

16,05

О магнетизме кластеров никеля в нанопористом углероде

© А.М. Данишевский¹, Б.Д. Шанина², А.Ю. Рогачев¹, В.В. Соколов¹,
А.Е. Калмыков¹, Р.Н. Кютт¹, С.К. Гордеев³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург, Россия

² Институт полупроводников,
Киев, Украина

³ Центральный научно-исследовательский институт материалов,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Alex.D@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 марта 2017 г.)

Исследованы структурные и магнитометрические характеристики образцов нанопористого углерода с кластерами никеля в нанопорах. Основное внимание обращено на факт существенного уменьшения намагниченности никеля, имеющего тесный контакт с углеродом, в сравнении с аналогичным параметром свободных никелевых микрочастиц примерно тех же размеров. Построена теоретическая модель периодического кластера, состоящего из 16 атомов углерода и одного атома никеля в нанопоре, окруженного углеродными атомами. Выполнены компьютерные расчеты электронных плотностей в таком кластере и его магнетизма. Показано, что магнитный момент никелевого атома в кластере существенно меньше, чем для свободного атома никеля. Исходя из указанных результатов, был сделан вывод, что наблюдаемый в эксперименте эффект уменьшения намагниченности никелевых кластеров в углеродном окружении связан с адсорбционным взаимодействием электронных подсистем никеля и углерода.

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44980.085

1. Введение

Экспериментальное изучение магнитных свойств очень малых никелевых частиц в матрицах различно приготовленных углеродных систем проводится уже на протяжении ряда лет (см., например, работы [1–6]). В некоторых из них [1,2,4,6] на основе сравнения с магнитными свойствами свободных никелевых частиц отмечается существенное уменьшение намагниченности насыщения в случае, когда эти частицы находятся в углеродной матрице. Следует, однако, заметить, что многообразие способов синтеза, каждый из которых вносит свои особенности в структуру получаемых композитов, усложняет анализ результатов. В [2], в частности, наноразмерные Ni кластеры в углероде создавались при дуговом разряде (30 Å) между графитовым и никель-графитовым электродами, помещенных в деионизованную воду, и это позволяло получить Ni частицы, окруженные углеродной структурой, с различными размерами при относительно узком размерном распределении. Авторы приводят значения намагниченности насыщения (I_s) (300 К) никелевых частиц в углеродной матрице 7.2, 14 и 38.6 emu/g соответственно для трех размеров Ni частиц 14, 24 и 30 nm, и они сопоставляются с аналогичными величинами I_s для чисто Ni частиц 37.7 и 49.3 emu/g с размерами 21.6 и 48.8 nm соответственно. Указанный параметр (I_s) для массивного ферромагнитного никеля составляет 55.1 emu/g (300 К) [7]. Авторы [2] указывают, что капсуляция Ni частиц в графит приводит к тем более сильному уменьшению намагниченности, чем меньшим является размер частиц из-за более высокого отношения

их суммарной поверхности к объему в такой системе. Тем не менее, они не предлагают какого-либо конкретного механизма для объяснения указанного воздействия на магнитную подсистему.

В работе [6] для получения наночастиц никеля, покрытых углеродной оболочкой, использовалась оригинальная газофазная установка, позволяющая проводить плавку металла во взвешенном состоянии с помощью индукционного нагрева, испарения расплавленного металла и конденсации паров металла в потоке инертного газа Ar, содержащего углеводород бутан. Исследовалась структура и магнитные свойства полученных композитов. В работе [6] использовались методы мессбауэровской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгенофазового анализа. Были получены образцы с размерами кластеров Ni 5 nm в углеродной оболочке (содержание углерода 39 wt.%) и 15 nm (содержание углерода 21 wt.%). Намагниченность насыщения Ni@C не достигает величины, рассчитанной в двухфазной модели (металлическое ядро + углеродная оболочка). Так, для образца Ni@C-5 nm следует ожидать величину удельной намагниченности насыщения, равную 33 emu/g. Однако в поле 15 Т при 77 К эта величина составляет примерно 27 emu/g; такое же расхождение наблюдается для образца Ni@C-15 nm — вместо рассчитанной величины 43 emu/g (с учетом углеродного покрытия) измеренная величина I_s составляет 33 emu/g.

