

УДК 541.6:547.442.3'546.831/2

Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ ГАФНИЯ(IV) И ЦИРКОНИЯ(IV) С  $\beta$ -ДИКЕТОНАМИ****К.В. Жерикова, Н.Б. Морозова***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: ksenia@niic.nsc.ru**Статья поступила 9 ноября 2011 г.*

Разработаны методы синтеза ряда 7- и 8-координированных производных Hf(IV) и Zr(IV) с  $\beta$ -дикетонатными лигандами ( $R^1-CO-CH-CO-R^2$ ). Проведено масс-спектрометрическое, ИК спектроскопическое и кристаллохимическое исследование полученных комплексов. Все структуры молекулярные. Расстояния M—O лежат в интервале 2,09—2,28 Å. В кристаллах молекулы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Показано, что ряд хелатов гафния(IV) и циркония(IV) с идентичными лигандами являются изоструктурными соединениями, а введение  $CF_3$ - или *трет*-бутильных групп в концевые заместители лиганда или замена одного лиганда на хлор не влияет значительным образом на основные геометрические характеристики лигандов комплексов.

**Ключевые слова:** гафний(IV), цирконий(IV),  $\beta$ -дикетонаты, масс-спектрометрия, ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

В ИНХ СО РАН под руководством академика Федора Андреевича Кузнецова длительное время ведутся работы по разработке процессов получения тонких пленок на основе HfO<sub>2</sub> в качестве альтернативного подзатворного диэлектрика для замены SiO<sub>2</sub> в транзисторах интегральных схем нового поколения. Актуальность работ была продиктована требованиями научно-технического прогресса, развитие которого неразрывно связано с необходимостью усовершенствования вычислительной техники. Так, одним из вариантов увеличения быстродействия микросхем является уменьшение размеров полевых транзисторов. Однако при уменьшении толщины слоя SiO<sub>2</sub>, используемого в структурах МДП (металл—диэлектрик—полупроводник), до одного нанометра резко возрастают туннельные токи утечки, что диктует необходимость его замены в следующем поколении приборов на диэлектрики с коэффициентом диэлектрической проницаемости в диапазоне 15—30. Высокая диэлектрическая проницаемость (~23), ширина запрещенной зоны (5,8 эВ), а также термодинамическая совместимость с кремнием — все это явилось предпосылками для рассмотрения тонких ( $\leq 10$  нм) пленок на основе диоксида гафния в качестве наиболее перспективного альтернативного диэлектрика в приборах наноэлектроники, гига- и терабитных ( $10^9$ — $10^{12}$  бит/кристалл) микросхемах памяти нового поколения [1—3]. В ИНХ СО РАН был разработан процесс получения пленок диоксида гафния методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) с использованием летучих прекурсоров [4—8]. Результаты экспериментов были отмечены Российской академией наук как важнейший итог 2004 г. и опубликованы в "Отчете о деятельности Российской академии наук", Москва, стр. 49.

В качестве исходного соединения использовали дипивалоилметанат гафния — представитель ряда  $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов, которые благодаря ряду практически важных свойств, таких как простота получения при относительно высоких выходах, термическая стабильность, достаточно высокое давление пара при относительно низких температурах, неток-

сичность, возможность длительного хранения, находят широкое применение в процессах получения тонких оксидных пленок методом MOCVD. Однако, несмотря на значительные успехи в области создания материалов с высокой диэлектрической проницаемостью, остается много нерешенных вопросов, связанных, в первую очередь, с отсутствием необходимой физико-химической информации о структурных и термических параметрах исходных соединений. Для летучих производных гафния(IV) такая информация крайне ограничена. Комплексное изучение  $\beta$ -дикетонатов гафния(IV) совокупностью методов (РСА, термогравиметрия, калориметрия, тензиметрия, масс-спектрометрия) способствует детальному пониманию процессов термических превращений в конденсированном и газообразном состояниях и нахождению общих закономерностей изменения свойств соединений [9—11]. Кроме того, для выяснения влияния природы металла и лиганда на свойства комплексов представляет интерес сравнение физико-химических характеристик ряда  $\beta$ -дикетонатных производных "двойника" гафния – циркония(IV).

