

УДК 666.762.34:666.3.022

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ФОРСТЕРИТОВОЙ
КЕРАМИКИ, ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕЙ
В ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА****О.А. СТОЦКАЯ, А.А. БОЙКО, Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, В.М. КЕНЬКО***Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П.О. Сухого»,
Республика Беларусь***Введение**

Форстеритовая керамика, активированная ионами хрома, и стеклокристаллические материалы, содержащие наночастицы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$, являются весьма перспективными для применения в качестве оптических усилителей в волоконно-оптических линиях связи и активной среды перестраиваемых лазеров ближнего ИК-диапазона [1]. Было показано [2], [3], что ионы хрома могут входить в структуру Mg_2SiO_4 как Cr^{3+} в октаэдрически-координированных позициях (положениях), а Cr^{4+} – тетраэдрически-координированных, замещая ионы Mg и ионы Si или (и) находиться во внедренном состоянии, что сопровождается образованием вакансий в позициях магния для сохранения электронейтральности системы. Ион Cr^{4+} ранее был идентифицирован как лазерный ион в монокристаллах, ответственный за основную долю люминесценции в широкой полосе от 900 до 1400 нм с центром около 1175 нм (плечо полосы около 1000 нм относится к излучению ионов Cr^{3+}) [3].

Однако получение на основе форстерита плотной микрокристаллической керамики высокой степени чистоты является довольно сложной проблемой. Это связано с узким интервалом спекшегося состояния, а также необходимостью предварительного синтеза форстерита из оксидов при сравнительно высоких температурах (более 1200 °C) [4]. Предлагаемые способы упрочнения изделий из форстеритовой керамики методом пропитки в растворах солей [5] не всегда пригодны для материалов оптического и лазерного назначения вследствие введения неконтролируемых примесей.

Авторами [6] было исследовано влияние природы исходных компонентов на синтез нелегированного форстерита, получаемого золь-гель методом. Так, было показано, что применение ацетата магния вместо хлорида и нитрата приводит к значительному снижению температуры начала форстеритообразования, а при температуре 600 °C уже происходит активное формирование кристаллической фазы форстерита. Отмечено также, что в качестве кремнеземсодержащего компонента для синтеза предпочтительнее использовать аморфные, а не кристаллические формы кремнезема.

Другие популярные методы синтеза хромсодержащих стеклообразных материалов базируются на модификации алкоксидного золь-гель процесса [7]. Трехвалентный хром в форме $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ был введен в монокристаллические силикагели, сформированные золь-гель методом с использованием системы ТЭОС/ H_2O / HNO_3 при молярном соотношении компонентов 1:14:0,01. Гели были термообработаны при 900 °C. Спектры в УФ- и видимой областях продемонстрировали присутствие только ионов Cr^{3+} и отсутствие Cr^{4+} ионов. Применение для получения легированных хромом

золь-гель стеклок с использованием в качестве источника активирующих ионов химического соединения CrF_3 привело к синтезу материала, содержащего ионы хрома в состояниях Cr^{3+} , Cr^{5+} , Cr^{6+} и значительного содержания гидроксильных групп (до 2000 ppm) [8].

Особый интерес для синтеза высокодисперсных кристаллических порошков форстерита, легированных хромом в состоянии Cr^{3+} , представляет применение золь-гель метода с использованием модифицированных наночастиц оксида хрома пирогенных кремнеземов (аэросилов) [9], а в состоянии Cr^{4+} – путем введения хрома в виде растворимого оксида (CrO_3) или солей – $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [7]. Такие варианты синтеза позволяют изготавливать ультрадисперсные порошки высокой степени чистоты, легированные соответствующими ионами и наночастицами при более низких температурах.

Целью настоящей работы было усовершенствование процессов синтеза хромсодержащего ультрадисперсного порошка форстерита с применением монодисперсного золя диоксида кремния и пирогенных кремнеземов (аэросилов) и разработка технологии получения плотной керамики из синтезированного Mg_2SiO_4 . Кроме того, для получения форстеритовой керамики повышенной плотности были применены наноразмерные связующие на основе коллоидного раствора диоксида кремния и методы пропитки раствором хлористого кобальта.