Авторы объясняют указанное несоответствие образованием вблизи границы металла и углерода твердого раствора Ni(C). Они предполагают, что, несмотря на

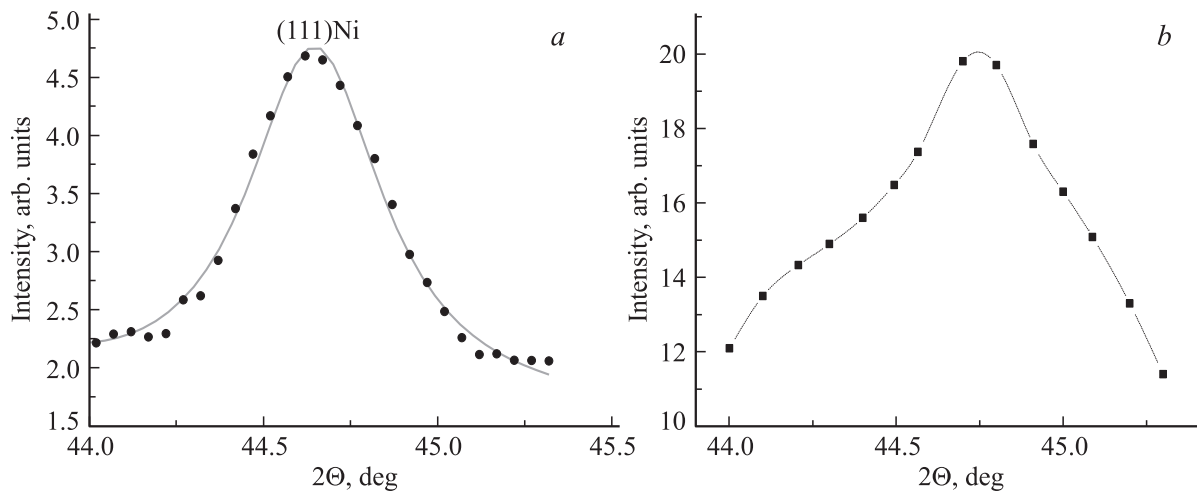


Рис. 1. Контуры рентгеновской дифракции никелевых кластеров в порошках КНПУ: *a* — C(SiC):Ni, *b* — C(B₄C):Ni.

отсутствие заметной растворимости углерода в массивном Ni на равновесной фазовой диаграмме в системе Ni–C (максимальная растворимость углерода в никеле не превышает 2.7 at.% [8]), в нанодиапазоне, тем не менее, формируется твердый раствор Ni(C) с широкой областью гомогенности.

Следует сказать, что указанные в упомянутых работах системы Ni–C были получены при достаточно высоких температурах, что, в принципе, благоприятствует диффузии и образованию твердого раствора вблизи границы раздела.

В настоящей работе исследуются магнитные свойства никель-углеродных систем с относительно небольшим содержанием кластеров никеля, полученных при значительно более низких температурах. Также приведены результаты расчетов электронных и магнитных свойств модельных периодических никель-углеродных кластеров, состоящих из 16 атомов углерода и одного атома Ni в нанопоре, окруженного атомами углерода.

2. Исследуемые образцы

Кластеры никеля создавались в пористой матрице углерода. В качестве такой объемной матрицы использовался нанопористый углерод, приготовленный из карбидов (КНПУ или CDC in USA) путем химического удаления карбидообразующих элементов в атмосфере хлора. Образцы КНПУ обладают высокой пористостью и имеют однородные по размеру микропоры, несколько отличающиеся по размерам в зависимости от типа исходного карбида [9].

В данной работе изучались порошкообразные образцы C(B₄C), C(SiC) с введенными в них кластерами никеля. Размер зерен порошка C(SiC) был около 63 μm, а размер микропор в порошинках, определенный из кривых адсорбции азота — ~0.8 nm, полная пористость — 52%, нанопористость — 50%, удельная поверхность 1440 m²/g. В порошке C(B₄C) размер зерна

был ~5 μm, полная пористость — 73.5%, нанопористость — 71.5%, удельная поверхность 1180 m²/g, размер микропор — 0.9–2 nm. Для введения никеля указанные образцы КНПУ в течение ~0.5 часа кипятились в водном растворе нитрата никеля (0.1 M), далее в раствор добавлялось небольшое количество сахарозы, и кипение продолжалось еще 20–25 минут, после чего раствор фильтровался и полученный осадок просушивался. Далее с целью восстановления металлического никеля в порах углерода образцы отжигались в проточном водороде при температуре 410–420°C в течение 4 часов, а затем еще час при этой же температуре для удаления водорода продувались газообразным аргоном и также в потоке аргона охлаждались до комнатной температуры. Сахароза при указанных температурах трансформируется в нанопористый углерод, который может осадиться на Ni, замедляя окисление образовавшихся в процессе отжига кластеров металлического никеля.

Полученные порошки КНПУ: Ni исследовались рентгеновскими методами, на электронном просвечивающем микроскопе и магнетометре.

3. Рентгеновские исследования

В картинах рентгеновской дифракции образцов КНПУ [10] наблюдались два существенно уширенных пика в интервале углов $2\Theta = 23.5\text{--}27^\circ$ и $42\text{--}46^\circ$. При введении Ni в изучаемые образцы в дифракционных картинах появляются добавочные пики, относящиеся к никелевым кристаллитам. Наиболее интенсивный пик рентгеновского отражения 111 никеля в образце C(SiC):Ni представлен на рис. 1, *a*. Средний размер никелевых фрагментов, определенный из угловой ширины дифракционного пика в соответствии с формулой Шерера равен 18 nm. Для образца C(B₄C):Ni аналогичный пик показан на рис. 1, *b*. Размер кластеров Ni примерно 12 nm.