Данная работа посвящена части такого комплексного исследования — изучению структурных особенностей  $\beta$ -дикетонатных производных гафния(IV) и циркония(IV).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения Hf(IV) и Zr(IV), представленные в табл. 1, были получены по модифицированным методикам, которые подробно описаны в [12—17]. Идентификацию полученных соединений проводили по данным элементного анализа, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и РФА.

Масс-спектры электронного удара образцов регистрировали на масс-спектрометрах МИ-1201 и МХ-1301 с энергией ионизирующих электронов 35 и 60 эВ соответственно. Для испарения образцов использовали систему прямого ввода проб. Интервал температуры источника составил 25—130 °С. Предельная разрешающая способность прибора МИ-1201 в диапазоне массовых чисел 1200 а.е.м. составила не менее 1000 на уровне 10 % высоты пика, МХ-1301 в диапазоне массовых чисел 5000 а.е.м. — не менее 80 000 на уровне 10 % высоты пика.

ИК спектры  $\beta$ -дикетонатов гафния(IV) в области 400—4000  $\text{см}^{-1}$  зарегистрированы на приборе Scimitar FTS 2000 (разрешение прибора 1  $\text{см}^{-1}$ ). Образцы запрессовывали в таблетки KBr.

Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), были выращены медленной сублимацией в токе гелия. РСА комплексов проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150—298 К с использованием молибденового излучения ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом  $\phi$ -сканирования узких ( $0,5^\circ$ ) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [18]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [19]. Детали экспериментов и уточнения подробно описаны в [12—16]. Дифрактограммы изученных соединений полностью проиндексированы по результатам исследования монокристаллов.

Т а б л и ц а 1

Соединения Hf(IV) и Zr(IV) (M) с  $\beta$ -дикетонами ( $\text{R}^1\text{—CO—CH}_2\text{—CO—R}^2$ )

Обозначение	Название	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
Hf(acac) <sub>4</sub>	Ацетилацетонат Hf(IV)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
M(dpm) <sub>4</sub>	Дипивалоилметанат Hf(IV)/Zr(IV)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
M(tfac) <sub>4</sub>	Трифторацетилацетонат Hf(IV)/Zr(IV)	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>
M(ptac) <sub>4</sub>	Пивалоилтрифторацетонат Hf(IV)/Zr(IV)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>
M(hfac) <sub>4</sub>	Гексафторацетилацетонат Hf(IV)/Zr(IV)	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>
Hf(dpm) <sub>3</sub> Cl	Хлоро-трис-(дипивалоилметанато)Hf(IV)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
M <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (hfac) <sub>6</sub>	Ди- $\mu$ -гидроксо-гексакис-(гексафторацетилацетонато)Hf(IV)/Zr(IV)	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Масс-спектрометрическое исследование** [20] показало, что все хелаты являются моноядерными соединениями в газовой фазе. Исключение составляют комплексы с гексафторацетилацетоном. Сублимированный продукт синтеза комплекса гафния(IV) с гексафторацетилацетоном [13] представляет собой смесь моно- ( $\text{Hf}(\text{hfac})_4$ ) и биядерного ( $\text{Hf}_2(\text{OH})_2(\text{hfac})_6$ ) соединений. Об этом свидетельствует наличие пиков, соответствующих молекулярным ионам —  $[\text{Hf}(\text{hfac})_4]^+$  (1 %) и  $[\text{Hf}_2\text{O}_2(\text{hfac})_6]^+$  (1,3 %). Изучение масс-спектра постоявшего на воздухе (порядка трех месяцев) комплекса циркония(IV) с гексафторацетилацетоном показало, что полученный при синтезе моноядерный хелат циркония(IV) состава  $\text{Zr}(\text{hfac})_4$  гидролизуется с образованием биядерного соединения —  $[\text{Zr}_2\text{O}_6]^+$  (20 %). Полученные данные отличаются от литературных [21] и свидетельствуют об образовании не моно- ( $\text{M}(\text{OH})(\text{hfac})_3$ ) [21], а биядерных соединений вследствие гидролиза. Обнаружить пик молекулярного иона в масс-спектре биядерного соединения циркония(IV) не удалось, что связано с возможной диссоциацией иона под действием электронного удара. Однако в совокупности с ИК спектроскопическими данными, представленными ниже, можно предположить, что состав биядерного соединения циркония аналогичен соответствующему комплексу гафния(IV) —  $\text{Zr}_2(\text{OH})_2(\text{hfac})_6$ .

