

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666.3.017;54.31

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ СИСТЕМЫ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ [Yb–TZP] И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАТИОНАМИ КАЛЬЦИЯ

© 2021 г. Л. И. Подзорова^а, *, А. А. Ильичева^а, В. Е. Кутузова^а, В. П. Сиротинкин^а,
О. С. Антонова^а, А. С. Байкин^а, А. А. Коновалов^а, О. И. Пенькова^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: ludpodzorova@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 24.03.2021 г.

Принята к публикации 25.03.2021 г.

На основе порошков базовых составов 20 и 50 мол. % корунда и тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттербия (3 мол. %) [3Yb–TZP], модифицированных 1 мол. % СаО, синтезированных гидролизным золь-гель методом, получены керамические композиционные материалы с плотностью не ниже 98.5% от теоретического значения. Использование катиона иттербия для стабилизации тетрагонального диоксида циркония приводит к образованию двух форм ZrO₂ с разной тетрагональной симметрией. Введение СаО в изучаемые составы обуславливает возрастание содержания фазы твердого раствора ZrO₂, близкого по структуре к кубической форме, что определяет более низкие значения прочности модифицированных композитов по сравнению с композитами базовых составов.

Ключевые слова: золь-гель, фазообразование, микроструктура, гексаалюминат, прочность

DOI: 10.31857/S0044457X21080225

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные керамические материалы обладают комплексом положительных свойств (высокие температуры эксплуатации, прочность, коррозионная и радиационная устойчивость) и находят применение в различных областях [1–4]. Керамические композиты системы оксида алюминия и твердых растворов на основе тетрагонального диоксида циркония благодаря присутствию последнего имеют повышенную устойчивость к хрупкому разрушению и показатель трещиностойкости (K_{Ic}) от 6 до 10 [5–7]. Биоинертность и биосовместимость таких композитов определили их успешное применение в медицине [8–10]. Однако проблема повышения устойчивости к хрупкому разрушению (трещиностойкости) оксидных керамических композитов остается актуальной, поскольку определяет надежность их применения, в особенности при изготовлении имплантатов для эндопротезирования в травматологии и ортопедической медицине.

Для дополнительного повышения трещиностойкости материалов используют включение в состав частиц иного габитуса, отличного от габитуса основного компонента. Механизм повышения надежности керамики связан с затратой

энергии на переориентацию распространения микротрещин, возникающих при силовых нагрузках. Для реализации эффекта дисперсионного упрочнения используют введение извне различных компонентов: волокон, углеродных нанотрубок, кристаллитов β -Si₃N₄ и гексаалюминатов (CaAl₁₂O₁₉, SrAl₁₂O₁₉, BaAl₁₂O₁₉, LaAl₁₁O₁₈), кристаллизующихся в виде длинных призм [11–14]. При этом наиболее рациональным является получение частиц путем формирования *in situ* в процессе термических преобразований исходной шихты керамических материалов.

В наших работах [15–17] показано формирование *in situ* в композитах системы Al₂O₃–[Ce–TZP], модифицированной катионами магния, кальция и стронция, фаз сложных гексаалюминатов и определено их влияние на микроструктуру и механические характеристики композитов.

В работах [18–21] рассмотрены композиты системы Al₂O₃–[Y–TZP], включающие гексаалюминат стронция SrAl₁₂O₁₉, присутствие которого оказывает положительное влияние на трещиностойкость. Такие материалы предлагаются и применяются для изготовления имплантатов ортопедической медицины [10, 22].

Известно, что в организме человека находится около 300 мг стронция и свыше 1 кг кальция. При этом указывается, что избыток стронция может приводить к заболеваниям. В связи с этим возникает вопрос: не лучше ли упрочнять керамику медицинского назначения гексаалюминатом кальция? Гексаалюминаты кальция и стронция кристаллизуются в виде длиннопризматических зерен, имеют близкие параметры кристаллических ячеек: $a = 0.556$, $c = 2.1968$ нм (SrAl_2O_9); $a = 0.5536$, $c = 2.1825$ нм (CaAl_2O_9) и могут выполнять функцию дисперсионного упрочнения.