Экспериментальная часть

Исходными реагентами для получения порошка Mg_2SiO_4 были взяты хлорид магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и ацетат магния $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в качестве магнийсодержащих веществ, а также монодисперсный золь SiO_2 и аэросил А-380 (ГОСТ 14922-77) в качестве кремнеземсодержащих компонентов. Золь кремнезема со средним размером частиц 12,3 нм был получен методом ионного обмена из раствора метасиликата натрия с последующим концентрированием до 30 мас. % содержания твердой фазы в ГНУ «ИОНХ НАНБ».

Для легирования форстерита использовали водорастворимый оксид хрома CrO_3 и модифицированный наночастицами оксида хрома Cr_2O_3 аэросил АХр³⁺ с концентрацией оксида хрома 1,1 мас. % (разработка Института химии поверхности НАНУ, г. Киев). Насыщенные водные растворы солей магния смешивали с коллоидом SiO_2 или аэросилом А-380 из расчета получения форстерита стехиометрического состава. Для более равномерного распределения исходных компонентов в коллоидные системы добавляли 5%-ный раствор поливинилового спирта (ПВС), а для интенсификации перемешивания применяли УЗ-активацию ($W = 400$ Вт, $F = 22$ кГц) совместно с механической мешалкой (30 об/мин). Состав исходных компонентов и условия синтеза порошков форстерита приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные компоненты и условия синтеза форстерита

№ серии	Исходные соединения Mg	Исходные соединения Si	Среда	Способ диспергирования	Легирующий компонент
1	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Золь SiO_2	Р-р ПВС	УЗ-активация	CrO_3
2	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	А-380	Р-р ПВС	УЗ-активация	CrO_3
3	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	А-380	Р-р ПВС	УЗ-активация	АХр ³⁺

Ультрадисперсные порошки форстерита были получены по первому варианту (сер. 1) путем формирования коллоидной системы, состоящей из смеси водных растворов хлорида магния и ПВС, а также золя SiO_2 , стабилизированного алюминатом натрия (конц. SiO_2 в золе – 30 мас. %, конц. NaAlO_2 – 3,0 мас. %) с последующим пирохимическим синтезом в температурном интервале 600–1100 °С. Легирующую добавку CrO_3 вводили в систему на стадии смешивания ингредиентов и диспергировали с помощью механической мешалки и УЗ-активации в течение 0,5 час.

Образцы серии 2 получали аналогичным образом, однако в качестве источника магния использовали ацетат магния, а кремнеземсодержащим компонентом являлся аэросил А-380.

При синтезе образцов серии 3 одновременно с введением в коллоидную систему аэросила А-380 вносили навеску кремнезема, модифицированного оксидом хрома (III) в количестве 0,1–1,0 г.

Термическое гелеобразование при формировании полимерно-оксидного геля (в золе ПВС) проводили в сушильном шкафу при температуре 100 ± 10 °С до полного перевода смеси в пористый ксерогель светло-зеленого цвета. Термообработка полученного ксерогеля проводилась по следующей программе: нагревание до 600 °С со скоростью 300 °С/ч с выдержкой 1 ч, затем нагревание до 1100 °С с той же скоростью и выдержкой при конечной температуре 2 ч. Образцы порошков для исследований физико-химических и структурных характеристик получали при прокаливании в муфельной печи на воздухе при температурах 400, 600, 800, 1000 и 1100 °С.

Продукты термообработки растирали в фарфоровой ступке до состояния однородного мелкодисперсного порошка. Для улучшения формования керамических заготовок применяли следующие технологические связки: ПВС, этиловый спирт, золь SiO_2 .

Образцы для спекания диаметром и высотой 10 мм изготавливали методом прессования в стальной пресс-форме при давлении 6,0 ГПа на гидравлическом прессе П-6.

