

УДК 541.135.3:546.271: 669.1+669.2/8

ОТРИМАННЯ ДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ СИЛІЦИДІВ МЕТАЛІВ VI-V ГРУПИ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ГАЛОГЕНІДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВІВ

В. В. МАЛИШЕВ^{1,2}, А. І. ГАБ^{2,3}, Д. Б. ШАХНІН^{1,2}, Д. ШУСТЕР⁴

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ;

² Відкритий міжнародний університет розвитку людини "Україна", Київ;

³ Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут";

⁴ Віденський університет, Австрія

Досліджено електрохімічну поведінку хром(молібден, вольфрам)- і кремнієвмісних розплавів і встановлено умови синтезу силіцидів хрому, молібдену та вольфраму у вигляді високодисперсних порошків електролізом галогенідно-оксидних розплавів.

Ключові слова: *хром, молібден, вольфрам, силіциди, галогенідно-оксидні розплави, високодисперсні порошки, електрохімічний синтез, термічні властивості.*

Сполуки кремнію із металами VI-V групи є важливим класом неорганічних сполук з цінними властивостями [1]. Порошки цих сполук можна застосовувати для отримання конструкційних матеріалів із заданими електрофізичними, вогнетривкими, протикорозійними властивостями, зносотривкістю, що робить їх перспективними неорганічними матеріалами для нових галузей техніки.

Найбільш вивченими і практично важливими є дисиліциди MSi_2 ($M = Cr, Mo, W$). Найпоширеніший спосіб їх отримання – синтез з простих речовин в атмосфері інертного газу при 1273...1373 К. З інших відомих методів слід відмітити алюмо- і магнієтермічні відновлення відповідних оксидів при 1873...2573 К, осадження із газової фази галогенідів та електроліз розплавлених солей, що є одним з найперспективніших [2–4]. Відомостей, які стосуються отримання силіцидів Cr, Mo, W електролізом розплавлених солей, небагато. Метод одержання силіцидів хрому із силікатних (боратно)-фторидних розплавів розглянуто раніше у працях [5, 6], а силіцидів молібдену із розплавів фторидів лужних металів – у працях [7, 8].

Практичне використання електролізу розплавів ускладнене відсутністю відомостей про електрохімічну поведінку реагентів-компонентів (металу і кремнію). Вивчено [9–11] електрохімічну поведінку Na_2MO_4 (MO_3) ($M = Mo, W$) і K_2CrO_4 в розплаві $NaCl-Na_3AlF_6$, а також SiO_2 в цьому ж розплаві [12].

Методика експерименту. Для електролізу розплавів силіцидів Cr, Mo, W використовували їх кисневі сполуки, розчинені в сумішах $KCl-KF$ і $NaCl-Na_3AlF_6$. Це дозволило реалізувати густину струму 0,1...1,0 A/cm^2 і застосувати графіт як анодний матеріал без небезпеки виникнення анодного ефекту.

Для вивчення спільного електровідновлення компонентів синтезу використовували вольтамперометрію. Методика вольтамперних досліджень, конструкція електрохімічної комірки та електродів аналогічні описаним раніше [9–12]. Електрод порівняння – платиновий дріт, занурений у досліджуваний розплав.

Осадження дисперсних порошків електролізом здійснювали у кварцевому реакторі. Як анод використовували графітові тиглі марки МПГ-7, як катод – вольфрамові пруті. Продукт виймали з реактора з катодом, механічно його відок-

ремлювали і подрібнювали. Силіциди відділяли від солей послідовним вилуговуванням гарячою водою і нагрітим до 323...333 К 10%-им розчином H₂SO₄. Після цього осад промивали дистильованою водою, фільтрували і сушили до сталої маси при 373...378 К.

Об'ємні властивості визначали аналітичними методами, поверхневі – контролювали фізичними методами: рентгенофазовим і термогравіметричним аналізами, низькотемпературною адсорбцією аргону. Фазовий склад порошків визначали на дифрактометрі ДРОН-2 в CuK_α-випромінюванні (λ = 0,15418 nm), питомо поверхню – методом BET за низькотемпературною сорбцією аргону. Вміст Cr, Mo, Si і основних домішок у порошку встановлювали атомно-адсорбційною спектроскопією на спектрометрі Pye-Uniscam, вольфраму – ваговим методом.