**ИК спектрометрическое исследование.** В ИК спектре комплекса гафния(IV) с гексафторацетилацетоном появляются нехарактерные для других  $\beta$ -дикетонатов гафния(IV) интенсивные полосы поглощения при  $3654$  и  $867$   $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1), которые можно отнести к валентным колебаниям групп  $\text{O—H}$  и  $\text{Hf—O}$  соответственно. В ИК спектре свежеевозогнанного комплекса гексафторацетилацетоната циркония(IV) такие полосы отсутствуют [22, с. 146]. Однако по истечении порядка трех месяцев после синтеза аналогичные пики при  $3643$  и  $836$   $\text{cm}^{-1}$  обнаруживаются и в ИК спектре комплекса циркония(IV) с гексафторацетилацетоном (см. рис. 1). Подобное появление полос в ИК спектрах данных соединений авторы [21] связывают с постепенным гидролизом комплексов на воздухе, при котором образуются соединения типа  $\text{M}(\text{OH})(\text{hfac})_3$ .

**Исследование кристаллической структуры.** Основные кристаллохимические характеристики комплексов, полученные нами, а также представленные в литературе, приведены в табл. 2.

Все структуры относятся к молекулярному типу. Атом металла в *тетраakis*- $\beta$ -дикетонатных комплексах имеет восьмерную координацию, образованную в моноядерных соединениях восемью атомами кислорода, принадлежащими четырем  $\beta$ -дикетонатным лигандам (рис. 2, а), в биядерном — шестью атомами кислорода трех бидентатно координированных лигандов гексафторацетилацетона и двумя атомами кислорода  $\text{OH}$ -групп. Расстояние  $\text{Hf}\dots\text{Hf}$  в дискретных центросимметричных биядерных молекулах комплекса гафния(IV) с гексафторацетилацетоном составляет  $3,533$  Å (см. рис. 2, б). В моноядерных тетракомплексах координационный полиэдр атома металла представляет собой квадратную антипризму (см. рис. 2, в), в которой расстояния  $\text{O}\dots\text{O}$  оснований и ребер отличаются незначительно. В соединении  $\text{Hf}(\text{dpm})_3\text{Cl}$  атом гафния имеет семерную координацию (см. рис. 2, г), образованную шестью атомами кислорода трех лигандов дипивалоилметана и одним атомом хлора, среднее значение связей  $\text{Hf—Cl}_{\text{ср}}$  составляет  $2,452$  Å. Полученные геометрические характеристики лигандов в  $\text{Hf}(\text{dpm})_3\text{Cl}$  близки геометрическим характеристикам лигандов тетраakis- $\beta$ -дикетонатных хелатов. Расстояния  $\text{M—O}$  во всех соединениях лежат в узком интервале  $2,09$ — $2,28$  Å.