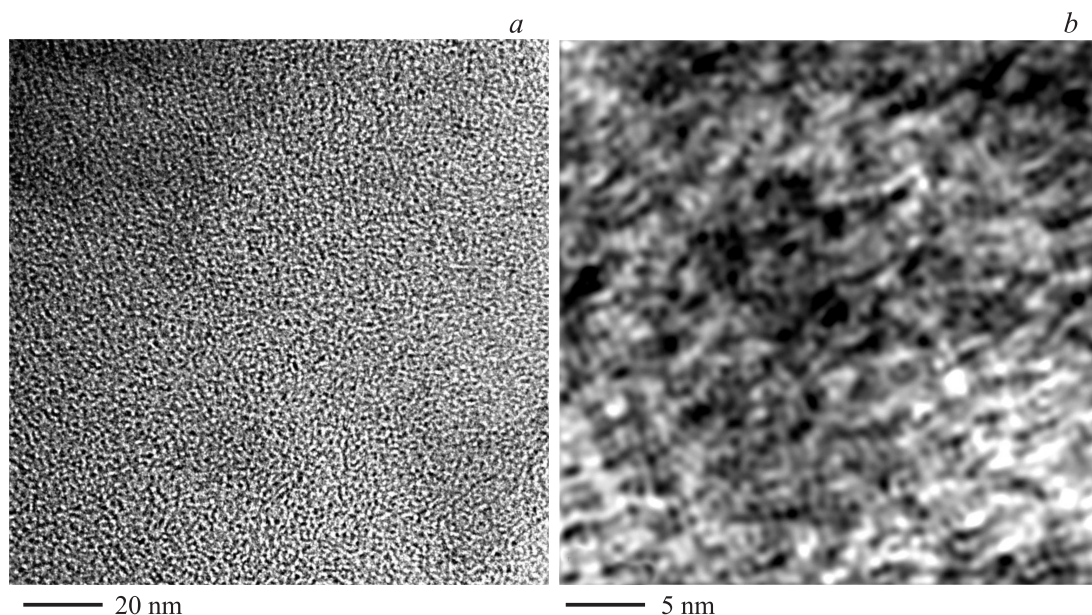


Рис. 2. Структуры порошков КНПУ C(SiC) — (a) и C(B₄C) — (b), полученные в ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ ВР) и гистограммы размеров Ni кластеров.

Помимо дифракционных картин, изучалось поглощение рентгеновского луча в образцах указанных выше порошков. Поскольку масса атома Ni (и значение параметра Z) значительно больше, чем для углеродного атома, поглощение рентгеновского луча в основном определяется никелевыми атомами, что дает возможность из данных по коэффициенту поглощения определить концентрацию атомов никеля N_{Ni} . Для порошка C(SiC):Ni концентрация N_{Ni} оказалась $N_{Ni} = 1.62 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, для C(B₄C):Ni $N_{Ni} = 8.37 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

4. Электронно-микроскопические исследования

Структура образцов изучалась также электронно-микроскопическими методами (ПЭМ). На рис. 2 приведены структуры порошков КНПУ C(SiC) — (a) и C(B₄C) — (b), полученные в ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ ВР). Оценка толщин углеродных мостиков между порами показывает, что для C(SiC) это величины порядка 1.2–1.5 nm, а для C(B₄C) меньше 1 nm.

На рис. 3, a приведена структура образца C(SiC):Ni, а на рис. 3, b образца C(B₄C). Хотя средние размеры микропор, полученные из результатов адсорбционных и рентгеновских (малоугловое рентгеновское рассеяние) измерений, равны 0.8 nm, на приведенных рисунках видны гораздо более крупные образования металла с размерами 5–20 nm. То, что указанные частицы образуются именно никелем с ГЦК структурой, подтверждается картиной электронной дифракции. Такой эффект возможен благодаря тому, что микропоры соединяются друг с другом и металл, формируя при отжиге в водороде кластер, охватывает большое количество

рядом расположенных микропор. В этом случае внутри металлического кластера должны оставаться элементы углеродного каркаса. Однако на снимках, полученных в ПЭМ, какая-то внутренняя структура кластера просматривается, только на некоторых изображениях металлических частиц. Альтернативный вариант объяснения роста относительно больших по объему никелевых кластеров в углеродной матрице связан с тем, что в процессе водородного отжига (проводимого для восстановления металлического Ni) благодаря катализируемому металлом процессу возникает „испарение“ углеродных стенок пор за счет химической реакции образования летучих углеводородов. Последнее предположение подтверждается и тем, что при водородном отжиге ($T = 410\text{--}420^\circ\text{C}$, 4 h.) исходных порошков КНПУ в отсутствие металл-катализатора, их масса также уменьшается на 6–10%. Возможно, оба указанных процесса роста металлических кластеров в КНПУ сосуществуют.