При практическом применении керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного в тетрагональной форме оксидом иттрия [3Y-TZP], выяснилось, что при длительном нахождении *in vivo* наблюдается деградация прочностных свойств, при этом композиты системы Al_2O_3 -[3Y-TZP] имеют большую стабильность механических характеристик при нахождении в биосреде [3, 23]. Учитывая полученные нами ранее результаты [24, 25], свидетельствующие о большей устойчивости в биосреде керамики на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттербия, для разработки композитного материала принимается система на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттербия, и корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Цель настоящей работы – изучение возможности формирования фазы гексаалюмината кальция при модифицировании катионами кальция составов системы Al_2O_3 -[3Yb-TZP] и ее влияния на механические характеристики композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе рассмотрены композиты базовых составов (мол. %¹) 20 и 50% Al_2O_3 , остальное – тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный катионами иттербия (3%) [3Yb-TZP], а также составы, модифицированные 1% CaO, количество которого брали по аналогии с составами, рассмотренными в работах [16, 17], где показано, что для образования сложного гексаалюмината кальция в системе Al_2O_3 -[Ce-TZP] достаточно 1% CaO.

Прекурсоры исходных порошков синтезировали гидролизным золь-гель методом при одновременном осаждении компонентов. Гидрогели осаждали из смеси 1 М растворов солей ZrOCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ по методике, изложенной в публикациях [15–17]. Исходные реактивы имели степень чистоты “х. ч.”. Гелеобразные осадки высушивали при температуре 180°C, затем ксерогели термообработывали при 950°C.

¹ Далее везде мол. %.

Экспериментальные образцы обозначали по содержанию Al_2O_3 и кальция: 20Al, 20AlCa, 50Al и 50AlCa.

Порошки компактировали методом полусухого прессования на гидравлическом прессе при удельном давлении 200 МПа.

Спекание компактов порошков проводили в режиме непрерывного нагрева в печах с хромитлантановыми нагревателями в воздушной среде при изотермической выдержке в течение 1 ч при температурах 1550–1650°C. Относительную плотность и пористость композитов определяли согласно ГОСТ 2409-2014.

Удельную поверхность синтезированных порошков оценивали с помощью метода БЭТ (анализатор TriStar-3000).

Качественный анализ фазового состава образцов проводили на дифрактометре Ultima IV с высокоскоростным детектором D/teX фирмы Rigaku (Япония), CuK_α -излучение, никелевый фильтр, интервал углов $2\theta = 22^\circ$ – 65° с шагом сканирования 0.02° . Идентификацию фаз проводили по банку рентгенометрических данных PDF2. Параметры элементарных ячеек фаз ZrO_2 рассчитывали по программе Celref, для этого использовали отражения (101), (002), (110), (112), (200), (103), (211) и (202).

Исследования поверхности композитов проводили на растровом сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II SBU в режиме обратно отраженных электронов (BSE).

Керамические аншлифы были подготовлены по стандартной технологии, включающей шлифование и полирование алмазными пастами различной дисперсности. Термическое травление образцов проводили при температуре на 100°C ниже температуры спекания с выдержкой в течение 15 мин.

Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба в соответствии с ГОСТ Р 57749-2017, используя испытательную машину Instron 5581. Трещиностойкость (параметр K_{Ic}) рассчитывали, используя величину максимальной нагрузки при изгибе образцов с предварительно нанесенными надрезами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термический анализ ксерогелей изучаемых составов 20Al и 50Al показал, что вид кривых ДСК и потерь массы для этих составов в температурной области от 20 до 500°C близок, обусловлен эффектами, связанными с удалением водных радикалов, количество которых коррелирует с концентрацией гидроксида алюминия. Данный факт иллюстрирует рис. 1, где представлены результаты ДСК и массопотери составов 50Al и 20Al.