Несмотря на то что структуры всех исследованных соединений молекулярные, можно выделить более плотно упакованные псевдослои

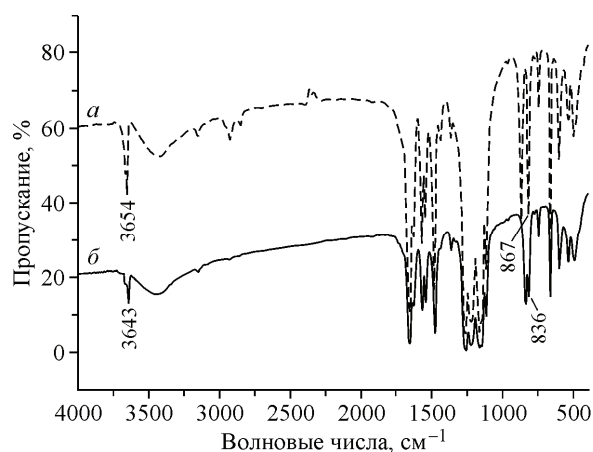


Рис. 1. ИК спектры комплексов гафния(IV) (а) и циркония(IV) (спустя три месяца после синтеза) (б) с гексафторацетилацетоном

Т а б л и ц а 2

## Основные кристаллохимические характеристики β-дикетонатов гафния(IV) и циркония(IV)

Хелат пр. гр.	<i>a, b, c, Å</i>	<i>α, β, γ, град.</i>	<i>d<sub>выч.</sub><sup>3</sup></i> г/см <sup>3</sup>	<i>Z</i>	<i>V/Z, Å<sup>3</sup></i>	<i>M—O, Å</i> <i>O—M—O<sub>ср.</sub></i> град.	<i>M...M, Å</i> [лит. данные]
β-Hf(acac) <sub>4</sub> <i>C2/c</i>	21,5493(4), 8,3672(1), 13,9905(3)	90, 116,555(1), 90	1,692	4	564,12	2,17—2,19 75,1	7,08×2; 8,37×2; 10,09—10,31×4 [28]
β-Zr(acac) <sub>4</sub> <i>C2/c</i>	21,662(2), 8,360(1), 14,107(1)	90, 116,708(6), 90	1,419	4	570,50	2,18—2,2075,6	[28]
Hf(dpm) <sub>4</sub> <i>Pc</i>	22,6606(5), 11,3990(4), 19,8513(7)	90, 106,458(1), 90	1,231	4	1229,41	2,10—2,22 76,4	10,07×2; 11,40×2; 12,39×2; 13,01—13,87×6
Zr(dpm) <sub>4</sub> <i>Pc</i>	22,537(3), 11,2268(10), 19,644(2)	90, 105,915(3), 90	1,150	4	1194,94	2,11—2,28 74,1	9,96×2; 11,23×2; 12,30—13,70×8 [26]
Hf(dpm) <sub>4</sub> <i>P2/c</i>	22,545(6), 11,275(3), 19,763(5)	90, 106,550(7), 90	1,257	4	1204	—	[26]
Zr(dpm) <sub>4</sub> (Zr1) <i>P2/c</i>	12,086(7), 19,33(4), 21,135(8)	97,71(10), 90,38(4), 105,79(18)	1,137	4	1204	—	[26]
Zr(dpm) <sub>4</sub> (Zr2) <i>P-1</i>	22,545(6), 11,275(3), 19,763(5)	90, 106,550(7), 90	1,164	4	1175	—	[26]