На рис. 3, b показана микроскопическая структура фрагмента порошка C(B₄C):Ni. Здесь также размеры металлических кластеров распределены в диапазоне 5–20 nm.

5. Магнитные характеристики КНПУ : Ni

Доменная структура массивного ферромагнетика, как известно, возникает в результате минимизации суммарной энергии, в которую входят: обменная энергия, энергия кристаллографической анизотропии, а также магнитостатическая и магнитоэстропционная энергии. Еще в работе [11] было предсказано, что достаточно малые частицы ферромагнетика должны становиться однодоменными, поскольку при уменьшении диаметра

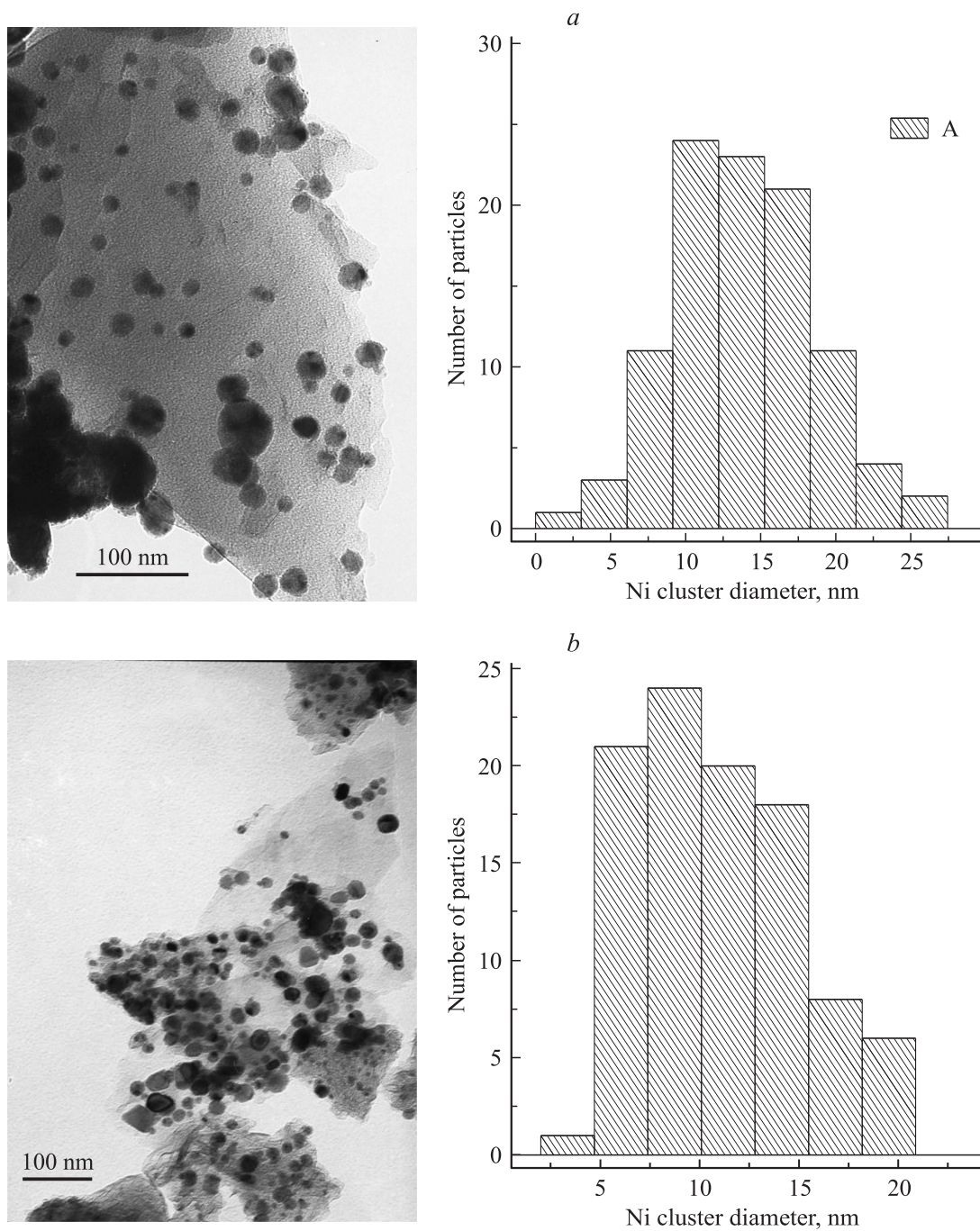


Рис. 3. Изображения никелевых кластеров (ПЭМ) в образцах: а) C(SiC):Ni, б) C(B₄C):Ni.

частицы магнитостатическая энергия, пропорциональная объему, убывает быстрее, чем энергия границы между доменами, пропорциональная поверхности. Для никеля значение критического диаметра сферических частиц, при котором сохраняется однодоменность приведено в работе [12], и оно равно 55 nm.