Отпрессованные заготовки спекали в муфельной печи на воздухе в диапазоне температур 1000–1400 °С с шагом 100 °С и выдержкой при конечной температуре 2 ч. Температуру контролировали Pt-PtRh термопарой.

Полученные порошки $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Cr}$ и керамические образцы были исследованы методами дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГА) и рентгенофазового анализа (РФА). ДТА и ТГА порошкообразных образцов проводили с помощью дериватографа К-1500 (Венгрия) в интервале температур 20–1300 °С. Изучение ИК-спектров осуществляли для анализа структуры гелей и кристаллических фаз на спектрофотометре Specord M80 (Карл Цейс, Германия, диапазон измерений 4000–400 cm^{-1}).

Рентгеноструктурные исследования проводили на порошкообразных образцах с использованием дифрактометра ДРОН-3.

Спектры люминесценции керамических образцов, содержащих форстерит, легируемый хромом, записывали на спектрально-измерительном комплексе при возбуждении лампой ДКСШ ($\lambda_{\text{возб.}} = 280$ нм).

Результаты и их обсуждение

Как известно [6] ксерогель на основе хлорида магния, ПВС и белой сажи начинает разлагаться с образованием MgO при температуре выше 300 °С, а кристаллическая фаза форстерита формируется после 800 °С. При температуре 1000 °С количество Mg_2SiO_4 достигает 80–90 %. В нашем случае, при использовании MgCl_2 и в качестве источника кремнезема жидкого золя SiO_2 с размером коллоидных частиц 12,3 нм (сер. 1) кристаллическая фаза начинает формироваться с температуры 600 °С, что подтверждается данными ИК-спектроскопии, ДТА и рентгенофазового анализа (рис. 1–3).

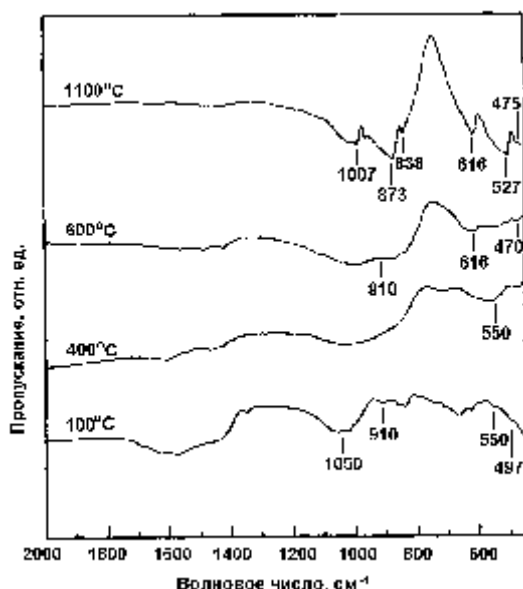


Рис. 1. ИК-спектры гелей и кристаллических фаз в системе $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ в зависимости от термообработки

Из рис. 1, на котором приведены ИК-спектры гелей и кристаллических фаз, снятые для образцов, формируемых из MgCl_2 и монодисперсного золя SiO_2 и выдержанных при температурах 100, 400, 600 и 1100 °С в течение 2-х часов, можно сделать заключение, что в гелях, высушенных при 60 °С, имеются полосы поглощения 497, 550, 910 и 1050 см^{-1} . Полоса 497 см^{-1} связана, скорее всего, с наличием в системе тетраэдрически-координированных фрагментов SiO_4 , находящихся в аморфно-кристаллическом состоянии [6], слабое плечо при 550 см^{-1} характерно для колебательных мод тетраэдров MgO_4 в системе Si-O-Mg , связи в которых начинают формироваться на этой стадии термообработки.