Hf(tfac) <sub>4</sub> <i>P-1</i>	8,1039(12), 11,4499(14), 15,790(2)	99,341(4), 103,175(4), 108,185(4)	2,003	2	655,72	2,15—2,19 75,4	8,10×2; 8,20×1; 8,27×1; 11,17—11,18×4
Zr(tfac) <sub>4</sub> <i>C2/c</i>	21,5063(15), 7,9511(5), 16,0510(10)	90, 113,736(4), 90	1,860	4	628,13	2,17—2,21 75,4	7,95×2; 8,03×2; 11,12—11,47×2
Hf(ptac) <sub>4</sub> <i>Cc</i>	19,913(3), 11,8764(18), 16,530(3)	90, 95,538(2), 90	1,637	4	972,70	2,14—2,19 75,2	9,00×2; 11,59—11,88×6
Zr(ptac) <sub>4</sub> <i>Cc</i>	19,9842(6), 11,8417(3), 16,4831(5)	90, 95,288(1), 90	1,491	4	971,02	2,16—2,19 74,7	8,97×2; 11,62—11,84×8
Hf <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (hfac) <sub>6</sub> <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	12,957(3), 16,687(3), 12,398(3)	90, 108,97, 90	2,137	2	1267,55	2,12—2,23 74,8	10,39×4; 12,40×2; 12,96×2
α-Zr(hfac) <sub>4</sub> <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	11,974(4), 20,451(6), 13,140(3)	90, 104,49(1), 90	1,960	4	778,9	2,14—2,22 75,9	[23]
β-Zr(hfac) <sub>4</sub> <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	15,3533(13), 20,2613(15), 19,6984(17)	90, 95,828(2), 90	2,004	8	762,00	2,14—2,22 76,2	8,40×1; 9,03×2; 10,16—11,70×7
Hf(dpm) <sub>3</sub> Cl <i>P-1</i>	10,638(1), 10,670(1), 19,440(2)	74,970(3), 75,672(3), 61,725(2)	1,366	2	928,27	2,09—2,18 76,4	9,24×1; 10,51×1; 10,64—10,93×6
Hf(dpm) <sub>3</sub> Cl <i>P2<sub>1</sub>/m</i>	10,5328(14), 17,9618(11), 10,8268(14)	90, 117,31(1), 90	1,375	2	910,05	2,11—2,12 76,7	[24]
Zr(dpm) <sub>3</sub> Cl <i>P2<sub>1</sub>/m</i>	10,6883(6), 18,270(2), 10,9819(7)	90, 117,706(5), 90	1,183	2	949,25	2,11—2,14 76,4	[25]