Результати та їх обговорення. Синтез силіцидів молібдену і вольфраму. Електроліз розплавів, які містять хром- (молібден, вольфрам) і кремній, дав змогу узагальнити отримані результати (табл. 1).

Таблиця 1. Електрохімічні системи і умови електролізу розплавів для отримання силіцидів металів VI-B групи

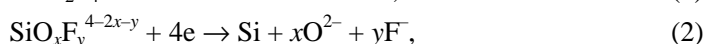
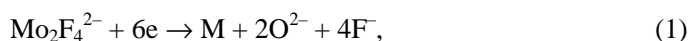
Електроліт	Компонент з важкоплавким металом	Кремнієвмісний компонент	U, V	T, K	Катодний продукт	Література
Na ₂ SiF ₆ (K ₂ SiF ₆)	Cr ₂ O ₃ , фториди Cr	Na ₂ SiF ₆ (K ₂ SiF ₆)	1,9...2,1	1273	CrSi ₂	[5, 6]
Li, Na, K/F	Фториди Mo	K ₂ SiF ₆	1,9...2,2	1273	MoSi ₂	[7, 8]
NaCl–Na ₃ AlF ₆	Na ₂ MoO ₄ (Na ₂ WO ₄)	SiO ₂	1,8...2,2	1173	Mo ₃ Si ₅ , MoSi ₂ , W ₃ Si ₅ , WSi ₂	[9, 12]
NaCl–Na ₃ AlF ₆	K ₂ CrO ₄	SiO ₂	2,5...3,0	1173	Cr ₃ Si, CrSi зі сплавами Al	[10, 12]
KCl–KF	K ₂ CrO ₄	K ₂ SiF ₆ (SiO ₂)	3,0...4,0	1173	Cr ₃ Si, CrSi ₂	[11, 12]

На вольтамперних кривих хлоридно-кріолітних розплавів за спільної присутності молібдату натрію і оксиду кремнію спостерігали дві хвилі (рис. 1a). Перша відповідає електровідновленню оксифторидного комплексу молібдену, друга – оксифторидного комплексу кремнію. Різниця потенціалів півхвиль становить 0,8...0,9 V. Аналогічну картину спостерігали і в присутності вольфрамату натрію (рис. 1b) з тією відмінністю, що різниця потенціалів півхвиль на 100...150 mV менша. Ці результати підтверджують, що синтез силіцидів відбувався під час електролізу у кінетичному режимі [13].

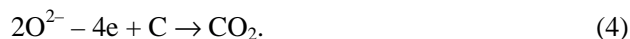
Наводимо послідовність стадій електрохімічного синтезу силіцидів молібдену і вольфраму: I стадія – виділення більш електропозитивного металу (молібдену або вольфраму); II – виділення другого компонента – кремнію на поверхні молібдену (вольфраму); III – реакційна дифузія кремнію вглиб металосольової “груші” з утворенням різних за складом силіцидних фаз аж до вищих силіцидів.

Синтез силіцидів можна описати такими електрохімічними і хімічними рівняннями [9, 10, 12]:

на катоді:



на аноді:



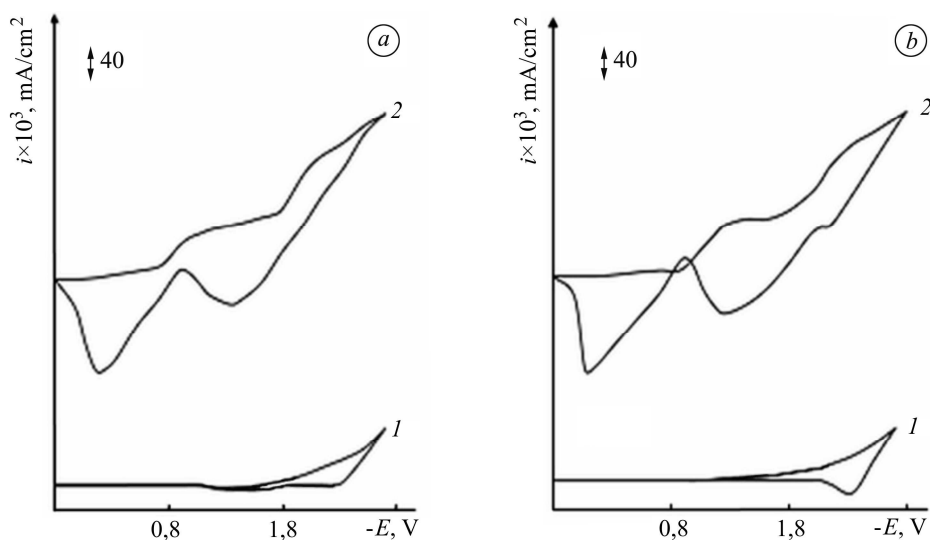


Рис. 1. Вольтамперограми розплаву $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6$ (50:50 wt.%) (крива 1), який містить $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$, $14,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{ SiO}_2$ (а, крива 2) та $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{ Na}_2\text{WO}_4$, $24,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{ SiO}_2$ (б, крива 2). Швидкість поляризації 0,1 V/s; електрод порівняння – платино-кисневий, $T = 1173 \text{ K}$.

Fig. 1. Voltammograms of the melt $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6$ (50:50 wt.%) (curve 1) containing $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$, $14,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{ SiO}_2$ (a, curve 2) and $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{ Na}_2\text{WO}_4$, $24,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{ SiO}_2$ (b, curve 2). Polarization rate 0.1 V/s; reference electrode – platinum-oxygen, $T = 1173 \text{ K}$.

Тривалість першої стадії синтезу залежить від кількості тугоплавкого металу в системі і від густини катодного струму. Для отримання молібдену або вольфраму у вигляді високодисперсного порошку густина струму повинна бути максимальною.

Друга стадія починається по мірі витрати електропозитивного компонента. Синтезують силіциди лише за умови, що порошок молібдену або вольфраму виділяється на катоді у вигляді металосольової “груші” таких розмірів і форми, які дозволяють їй міцно утримуватися на катоді без руйнування. За осипання порошку металу (W або Mo) на дно електролізера компоненти синтезу не взаємодіють і синтез силіцидів не відбувається.

Температура електрохімічного синтезу силіцидів молібдену і вольфраму становить 1123...1173 K. Його енергоефективність забезпечують через взаємодію на атомарному рівні високодисперсних порошоків молібдену (вольфраму) і кремнію, які осаджують на катоді.

Оптимізацію електролізу розплавів силіцидів молібдену або вольфраму зводять до визначення концентраційних співвідношень, густини струму, температури, тривалості процесу. Під час вибору концентраційних співвідношень компонентів керувалися наступним. За літературними даними [14], діоксид кремнію має обмежену розчинність у криолітному розплаві (8,82 wt.%) при 1283 K. Додавання хлориду натрію до криоліту призводить до зниження температури плавлення суміші і розчинності SiO_2 . У розплаві (1010 K) евтектичного складу (68,5 wt.% NaCl і 31,5 wt.% Na_3AlF_6) розчинність становить ~1,0 wt.%. Максимальний вміст криоліту в подвійній системі $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6$, який дає змогу проводити електроліз при 1173 K, становить 70 wt.% за розчинності SiO_2 2,0 wt.% в розплаві такого складу. Концентрація молібдату (вольфрамату) натрію визначається розчинністю SiO_2 , яка забезпечує отримання силіцидів стехіометричного складу. Під час ви-

бору концентрації окисолі важкоплавкого металу слід також брати до уваги першу стадію електросинтезу. На першій стадії формується металосольова “груша”, а осадження кремнію починається після витрати солі. Від концентрації солі в розплаві (за густини катодного струму $i_c = \text{const}$) залежать тривалість виділення металу на катоді і розмір “груші”. Для повного силіціювання виділеного молібдену (вольфраму) вміст Na_2MoO_4 в розплаві не повинен перевищувати 2 wt.%.