В существенно меньших частицах магнитная подсистема ведет себя подобно ансамблю парамагнитных атомов, что соответствует суперпарамагнитному состоянию. В этом случае как остаточная намагниченность I_R , так и коэрцитивная сила H_c стремятся к 0. В работе [13]

приведены экспериментальные зависимости I_R и H_c от диаметра свободных частиц Ni, откуда видно, что в суперпарамагнитное состояние частицы Ni переходят при диаметре $d < 20$ nm.

Магнитные характеристики образцов КНПУ: Ni измерялись на лабораторном вибрационном магнетометре, отградуированном по образцу из малых кусочков чистой никелевой проволоки в соответствии с данными по I_s , полученными в работе [7].

На рис. 4 приведены кривые намагниченности от поля, измеренные для образца порошка C(B₄C):Ni в различ-

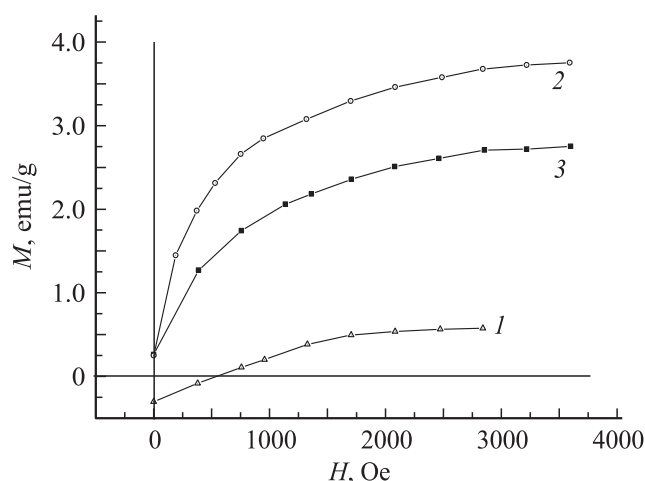


Рис. 4. Зависимости намагниченности от поля, измеренные для образца $C(B_4C):Ni$ в различные промежутки времени: 1 — через 15 h после водородного отжига, 2 — через 1 неделю после отжига, 3 — через 2 недели после отжига.

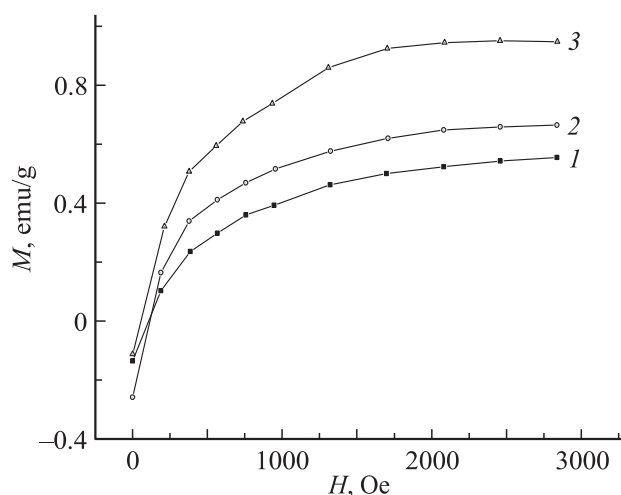


Рис. 5. Зависимости намагниченности от поля, измеренные для образца $C(SiC):Ni$ в различные промежутки времени: 1 — через 15 h водородного отжига, 2 — через 23 суток после отжига, 3 — через 70 суток после отжига.

ные сроки после восстановления металлического Ni в процессе водородного отжига. Из данных зависимостей видно влияние адсорбции на намагниченность. В приведенном случае — влияние водородной адсорбции. Несмотря на окончательный отжиг в атмосфере аргона, водород, по-видимому, не уходит полностью. В работе [12] показано, что при диссоциативной адсорбции водорода на никеле, два атома никеля на одну адсорбированную молекулу водорода из магнитного взаимодействия исключаются.

Кривые намагниченности от поля, построенные на рис. 4 для образца $C(B_4C):Ni$, получены через 15 h (1) после водородного отжига, через 1 неделю (2) и через 2 недели (3) после отжига. За первую неделю

намагниченность насыщения увеличивается в ~ 6.5 раз и доходит до значения ~ 3.75 emu/g. Столь большой промежуток времени, возможно, обусловлен наличием хемосорбции водорода на никеле. По прошествии двух недель (кривая 3) намагниченность несколько падает, и это, видимо, связано с поверхностным окислением Ni кластеров в углеродной матрице $C(B_4C)$.

Для образца $C(SiC):Ni$ (рис. 5) измерения, проведенные через 15 h и через 23 дня после отжига, дали качественно аналогичные результаты.