вдоль различных основных направлений (рис. 3). Расстояния между центрами молекул меняются в зависимости от природы и разветвленности лиганда (от 7 до 13 Å) и возрастают в следующем ряду (см. табл. 2):



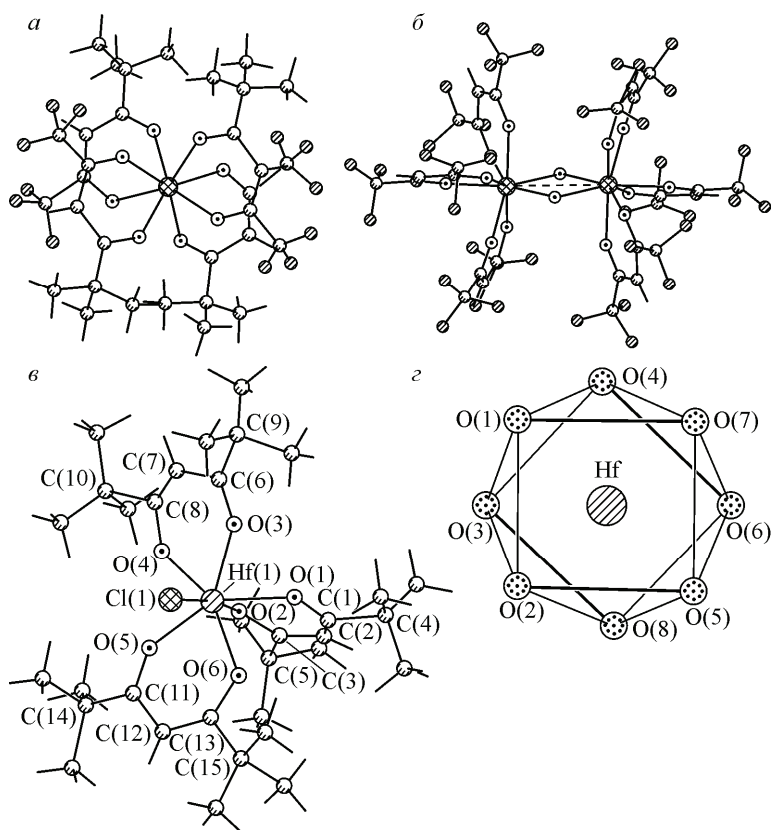


Рис. 2. Структуры молекул комплексов  $\text{Hf}(\text{ptac})_4$  (а),  $\text{Hf}_2(\text{OH})_2(\text{hfac})_6$  (б),  $\text{Hf}(\text{dpm})_3\text{Cl}$  (в) и координационный полиэдр гафния(IV) в тетракомплексах (г)

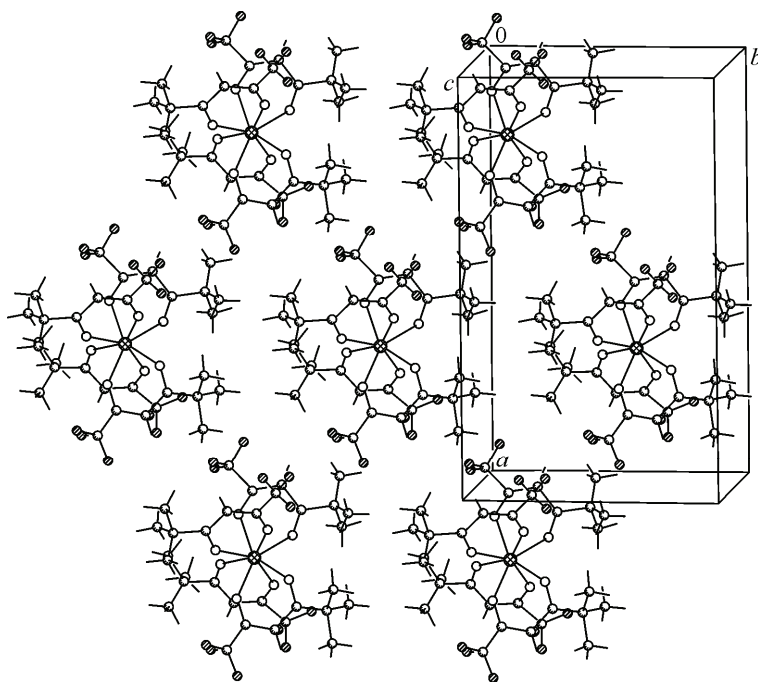


Рис. 3. Упаковка молекул в структуре комплекса  $\text{Hf}(\text{ptac})_4$  перпендикулярно оси Z

В работе [23] также описана структура комплекса  $Zr(hfac)_4$ , кристаллизующегося в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/n$ . В ячейке одна кристаллографически независимая молекула. Теоретические дифрактограммы, рассчитанные по монокристалльным данным для этого соединения и комплекса  $Zr(hfac)_4$ , полученного нами [15], отличались, хотя синтезированный нами хелат также кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/c$  и с параметрами элементарной ячейки, приведенными в табл. 2. В элементарной ячейке исследованного нами соединения [15] две кристаллографически независимые молекулы. Можно считать, что для комплекса  $Zr(hfac)_4$  получены две модификации: исследованную ранее мы обозначили  $\alpha$  [23], полученную нами —  $\beta$  [15]. В комплексе  $\beta$ - $Zr(hfac)_4$  связи  $Zr—O$  лежат в интервале 2,141—2,225 Å и их среднее значение — 2,176 Å совпадает со средним значением для исследованной ранее  $\alpha$ -модификации — 2,175 Å, среднее значение хелатных валентных углов  $O—Zr—O$  в комплексе  $\beta$ - $Zr(hfac)_4$  больше такового в  $\alpha$ - $Zr(hfac)_4$  на  $0,3^\circ$ .