Значну роль під час електролізу розплавів силіцидів молібдену і вольфраму відіграють температура і густина струму. Зниження температури нижче 1123 К не забезпечує повноту взаємодії Mo (W) і Si, з підвищенням температури понад 1223 К зменшується стійкість металосольової “груші” і силіциди не утворюються. За оптимального складу розплав одержують чисті продукти, якщо густина струму становить 0,5...1,2 A/cm^2 для MoSi_2 і 0,5...1,5 A/cm^2 для WSi_2 . При $i_c < 0,5 \text{ A/cm}^2$ цільовий продукт забруднений Mo або W. З підвищенням густини струму в інтервалі 0,5...1,5 A/cm^2 зростає дисперсність силіцидів молібдену і вольфраму.

Під час електролізу розплавів силіцидів молібдену і вольфраму, як і за безпосередньої взаємодії простих речовин, переважаючою є дифузія кремнію крізь шар металу. Метал при цьому практично не бере участі в дифузії і вищі силіциди утворюються в системі завдяки нижчим. Тому на склад отримуваних продуктів істотно впливає тривалість процесу. Так, в розплаві (wt.%): $\text{NaCl} - 49,0$; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - 49,0$; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - 1,0$; $\text{SiO}_2 - 1,0$ при 1173 К і густині струму 1,0 A/cm^2 залежно від тривалості електролізу отримують різні продукти: 10 min – Mo ; 20 – Mo , Mo_3Si_5 ; 30 – Mo_3Si_5 , MoSi_2 ; 45 – MoSi_2 ; 60 min – MoSi_2 , Si.

Аналогічну залежність фазового складу від тривалості електролізу спостерігали і в системі $\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{SiO}_2$. Таким чином, оптимальна тривалість електролізу становить 45...50 min.

Відмиті від солей і висушені силіциди молібдену і вольфраму є високодисперсними порошками з розміром частинок 0,1...5 μm . Основними параметрами, які характеризують експериментальні зразки, є наявність вільного кремнію, вміст домішок, а також питома поверхня зразків.

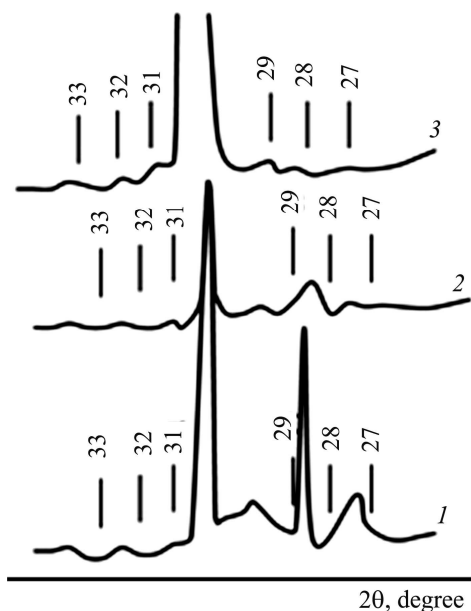


Рис. 2. Дифрактограми порошків MoSi_2 : 1 – вихідний; 2, 3 – після обробки розчином NaOH упродовж 20 і 120 min, відповідно.

Fig. 2. Diffraction patterns of MoSi_2 powders: 1 – starting; 2, 3 – after treatment with NaOH solution for 20 and 120 min, respectively.

За результатами рентгенофазового аналізу, за певних умов продукти синтезу містили вільний кремній, який видаляли гарячим розчином гідроксиду натрію. Ступінь відмивання від вільного кремнію контролювали рентгенофазовим аналізом (рис. 2). У відмитих дисиліцидах молібдену і вольфраму вміст домішок (Si, Na, Al) був менше 0,01%. Питома поверхня

MoSi_2 і WSi_2 становила 6...15 m^2/g .

Відомо, що силіциди VI групи є хімічно стійкими сполуками, а MoSi_2 – найстійкіший проти окиснення серед усіх безкисневих сполук. Температура початку активного окиснення для MoSi_2 становить 1873 К, а для WSi_2 – 1673 К [15]. Проте високодисперсний порошок MoSi_2 окиснюється на повітрі приблизно при 643 К (рис. 3) з утворенням MoO_2 , MoO_3 , SiO_2 .