В то же самое время полоса, обусловленная колебаниями тетраэдров SiO_2 , при дальнейшей термообработке исчезает, но появляется новый пик поглощения в области 470 см^{-1} , соответствующий модам MgO_6 . Это говорит о начале формирования кристаллической структуры, перестройке положения связей Si-O-Mg и изменению координационного состояния иона Mg^{2+} . При дальнейшем нагреве интенсивность полосы 568 см^{-1} падает, и появляются характерные пики для кристаллической фазы форстерита около 470 и 616 см^{-1} . При 1100 °С появляются полосы, характерные для хорошо кристаллизованного форстерита: 1007, 986, 960, 873 и 838 см^{-1} и тетраэдров SiO_2 (616, 527, 507 см^{-1}). Здесь же появляется пик 475 см^{-1} , связанный с октаэдрической фазой MgO_6 .

В связи с малой концентрацией легирующей добавки CrO_3 на кривых ИК-спектров невозможно идентифицировать пики поглощения, связанные с эволюцией соединений хрома при термообработке, однако можно предположить, что условия термообработки способствуют протеканию термохимических реакций, приводящих к формированию ионов $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ в составе форстеритной матрицы.

Известна термохимическая реакция разложения оксида хрома (VI), которая термодинамически вероятна при температуре около 600 °С [11]:



а далее при повышении температуры в воздушной среде оксид хрома (III) может окисляться до четырех-, пяти- или шестивалентного состояния.

На кривых ДТА и ТГА системы $MgCl_2-SiO_2$ имеется несколько участков, обусловленных протеканием неравновесных физико-химических процессов в коллоидной системе (рис. 2).

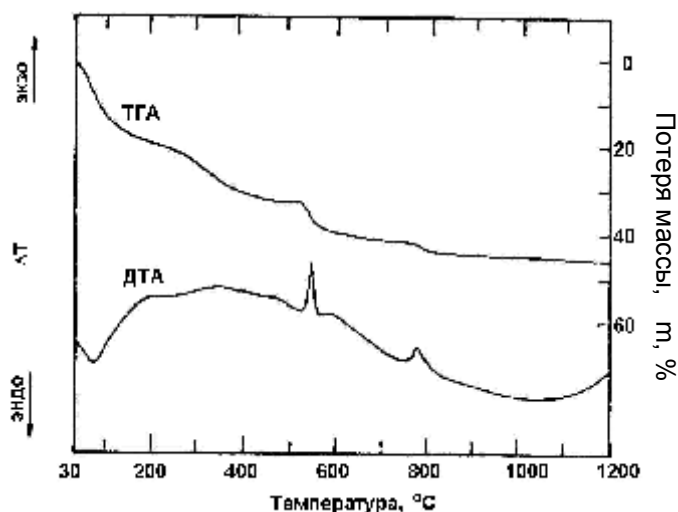


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГА для образцов Mg_2SiO_4 , формируемых на воздухе

Так, на участке 30–180 °С наблюдается эндотермический пик, обусловленный испарением свободной воды, в интервале 200–450 °С идет перестройка каркаса связей Si–O и Mg–O в направлении формирования цепочки Si–O–Mg–O. Это приводит к уплотнению структуры и дальнейшей потере массы. После 600 °С масса практически не меняется, однако на кривой ДТА появляется эндоэффект при 1000 °С, по-видимому, обусловленный формированием кристаллической структуры Mg_2SiO_4 и полным удалением кристаллизационной воды.

Данные ИК-спектров и ДТА коррелируют с данными рентгенофазового анализа (рис. 3).