Намагниченность насыщения через 15 h оказалась равной ~ 0.54 emu/g, по прошествии 23 суток — 0.67 emu/g, но через 70 суток она возросла до 0.88 emu/g; последняя цифра, правда, была получена из аппроксимации экспериментальной зависимости намагниченности от поля функцией $A_1 \cdot L(H) + A_2 \cdot H$, где $L(H)$ — функция Ланжевена, и последующим вычитанием линейного члена ($A_2 = 7.1 \cdot 10^{-4}$) из экспериментальной кривой. Появление указанного линейного вклада в намагниченность, по-видимому, связано с достаточно заметным влиянием антиферромагнитной компоненты при образовании NiO.

Таким образом, не трудно видеть, что полученные значения намагниченности насыщения для обоих образцов углерода с никелевыми кластерами существенно меньше аналогичных значений для свободных частиц никеля близких размеров, приведенных выше.

Следует, однако, заметить, что приведенные значения (в единицах emu/g) были получены, исходя из массы измеряемого композита, а не массы никеля, содержащегося в нем.

Как указывалось выше, из данных поглощения потока рентгеновского излучения в данных образцах была определена концентрация атомов никеля, и это дало возможность оценки процентного содержания никеля по удельной средней плотности (ρ_{Ni}) в составе композита. Так для $C(SiC):Ni$ отношение $(\rho_{Ni}/\rho_C) = 0.158$, а для образца $C(B_4C):Ni$ это отношение равно 0.151 .

С учетом этих значений максимальные полученные величины I_s , пересчитанные на массу Ni, составляют в случае с $C(SiC):Ni$ — 5.6 emu/g, а в случае с $C(B_4C):Ni$ — 24.8 emu/g, т.е. значения все же существенно меньшие, чем для свободных частиц никеля примерно тех же размеров.

6. Расчет электронных состояний системы углеродных кластеров с атомами никеля

Для выяснения причины изменения магнитных характеристик никеля в углеродном окружении была построена модель периодического кластера из 16 атомов углерода и одного атома никеля в микропоре шириной в 1 nm (рис. 6). Построение исходило из структуры углеродных атомов в 6H-SiC после химического удаления кремния. В SiC плоскости Si и C чередуются. Для того, чтобы получить модельный кластер нужно взять 4 межслоевых

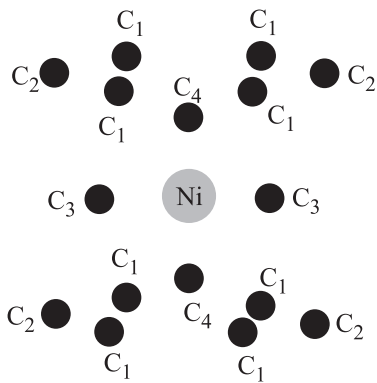


Рис. 6. Модельный кластер углерода с атомом Ni в микропоре.

пространства в карбиде кремния и удалить 2 плоскости Si. При этом, однако, между двумя графеновыми плоскостями имеется еще один углеродный слой, атомы которого должны как-то сместиться, чтобы, во-первых, решетка отрелаксировала после такого возмущения, а во-вторых, образовалась пора размером 1 nm. Поэтому предполагалось, что пара атомов C4 (рис. 6) сместится вдоль центральной оси ближе к графеновым плоскостям с атомами C1, C2, C3. В кристаллическом графите между двумя идентичными графеновыми плоскостями располагается графеновая плоскость, смещенная вдоль радиуса гексагона так, что ее узел с тремя связями проецируется в центр соседних верхнего и нижнего гексагона. Поэтому предположение о существовании атомов типа C4 в модельном углеродном кластере является естественным. Два других атома остаются в промежуточном слое, сместившись слегка от оси C2–C2 внутрь поры. Атом металла располагается в центре поры и сильнее всего взаимодействует с атомами C3 и C4, так как они ближе всех. Атомы C1 полностью эквивалентны, а C2 отличается от C1 тем, что имеет неподалеку соседа C3. Такая модель поры была выбрана, исходя из экспериментальных фактов о наличии фрагментов углерода как с графитоподобными sp^2 , так и с алмазоподобными sp^3 связями [10], и в то же время отражала бы предысторию формирования поры из структуры SiC. Кроме того, наиболее важной характеристикой данной модели периодического кластера является наличие углеродной стенки, состоящей из двух углеродных атомных плоскостей. В работе были выполнены теоретические релятивистские расчеты методом FLAPW (полноэлектронный расчет на основе линейной комбинации присоединенных плоских волн) на ЭВМ (с программой Wien-2K) плотностей электронных состояний указанной системы периодических модельных кластеров с микропорами, получены решения для атомов C и Ni.