Електрохімічний синтез силіцидів хрому. Спочатку електрохімічний синтез силіцидів хрому здійснювали із розплавленої суміші $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-SiO}_2$. Вольтамперні залежності містять хвилі відновлення оксифторидних комплексів хрому і кремнію за потенціалів, які суттєво відрізняються $-(0,7\dots 0,9)$ В і $-(1,6\dots 1,9)$ В, відповідно. Залежно від складу і параметрів електролізу на рентгенограмах фіксували фази Cr_2O_3 , вищого силіциду CrSi_2 , силіциду Cr_3Si в суміші зі сполуками алюмінію.

Для оптимізації отримання силіцидів хрому, які не містять сполук алюмінію, електрохімічний синтез здійснювали в системі $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4$. На вольтамперних залежностях (рис. 4) цієї системи спостерігали хвилі відновлення оксифторидних комплексів хрому і кремнію за потенціалів, які значно відрізняються. Залежно від складу і параметрів електролізу отримано як індивідуальні фази CrO_3 , Cr_3Si і CrSi_2 , так і суміші цих фаз із невеликим вмістом кремнію (табл. 2). Під час вибору концентрації CrO_4^{2-} і SiO_2 (K_2SiF_6) необхідно брати до уваги, що на першій стадії електролізу утворюється Cr_2O_3 -сольова “груша”, яка починає силіціюватися по мірі витрати важкоплавкого металу. На відміну від високотемпературного електрохімічного синтезу силіцидів молібдену і вольфраму тут один із компонентів осаджується не в елементарному вигляді, а у вигляді оксиду, а інший є продуктом його відновлення.

Рис. 4. Вольтамперограми розплаву $\text{KCl-KF (1:1)-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4$ за концентрації K_2SiF_6 : 1 – 0; 2, 3 – $2 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³; K_2CrO_4 : 1, 2 – 0; 3 – $5 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³. $T = 1173$ К, катод – платина, швидкість поляризації – 0,1 В/с.

Fig. 4. Voltammograms of the melt $\text{KCl-KF (1:1)-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4$ for concentration K_2SiF_6 : 1 – 0; 2, 3 – $2 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³; K_2CrO_4 : 1, 2 – 0; 3 – $5 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³. $T = 1173$ К, cathode – platinum, polarization rate – 0.1 V/s.

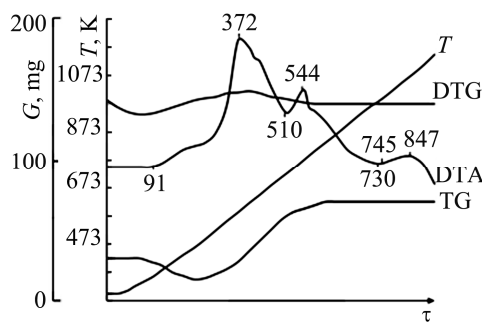
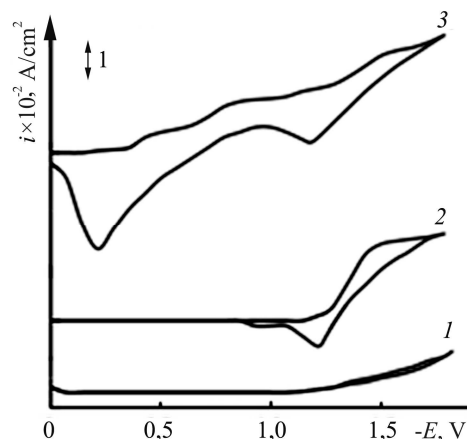


Рис. 3. Результати термогравіметричного аналізу високодисперсного порошку MoSi_2 .

Fig. 3. Results of thermogravimetric analysis of MoSi_2 fine powder.