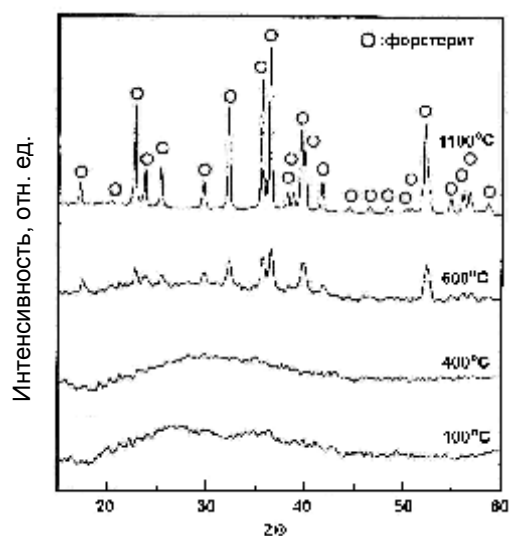
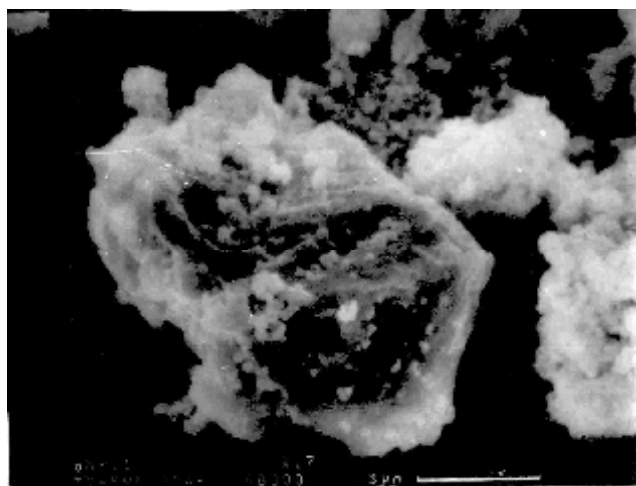


Рис. 3. Дифрактограммы порошков системы $MgO-SiO_2$, обработанных при различных температурах на воздухе

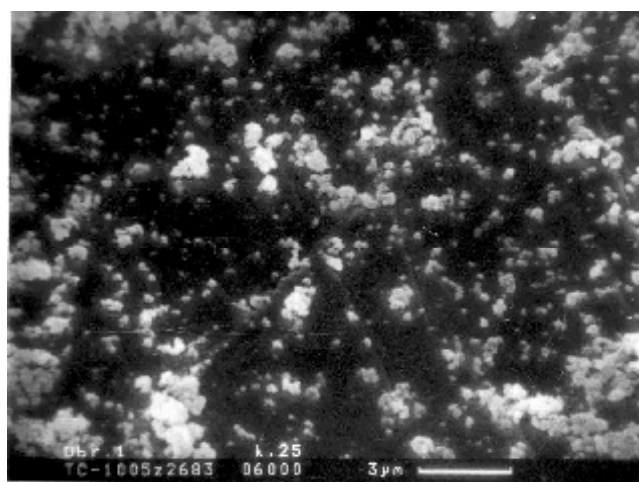
На дифракционных кривых образцов, полученных при температурах 100, 400 °С нет пиков, соответствующих формированию кристаллических фаз. Только при 600 °С появляются слабо оформленные максимумы, соответствующие начальной

стадии формирования форстерита. При обработке в интервале 1000–1100 °С формирование кристаллической структуры Mg_2SiO_4 завершается, о чем свидетельствуют максимумы на дифракционных кривых, соответствующие фазе форстерита [4].

Данные растровой электронной микроскопии (РЭМ), полученные при съемке образцов порошка форстерита, синтезированного из $MgCl_2$ (сер. 1), свидетельствуют о формировании при температуре 1000 °С смеси дезагломерированных порошков, состоящих из частиц с размерами 300–500 нм и крупных плотных кристаллоподобных частиц с гладкой поверхностью и с поперечными размерами 3–10 мкм, в то время как образцы серий 2 и 3 демонстрируют наличие слабоагрегированных рыхлых образований, состоящих из первичных частиц нанометрового масштаба (рис. 4), легко превращающихся в ультрадисперсный порошок при незначительных механических нагрузках. Необходимо также отметить, что гранулометрический состав порошков серий 2 и 3 практически не отличается друг от друга, что связано с небольшими концентрациями легирующего компонента в составе кристаллической фазы. При получении образцов плотной форстеритовой керамики для исследования спектров люминесценции были использованы порошки серий 2 и 3, а порошки серии 1 были признаны непригодными в связи с неоднородным гранулометрическим составом.