Расчет показал, что суммарная энергия C–C связей в кластере (-1.257 Ry) намного ниже на шкале энергий, чем энергия всех Ni–C связей (-0.485 Ry). Число ближайших к атому металла связей определяется неравенством $24 < N_{C-C} < 32$ (для 3-х и 4-х

координированных атомов углерода). Таким образом, энергия одной связи C–C оказывается в диапазоне -0.053 Ry $< E_{\text{bond}}(\text{C-C}) < -0.039$ Ry, тогда как энергия одной Ni–C связи $E_{\text{bond}}(\text{Ni-C}) = -0.04$ Ry. Отсюда можно сделать вывод, что C–C связи более предпочтительны по сравнению с Ni–C связями. Приведенные соотношения должны определять вероятную структуру реального металлического кластера в микропоре углерода. Сравнение суммарных энергий $E(\text{Ni-C})$ и $E(\text{Ni-Ni})$, (полученных из расчетов электронной структуры чистого кристаллического металла) также подтверждает эти выводы: $E(\text{Ni-Ni}) = -0.4$ Ry $> E(\text{Ni-C}) = -0.485$ Ry. Отсюда можно заключить, что формирование чистого кластера металлических атомов внутри поры маловероятно. Приведем для примера распределение плотности электронных состояний $C_{16}:\text{Ni}$ в плоскости, проходящей через центр ячейки и содержащей атомы C2, C3, C4, Ni, и перпендикулярной оси x . Аналогичные распределения были получены и для других плоскостей. Вклады различных атомов в полную плотность электронных состояний в кластере $C_{16}:\text{Ni}$ существенно различны. Имеется 8 атомов типа 1, 4 атома типа 2, и по 2 атома типов 3 и 4. Атом 5 — это один металлический атом. Были вычислены кривые плотности p -электронных состояний для атомов неэквивалентных позиций p -DOS, s -DOS и d -DOS и просуммированы.

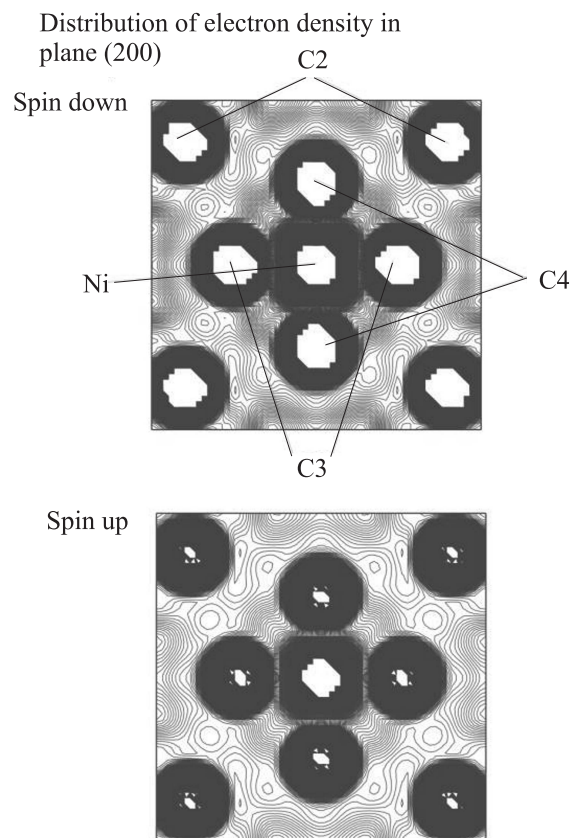


Рис. 7. Распределение электронной плотности в плоскости (200) модельного кластера $C_{16}:\text{Ni}$.

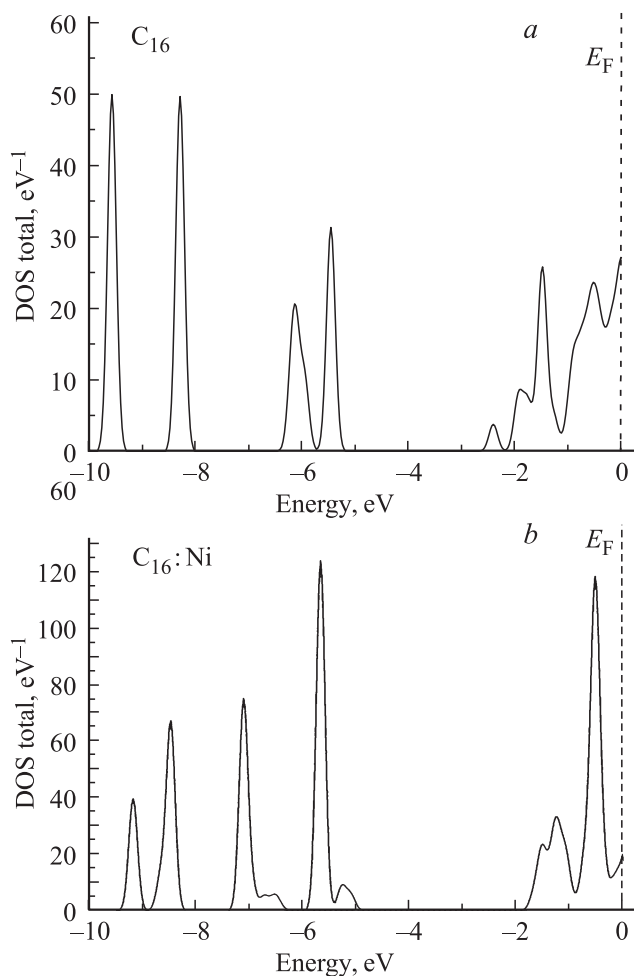


Рис. 8. Зависимости полной плотности электронных состояний (DOS) от энергии для C_{16} — (a) и $C_{16}:\text{Ni}$ — (b).

