элементного анализа и ААС на соотношение металлов. Соотношение металлов по результатам ААС составляет $\text{Cu}/\text{Pd} \sim 1,55$, что приблизительно соответствует составу $[(\text{Cu}(\text{zis})_2)_3 \cdot (\text{Pd}(\text{zif})_2)_2]$. Другими словами, это соединение представляет собой твердый раствор на основе подобных координационных полимеров.

Термические свойства и состав пленок. Из данных ТГ следует, что **3** и **4** испаряются в одну стадию, нелетучий остаток 3 и 2 % соответственно (рис. 5). Сравнение гетерометаллических комплексов показывает, что фторсодержащие гетерокомплексы являются более летучими: **3** и **4** начинают испаряться при более низкой температуре, чем **1**, потеря массы в 95 % достигается при $T = 255, 238$ и $195 \text{ }^\circ\text{C}$ для **1**, **4** и **3** соответственно.

Комплексы **3** и **4** были протестированы в качестве CVD прекурсоров в аналогичных условиях. На рис. 6 показаны результаты анализа содержания металлов в пленках, полученных при различных температурах осаждения. Из прекурсора **3** получают биметаллические пленки с соотношением $\text{Cu}/\text{Pd} \sim 1$. Это означает, что прекурсор **3**, как и **1**, сублимируется в виде биметаллических молекул, которые в условиях эксперимента достигают подложки. В отличие от **1**, комплекс **3** разлагается на нагретой подложке как единое целое без диссоциации на монометалльные составляющие. Такой механизм осаждения обусловлен тем, что прочная мостиковая связь Cu—O затрудняет диссоциацию биметаллических частиц, и процесс термолиза на поверхности идет по внутримолекулярному пути. Из **4** получены биметаллические пленки, обогащенные медью, что соответствует составу прекурсора.

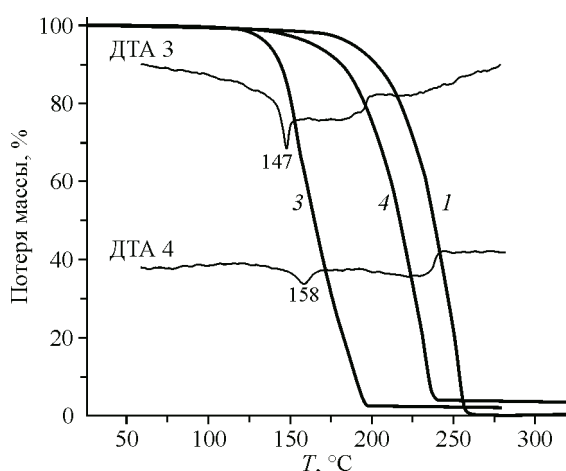


Рис. 5. Данные ТГ—ДТА для **1**, **3** и **4**

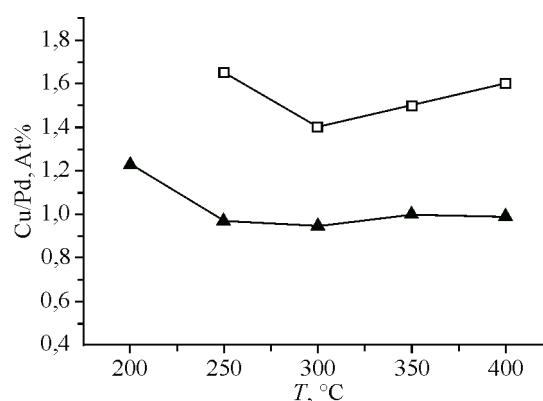


Рис. 6. Атомное соотношение металлов в пленках на кварцевых подложках по данным ААС: \blacktriangle — из прекурсора **3**; \square — из прекурсора **4**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллическая структура полученных соединений характеризуется одним структурным мотивом, который представляет собой линейный координационный полимер в виде цепочек чередующихся β -дикетонатов меди(II) и палладия(II). Молекулы монометальных комплексов связаны слабой координационной связью донорно-акцепторного типа между атомом меди и атомом кислорода метокси-группы в терминальном заместителе комплекса палладия. При этом акцептор — плоскоквадратный комплекс меди — всегда расположен перпендикулярно, а донор (молекула комплекса палладия или другого металла) расположен вдоль направления цепочки. Между цепочками наблюдаются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Рассмотренный ряд летучих гетерометаллических комплексов показывает, что свойства таких соединений можно изменять путем варьирования состава исходных монометальных комплексов. Применение фторсодержащих комплексов позволяет существенно увеличить летучесть гетерокомплексов на их основе. При этом степень связывания между монометаллическими единицами определяется акцепторной способностью атома меди, которой можно управлять через состав и структуру лиганда. С другой стороны, снижение донорной способности палладиевого комплекса может привести к образованию неэквимольного твердого раствора типа соединения **4**. Все рассмотренные факторы влияют на термические свойства изученных соединений, которые определяют, в конечном счете, стехиометрию получаемых из них CVD пленок биметаллических сплавов.

Показано, что **3** может использоваться для газофазного химического осаждения пленок медно-палладиевых сплавов с соотношением металлов 1:1 (в пределах точности метода анализа) при температурах осаждения 250—400 °С. Для проверки перспективности прекурсора **4** необходимо провести дополнительные исследования его термических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00848а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Veith M.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 2002. – P. 2405 – 2412.
2. *Hubert-Pfalzgraff L.G.* // Inorg. Chem. Commun. – 2003. – **6**. – P. 102 – 120.
3. *Gleizes A.N.* // Chem. Vap. Deposition. – 2000. – **6**. – P. 155 – 173.
4. *Krisyuk V., Baidina I., Turgambaeva A., Nadolinny V., Kozlova S., Korolkov I., Duguet T., Vahlas C., Igumenov I.* // Chempluschem. – 2015. – **80**. – P. 1457 – 1464.
5. *Krisyuk V.V., Shubin Y.V., Senocq F., Turgambaeva A.E., Duguet T., Igumenov I.K., Vahlas C.* // J. Cryst. Growth. – 2015. – **414**. – P. 130 – 134.