а)



б)

Рис. 4. РЭМ-изображения порошков форстерита, получаемых из $MgCl_2$ (а), $Mg(CH_3COO)_2$ (б)

Проведено исследование зависимости плотности керамических образцов при спекании от типа связующего и температуры спекания. Анализ результатов, представленных в табл. 2, показывает, что с повышением температуры спекания усадка образцов увеличивается. Использование монодисперсного золя диоксида кремния в качестве наноразмерного связующего, этилового спирта, а также раствора хлористого кобальта в качестве пропиточных растворов позволяют улучшить спекаемость керамических образцов и их применение предпочтительнее по сравнению с 5%-ным раствором ПВС.

Таблица 2

Состав, условия спекания и плотность образцов форстеритовой керамики, синтезированной из ацетата магния и аэросила А-380

Легирующий компонент	Содержание легирующего компонента, %	Тип связующего	Температура спекания, °С	Время спекания, час	Плотность образца, г/см ³
CrO ₃	0,07	5 % ПВС	1300	2	2,04
CrO ₃	0,14	5 % ПВС	1000	2	1,40
CrO ₃	0,14	5 % ПВС	1100	2	1,60
CrO ₃	0,14	5 % ПВС	1200	2	1,78
CrO ₃	0,28	Спирт этиловый	1200	2	1,79
CrO ₃	0,28	Спирт этиловый	1300	2	2,12
CrO ₃	0,28	Спирт этиловый	1400	2	2,13
АХр ³⁺ – 1,0 %	0,34	5 % ПВС	1200	2	2,19
АХр ³⁺ – 1,0 %	0,34	5 % ПВС	1400	2	2,31
АХр ³⁺ – 1,0 %	0,68	5 % ПВС	1000	2	1,17
АХр ³⁺ – 1,0 %	0,68	5 % ПВС	1100	2	1,58
АХр ³⁺ – 1,0 %	0,68	5 % ПВС	1200	2	1,94
АХр ³⁺ – 1,0 %	1,23	Спирт этиловый	1200	2	2,33
АХр ³⁺ – 1,0 %	1,23	Спирт этиловый	1300	2	2,48
АХр ³⁺ – 1,0 %	1,23	Спирт этиловый	1400	2	2,67
АХр ³⁺ – 1,1 %	0,68	10 % СоСl ₂	1300	2	1,51
АХр ³⁺ – 1,1 %	0,68	10 % СоСl ₂	1400	2	2,71
АХр ³⁺ – 1,1 %	0,68	Золь SiO ₂	1300	2	1,59
АХр ³⁺ – 1,1 %	0,68	Золь SiO ₂	1400	2	2,52

Спектры люминесценции хромсодержащих образцов форстеритовой керамики приведены на рис. 5 и 6 в сравнении со спектром люминесценции стандартного монокристалла Mg₂SiO₄:Cr⁴⁺.

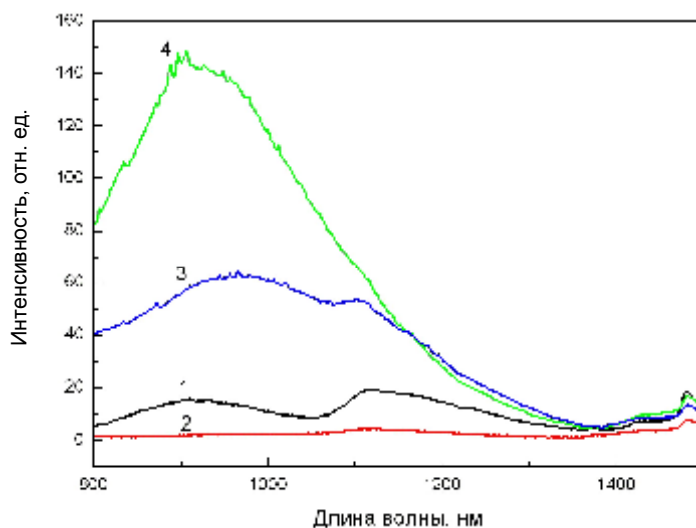


Рис. 5. Спектры люминесценции керамики $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$: 1 – монокристаллический форстерит; 2 – спекание 1000 °С; 3 – 1300 °С; 4 – 1400 °С