В работах [24] и [25] описаны кристаллические структуры комплексов  $Hf(dpm)_3Cl$  и  $Zr(dpm)_3Cl$  соответственно. Оба комплекса принадлежат моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/m$ ; значение связей  $Hf—Cl$  и  $Zr—Cl$  составляет 2,482(2) и 2,495(1) Å соответственно. Анализ представленных данных показал, что соединения изоструктурны. Однако теоретические дифрактограммы изоформульных единиц  $Hf(dpm)_3Cl$ , полученного нами [16] и описанного в литературе [24], а также  $Zr(dpm)_3Cl$  [25], свидетельствуют об их отличии. Следует отметить, что кристаллы обоих соединений, описанных в [24, 25], получены перекристаллизацией из петролейного эфира, в то время как нами [16] кристаллы комплекса  $Hf(dpm)_3Cl$  были выращены медленной сублимацией, что, вероятно, и объясняет различие в кристаллизации.

В работе [26] также опубликованы данные по синтезу и рентгеноструктурному исследованию дивалоилметанатов гафния(IV) и циркония(IV), приведены кристаллохимические данные для двух полиморфных модификаций  $Zr(dpm)_4$  ( $Zr1$  и  $Zr2$ ), первая из которых изоструктурна  $Hf(dpm)_4$  и кристаллизуется в моноклинной сингонии ( $P2/c$ ), а вторая — в триклинной ( $P-1$ ). Однако, несмотря на значение R-фактора, равное 0,076 для  $Hf(dpm)_4$ , 0,083 для  $Zr(dpm)_4$  ( $Zr1$ ) и 0,082 для  $Zr(dpm)_4$  ( $Zr2$ ), в структурах, так же как у нас, сохраняется разупорядоченность углеродных атомов лигандов. Кристаллографические характеристики (см. табл. 2), интервалы длин связей ( $Hf—O$  2,109—2,183 Å,  $Zr—O$  2,127—2,197 Å) и расстояний между молекулами ( $Hf\dots Hf$  10,02—13,79 Å,  $Zr\dots Zr$  10,02—13,80 Å) для принадлежащих моноклинной сингонии  $M(dpm)_4$  [26] имеют близкие с полученными нами значения (см. табл. 2).