Термодинамічний розрахунок кремнієтермічного відновлення раніше не виконували [1, 15]. Аналіз реакцій Cr_2O_3 з Si із використанням довідкових даних [16] для отримання різних силіцидів (Cr_5Si , Cr_3Si , CrSi , CrSi_2) і окиснення Si до SiO або SiO_2 (табл. 3) показав, що утворення вищого силіциду CrSi_2 відбувається через стадії формування нижчих силіцидів. За умов електрохімічного синтезу

(973...1173 K) термодинамічно найвигідніше утворення силіцидів Cr_3Si і CrSi_2 та окиснення Si до SiO_2 . Експериментальні результати (табл. 3) показують, що кремнієтермічне відновлення Cr_2O_3 залежить від низки чинників, серед яких вирішальну роль відіграють температура і тривалість процесу.

Таблиця 2. Фазовий склад продуктів електролізу системи KCl-KF (25 wt.%)– K_2SiF_6 (1 wt.%)– SiO_2 – K_2CrO_4 ($T = 1173 \text{ K}$, $U = 3...4 \text{ V}$)

K_2CrO_4 , wt.%	Тривалість електролізу, min				
	5	10	15	30	60
0,5	Cr_2O_3	Cr_3Si ; Si	Cr_3Si ; CrSi_2	CrSi_2	CrSi_2 ; Si
1,0	Cr_2O_3	Cr_3Si	Cr_3Si ; Si	Cr_3Si ; CrSi_2	CrSi_2 ; Si

Таблиця 3. Значення ΔG (kJ/mol) реакцій $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Si} \rightarrow \text{Cr}_x\text{Si}_y + \text{SiO}_2$

Cr_xSi_y	Температура електролізу, K		Підтвердження існування [1]	Cr_xSi_y	Температура електролізу, K		Підтвердження існування [1]
	973	1173			973	1173	
Cr_5Si_3	-3391	-6597	Ні	CrSi	-15938	-21166	Так
Cr_3Si	-65572	-89650	Так	CrSi_2	-39868	-46619	-//-

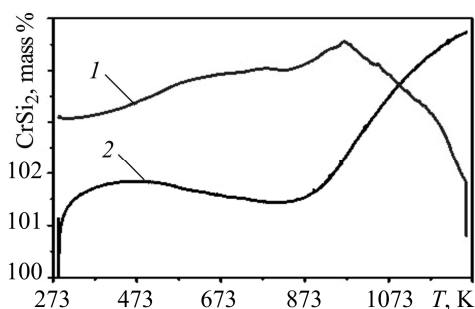


Рис. 5. Результати диференціальної сканувальної калориметрії (1) і термогравіметричного аналізу (2) CrSi_2 в атмосфері повітря.

Fig. 5. Results of differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis of CrSi_2 in air.

Для визначення стійкості до окиснення зразка дисперсного порошку CrSi_2 , отриманого електрохімічним синтезом, виконали термогравіметричний аналіз (ТГА) та диференційну сканувальну калориметрію (ДСК) в атмосфері повітря. Як видно з ТГА кривих, маса зразка CrSi_2 до температури 873 K не змінюється (рис. 5). Незначні масові втрати пов'язані з втраченою вологою, адсорбованою на його поверхні. Її кількість дуже мала, тому неможливо виявити ендотермічний пік на кривій ТГА за відповідної температури. В інтервалі 873...1273 K маса поступово збільшується на 4,5%.

За подальшого підвищення температури спостерігали окиснення поверхні зразка. На ДСК кривій – один значний екзотермічний пік за температури близько 1073 K. Кореляція результатів ТГА і ДСК дає змогу стверджувати, що до температур 873...893 K CrSi_2 не окиснюється. Окиснення стає інтенсивним за температури 1273 K, що узгоджується з результатами [17] для цієї сполуки. Те, що лише незначна частина поверхні зразка (4,5%) окиснюється, можна пояснити утворенням на поверхні CrSi_2 захисного шару SiO_2 , який перешкоджає подальшому окисненню дисиліциду.