На рисунках (рис. 8) представлены кривые полной плотности электронных состояний (DOS) для кластеров C_{16} и $C_{16}:\text{Ni}$. Как видно из кривых атом Ni в поре уменьшает плотность состояний на уровне Ферми. Уровень Ферми показан пунктирной линией — от него отсчитываются значения энергии.

Электронные состояния, лежащие в области энергий от -5 до -10 eV (рис. 8, b), являются s -состояниями атомов углерода, тогда как состояния зоны проводимости формируются p -состояниями атомов углерода, а также s - и d -электронами атома металла. Этот результат следует из картины парциальных DOS для s -, p - и d -электронных состояний. Интегрирование кривых плотности состояний (со спином вверх и спином вниз) по энергии от $-1.5 R_y$ до энергии Ферми в сумме дает полное число электронов в кластере, а разность числа электронов со спином вверх и спином вниз дает магнитный момент в кластере. В результате таких вычислений магнитный момент ячейки $C_{16}:\text{Ni}$ оказался равным $14\mu_B$. Величина магнитного момента на атоме Ni: $M(\text{Ni}) = 0.13\mu_B$. Наибольший магнитный момент формируется в межузельном пространстве поры, что

характерно для зонного характера магнетизма. Момент на атоме никеля в углеродном кластере $C_{16}:\text{Ni}$ оказался меньшим, чем для свободных атомов.

7. Заключение

Химическое введение нитрата никеля в поры порошков КНПУ с последующим отжигом образцов в водороде приводит к образованию наноразмерных металлических никелевых кластеров в углеродном окружении. Образцы, полученные таким способом, обладают слабыми магнитными свойствами. Намагниченность насыщения, приведенная к массе Ni в образцах, оказывается существенно меньшей, чем для свободных частиц металлического никеля примерно тех же размеров, что и кластеры никеля в КНПУ, что подтверждает имеющиеся литературные экспериментальные данные об уменьшении намагниченности частиц Ni в углеродном окружении.

Для объяснения полученных в работе результатов выполнен компьютерный расчет электронных свойств периодического углеродного кластера $C_{16}:\text{Ni}$ с атомом Ni в нанопоре и вычислен магнитный момент кластера и магнитный момент атома Ni.

Последняя величина оказалась значительно меньшей, чем для свободных атомов Ni. Отсюда можно сделать вывод, что наблюдаемое в экспериментах уменьшение намагниченности никелевых кластеров в углеродном окружении связано с адсорбционным взаимодействием электронных подсистем никеля и углерода.

Список литературы

- [1] В.А. Федосюк, А.М. Данишевский, Д.А. Курдюков, В.Б. Шуман, С.Г. Гордеев. ФТТ **45**, 1667 (2003).
- [2] K.H. Ang, I. Alexandrou, N.D. Mathur, G.A.J. Amarantunga, S. Naq. Nanjotechnology **15**, 520 (2004).
- [3] P.B. Oliete, T.C. Rojas, A. Fernandez, A. Gedanken, Y. Koltupin, F. Palacio. Acta Mater. **52**, 2165, (2004).
- [4] C.N. He, X.W. Du, J. Ding, C.S. Shi, J.J. Li, N.Q. Zhao, L. Cui. Carbon **44**, 2330 (2006).
- [5] P. Boria, M. Sevilla, J.A. Blanko, A.B. Fuertes. Carbon **44**, 1954 (2006).
- [6] В.А. Цурин, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, А.А. Мысин, Н.Н. Щеголева. ФТТ **56**, 287 (2014).
- [7] C.D. Graham Jr. J. Appl. Phys. **53**, 2033 (1982).
- [8] T.B. Massalsky. Binary Alloy Phase Diagrams. American Soc. For Metals, Metals Park, Ohio. (1986). p. 715.
- [9] G. Laudisio, R.K. Dash, J.P. Singer, G. Yushin, Y. Gogotsi, J.E. Fischer. Langmuir **22**, 8945 (2006).
- [10] E. Smorgonskaya, R. Kyutt, A. Danishevskii, C. Jardin, R. Meaudre, O. Marty, S. Gordeev, A. Grechinskaya. J. Non-Crystal. Solids **299–302**, 810 (2002).
- [11] J. Frenkel, J. Dorfman. Nature **126**, 274(1930).
- [12] П.А. Чернавский. Рос. хим. журн. **46**, 19 (2002).
- [13] О.А. Иванов, А.Е. Ермаков, Я.С. Шур. ФММ **33**, 752 (1972).