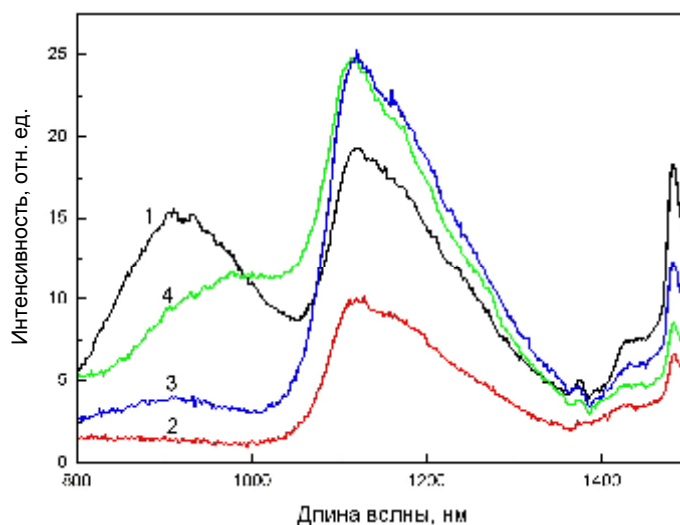


Рис. 6. Спектры люминесценции керамики $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$: 1 – монокристаллический форстерит; 2 – спекание 1200 °С; 3 – 1300 °С; 4 – 1400 °С

Из рассмотрения рис. 5 видно, что образцы сер. 2, сформированные с Cr-содержащим аэросилом, демонстрируют интенсивную люминесценцию с максимумом в области 900–950 нм, что говорит о нахождении в составе керамики ионов Cr в трехзарядовом состоянии [7]. В то же время спектр люминесценции форстеритовой керамики, легированной CrO_3 (из порошков сер. 2) и спеченной при температурах 1200, 1300 и 1400 °С, показывает наличие 2-х максимумов – при 900 и 1150 нм, что характеризует нахождение в структуре Mg_2SiO_4 ионов Cr^{4+} в 4-координированном состоянии (рис. 6). Интенсивность люминесценции зависит от температуры спекания керамики – наиболее сильное свечение наблюдается для керамических образцов Mg_2SiO_4 обоих типов, обработанных при температурах 1300 и 1400 °С. Однако плечо на 800–1000 нм кривой люминесценции $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$, отвечающее 3-валентному состоянию хрома, наименее выражено при 1300 °С, которая, таким образом, является оптимальной температурой для синтеза лазерной форстеритовой керамики, активированной ионами Cr^{4+} с максимумом излучения на 1150 нм. Впечатляющим

фактом является то, что интенсивность люминесценции в обоих случаях превышает таковую для хромсодержащего монокристалла форстерита, полученного методом Чохральского.

Заключение

По данным ИК-спектроскопии и РФА установлено, что аморфно-кристаллическая фаза форстерита при термохимических реакциях солей магния (хлорида и ацетата) и аморфного кремнезема начинает формироваться при температуре около 600 °С, а при температуре 1000–1100 °С образуется полностью кристаллическая фаза.

Показано, что при синтезе форстерита из $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и золя SiO_2 формируются крупные неоднородные микрокристаллические образования с поперечными размерами от единиц до десятков микрон и большим разбросом по размерам, в то время как при использовании в качестве исходных компонентов ацетата магния и аэросила, применения ПВС в виде поддерживающей среды (полимерного геля) и интенсивного УЗ- и механического перемешивания системы с последующим нагревом на воздухе при температурах 600–1000 °С формируются слабосвязанные агломераты, состоящие из наноразмерных частиц форстерита (20–80 нм), легко прессуемые в цилиндрические заготовки и спекаемые в воздушной среде при температурах 1300–1400 °С до плотности, близкой к теоретической.