ВИСНОВКИ

Під час електролізу хлорид-кріолітних розплавів, які містять Na_2MoO_4 та SiO_2 , при 1173 K і густині струму 1 A/cm^2 залежно від тривалості електролізу отримано силіциди молібдену та вольфраму різного складу. За електролізу хлоридно-фторидного розплаву, який містить K_2SiF_6 , SiO_2 та K_2CrO_4 , при температу-

при 1173 К і напрузі на ванні 3...4 В одержано силіцид хрому. Результати термогравіметричного аналізу та диференційної сканувальної калориметрії показали, що зразки силіцидів молибдену і вольфраму окиснюються на повітрі при 643...703 К, а силіциду хрому – при 1073 К. Поверхня зразків окиснюється з утворенням захисного шару SiO₂.

РЕЗЮМЕ. Изучено електрохімічне поведіння хром(молибден, вольфрам)- і кремнійсодержащих расплавов и установлены условия синтеза силицидов хрома, молибдена и вольфрама в виде высокодисперсных порошков электролизом галогенидно-оксидных расплавов.

SUMMARY. Electrochemical behavior of chromium (molybdenum, tungsten) and silicon containing melts was studied. Conditions were found for synthesis of silicides of chromium, molybdenum, and tungsten in the form of fine powders by electrolysis of halide-oxide melts.

1. *Винокуров Л. И., Иванов В. Ю.* Силициды. – М.: Наука, 1991. – 136 с.
2. *Borisenko V. T.* Semiconducting silicides. – Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. – 302 p.
3. *Lovering D. G.* Molten Salt Technology. – New York: Plenum Press, 1982. – 530 p.
4. *Малишев В. В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VIА груп та їх сполук в іонних розплавах. – К.: Університет “Україна”, 2004. – 324 с.
5. *Dodero M.* Details on the preparation of rare earth metal silicides by fused electrolysis // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1950. – **17**. – P. 545–566.
6. *Хагенмюллер П.* Препаративные методы в химии твердого тела. – М.: Мир, 1976. – 318 с.
7. *Lu H., Jia W., and Ma R.* Titanium diboride and molybdenum silicide composite coating on cathode carbon blocks in aluminium electrolysis cell by atmospheric plasma spraying // *Light Met.* – 2005. – **134**. – P. 785–788.
8. *Stern K. H. and Williams C. E.* Electrodeposition of tantalum silicide coatings from molten salts // *J. Electrochem. Soc.* – 1986. – **133**. – P. 2157–2160.
9. *Malyshev V., Gab A., and Gaune-Escard M.* Molybdenum electrometallurgical processes in ionic melts // *Materials and Manufacturing Processes.* – 2008. – **23**. – P. 748–751.
10. *Мальшев В. В., Габ А. И.* Високотемпературные гальванические покрытия молибдена, вольфрама и их карбидов из ионных расплавов // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2011. – **47**. – С. 525–533.
11. *Мальшев В. В.* Химические и электродные реакции с участием соединений хрома, лежащие в основе его электроосаждения из ионных расплавов // *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия.* – 2011. – № 6. – С. 12–21.
12. *Молотовська Л. А., Ускова Н. Н., Малишев В. В.* Електровідновлення іонів кремнію на фоні розплаву NaCl–Na₃AlF₆ // *Вопр. хімії і хім. технології.* – 2011. – № 4. – С. 75–76.
13. *Malyshev V. V., Kushkov H. B., and Shapoval V. I.* High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-A group metals in ionic melts // *J. Applied Electrochemistry.* – 2002. – **32**. – P. 573–579.
14. *Grjotheim K., Krohn C., and Malinovsky M.* Aluminium electrolysis. – Dusseldorf: Aluminium-Verlag Gmbh, 1977. – 452 p.
15. *Филонов А. Б., Иваненко Л. И., Лунас Д. Б.* Полупроводниковые силициды, свойства и перспективы применения // *Докл. Белорусск. гос. ун-та информатики и наноелектроники.* – 2004. – С. 168–180.
16. *Yokokawa H.* Tables of thermodynamic properties of inorganic components // *J. Nat. Chem. Lab. Ind.* – 1988. – **83**. – P. 27–121.
17. *Strydom W. J., Lombaard J. C., and Pretorius R.* Thermal oxidation of the silicides CoSi₂, CrSi₂, NiSi₂, PtSi, TiSi₂ and ZrSi₂ // *Thin Solid Films.* – 1985. – P. 215–231.

Одержано 27.11.2015