В работе [27] описана кристаллическая структура комплекса  $\beta$ - $Zr(асас)_4$  (позже эта структура была уточнена В. Клеггом [28]) и приведены кристаллографические данные для изоструктурного ему соединения гафния(IV)  $\beta$ -модификации. Полученные нами [12] параметры элементарной ячейки для  $Hf(асас)_4$  свидетельствуют о том, что исследуемый хелат является  $\beta$ -модификацией  $Hf(асас)_4$ . Изоструктурность соединений циркония(IV) и гафния(IV) сохраняется и для комплексов с пивалоилтрифторацетоном (см. табл. 2) [14, 15]. Для комплексов с трифторацетилацетоном наблюдается повышение симметрии при замене гафния на цирконий — триклинная сингония меняется на моноклинную [12, 15].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе описан ряд  $\beta$ -дикетонатных 7- и 8-координированных производных гафния(IV) и циркония(IV). Сравнение рентгеноструктурных данных, полученных нами [12—17] и представленных в литературе [23—26, 28], показало, что практически все комплексы гафния(IV) и циркония(IV) с идентичными лигандами изоструктурны. В некоторых случаях наблюдается повышение симметрии при замене центрального атома с гафния на цирконий, а также варьировании условий кристаллизации — триклинная сингония меняется на моноклинную. Также показано, что введение  $CF_3$ - или *трет*-бутильных групп в концевые заместители лиганда или замена одного лиганда на хлор не влияет значительным образом на основные геометрические характеристики лигандов комплексов.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Л.А. Шелудяковой и Н.И. Алферовой, к.х.н. П.П. Семянникову, к.х.н. И.А. Байдиной и к.х.н. Н.В. Куратьевой за проведенные ИК спектроскопическое, масс-спектрометрическое и рентгеноструктурное исследования соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cho M.-H., Roh Y.S., Whang C.N. et al.* // Appl. Phys. Lett. – 2002. – **81**, N 3. – P. 472.
2. *Renault O., Samour D., Damlencourt J.-F. et al.* // Appl. Phys. Lett. – 2002. – **81**, N 19. – P. 3627.
3. *Sha L., Puthenkovilakam R., Lin Y.-S., Chang J.P.* // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2003. – **21**, N 6. – P. 2420.
4. *Кузнецов Ф.А., Смирнова Т.П., Игуменов И.К. и др.* // Материалы электронной техники. – 2007. – № 4. – С. 54.
5. *Яковкина Л.В., Кичай В.Н., Смирнова Т.П.* // Неорган. материалы. – 2005. – № 12. – С. 1.
6. *Smirnova T.P., Yakovkina L.V., Kitchai V.N. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. – 2008. – **69**, N 2-3. – P. 685.
7. *Ayupov B., Zherikova K., Gelfond N., Morozova N.* // Phys. Status Solidi A. – 2009. – **206**, N 2. – P. 281.
8. *Smirnova T.P., Lebedev M.S., Morozova N.B. et al.* // Chem. Var. Deposition. – 2010. – **16**. – P. 185.
9. *Sysoev S.V., Cheremisina T.N., Zelenina L.N. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – **101**, N 1. – P. 41.
10. *Morozova N.B., Zherikova K.V., Baidina I.A. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. – 2008. – **69**, N 2-3. – P. 673.
11. *Zherikova K.V., Morozova N.B., Zelenina L.N. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. – 2008. – **92**, N 3. – P. 729.
12. *Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Куратьева Н.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 6. – С. 1081.
13. *Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Байдина И.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 1. – С. 87.
14. *Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Пересыпкина Е.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 581.
15. *Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Куратьева Н.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 539.
16. *Жерикова К.В., Байдина И.А., Морозова Н.Б. и др.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1137.
17. *Morozova N.B., Zherikova K.V., Baidina I.A. et al.* In: Proc. 20-th International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry / Eds. M. Melnik, J. Sima, M. Tatarko. – Bratislava, Slovakia: Slovak Technical University Press, 2005. – 7. – P. 246 – 253.
18. *Bruker AXS Inc.* (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
19. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N1. – P. 112 – 122.
20. *Zherikova K.V., Morozova N.B., Gelfond N.V. et al.* In: Proc. 15-th International European Conference on Chemical Vapor Deposition (EUROCVI-15) / Eds. A. Devi, R. Fischer, H. Parala, M.D. Allendorf, M.L. Hitchman. – NJ, USA: Electrochemical Society, 2005. – **2005-09**. – P. 675 – 682.
21. *Chattoraj Sh.C., Lynch C.T., Mazdiyasni K.S.* // Inorg. Chem. – 1968. – **7**, N 12. – P. 2501.
22. *Морозова Н.Б.* Синтез и физико-химические свойства β-дикетонатов Ru(III), Zr(IV), Fe(III), Y(III). Дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1996.
23. *Calderazzo F., Englert U., Maichle-Mössmer C. et al.* // Inorg. Chim. Acta. – 1998. – **270**, N 1-2. – P. 177.
24. *Hubert-Pfalzgraf L.G., Touati N., Pasko S.V. et al.* // Polyhedron. – 2005. – **24**. – P. 3066.
25. *Jardin M., Gao Y., Guery J., Jacoboni C.* // Acta Cryst., Sect. C. – 1995. – **C51**. – P. 2230.
26. *Spijksma G.I., Bouwmeester H.J.M., Blank D.H.A. et al.* // Inorg. Chem. – 2006. – **45**, N 13. – P. 4938.
27. *Allard B.* // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1976. – **38**. – P. 2109.
28. *Clegg W.* // Acta Crystallogr. – 1987. – **C43**. – P. 789.