Форстеритовая керамика $Mg_2SiO_4:Cr^{3+}/Cr^{4+}$ была сформирована на основе таких нанокристаллических порошков, синтезированных из $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, аморфного кремнезема (аэросила А-380) и легирующих компонентов (водорастворимого оксида CrO_3 и пирогенного кремнезема А-300, модифицированного наночастицами Cr_2O_3).

Исследованы спектры люминесценции кристаллических материалов, активированных ионами хрома в ИК-области. Показано, что форстерит, полученный с использованием кремнезема А-300 с нанесенными наночастицами Cr_2O_3 интенсивно люминесцирует в диапазоне 900–950 нм, в то время как при легировании его из водорастворимого оксида CrO_3 демонстрирует ИК-флюоресценцию в полосе 1000–1350 нм с максимумом на 1150 нм, что свидетельствует о наличии оптически активной примеси в составе кристаллической фазы форстерита в виде иона хрома Cr^{4+} , а интенсивность люминесценции превышает таковую для монокристалла форстерита, активированного хромом.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Международного лазерного центра БНТУ (г. Минск) за предоставленные спектры люминесценции образцов форстеритовой керамики, активированной хромом.

Литература

1. Felice V., Dussardier B., Jones J.U. et al. Chromium-doped silica optical fibres: influence of the core composition on the Cr oxidation states and crystal field // *Opt.Mater.* – 2001. – Vol. 16. – P. 269–277.
2. Beall H., Duke D.A. Transparent glass ceramics // *J.Mat.Science.* – 1969. – Vol. 4. – P. 340–352.
3. Гайстер, А.В. Импульсная и непрерывная генерация на новом лазерном кристалле $Cr^{3+}:Li:Mg_2SiO_4$ / А.В. Гайстер [и др.] // *Квантовая электроника.* – 2004. – Т. 34, № 8. – С. 693–694.

4. Андрианов, Н.Т. Форстеритовая керамика на основе золь-гель порошков /Н.Т. Андрианов, С.С. Стрельников, С.М. Дягилец //Стекло и керамика. – 2001. – № 1. – С. 15–17.
5. Романова, Н.И. Упрочнение миниатюрных изделий из форстеритовой керамики методом пропитки в растворах солей /Н.И. Романова, Б.П. Романов, Е.С. Худобин //Стекло и керамика. – 2001. – № 1. – С. 17–18.
6. Влияние природы исходных компонентов на синтез форстерита, полученного золь-гель методом /Н.Т. Андрианов [и др.] //Стекло и керамика. – 2002. – № 6. – С. 16–19.
7. Vinoy Thomas, Gin Jose, Gijo Jose et al. Spectroscopic Characterization of Chromium in Sol-Gel Derived Silica //Mat.Chem.Phys. – 2002. – Vol. 77. – P. 826–830.
8. Streck W., Deren P.J., Lukoviak E. et al. Spectroscopic studies of chromium-doped silica sol-gel glasses //J.Non-Cryst.Sol. – 2001. – Vol. 288. – P. 56–65.
9. Borysenko M.V., Bogatyrov V.M., Poddenezhny E.N. et al. Application of Chromium-Containing Silica for Synthesizing Functional Glasslike Materials by the Sol-Gel Method //Journ. Sol-Gel Sci. Techn. – 2004. – Vol. 32. – P. 1–5.
10. Sujatha Devi P., Gafney Harry D., Petricevic V., Alfano R.R.. Synthesis and spectroscopic properties of Cr⁴⁺ doped sol-gels //J.Non-Cryst.Sol. – 1996. – Vol. 203. – P. 78–83.
11. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. /М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 1992. – 592 с.

Получено 24.06.2005 г.