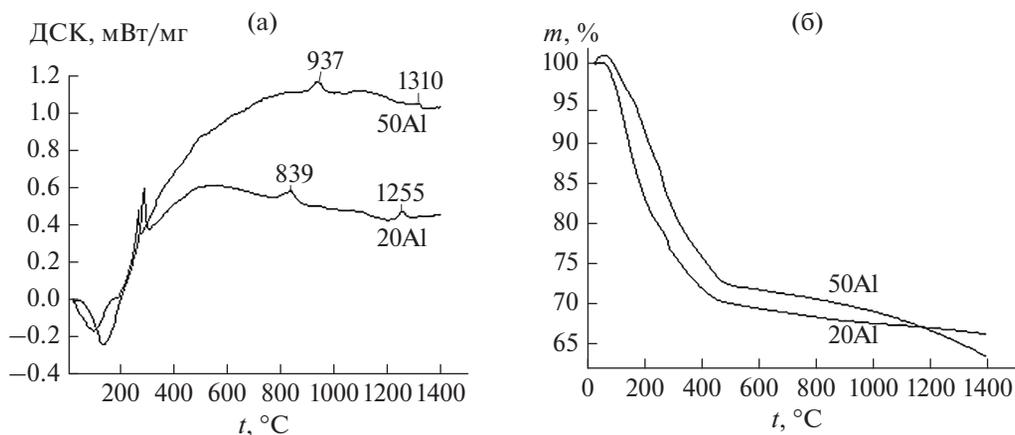


Рис. 1. Термограммы ксерогелей 50Al и 20Al: а – ДСК; б – массопотери.

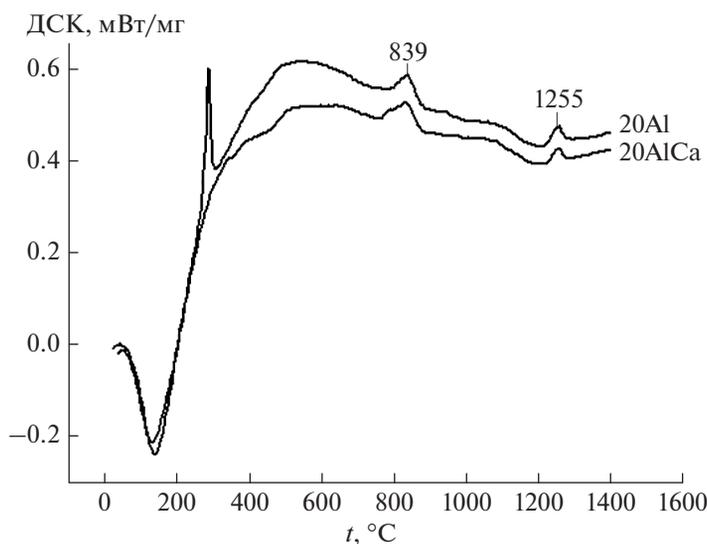


Рис. 2. Кривые ДСК образцов 20Al и 20AlCa.

Повышение содержания оксида алюминия определяет сдвиг экзоэффектов, отвечающих кристаллизации твердых растворов на основе ZrO_2 , в структуру которых входят катионы Yb^{3+} и Al^{3+} , в более высокую температурную область – от 839 к 937°С, а экзоэффектов, соответствующих формированию стабильной формы оксида алюминия-корунда, – от 1255 к 1310°С. Введение 1% СаО не оказывает существенного влияния на расположение экзоэффектов, обусловленных кристаллизацией твердого раствора на основе ZrO_2 , что иллюстрирует рис. 2, на котором в качестве примера приведены в наложении термоэффекты составов 20Al и 20AlCa.

Полученные после термообработки при 950°С исходные порошки состава 20Al, 20AlCa, 50Al, 50AlCa имеют высокую дисперсность, величина которой коррелирует с содержанием аморфизиро-

ванной фазы оксида алюминия, что отражено в табл. 1.

После спекания заготовок при оптимальных температурах получены образцы композитов с открытой пористостью не более 0.06% (табл. 2).

Таблица 1. Размерные характеристики порошков

Показатель	Образец			
	20Al	20AlCa	50Al	50AlCa
$S_{уд} \pm 1, м^2/г$	33	30	52	54
$\Phi \pm 1, нм$	32	35	23	22

Примечание. $S_{уд}$ – удельная поверхность, Φ – размер индивидуальных частиц.

Таблица 2. Характеристики композитов, полученных после спекания

Показатель	Образец			
	20Al	20AlCa	50Al	50AlCa
$T_{\text{сп}} \pm 10, ^\circ\text{C}$	1590	1590	1640	1640
$P_{\text{откр}} \pm 0.01, \%$	0.00	0.00	0.06	0.05
$\rho_{\text{теор}} \pm 0.001, \text{г/см}^3$	5.750	5.752	5.025	5.001
$\rho_{\text{отн}} \pm 0.001, \text{г/см}^3$	5.670	5.690	4.990	4.950

На дифрактограммах образцов композитов 20Al, 20AlCa, 50Al и 50AlCa основной фазой определяется Т-ZrO₂ (рис. 3).

Соотношение интенсивностей рефлексов, отвечающих фазам $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ZrO₂, не соответствует их количественному соотношению в составах из-за существенного различия массовых коэффициентов поглощения (μ) [26].

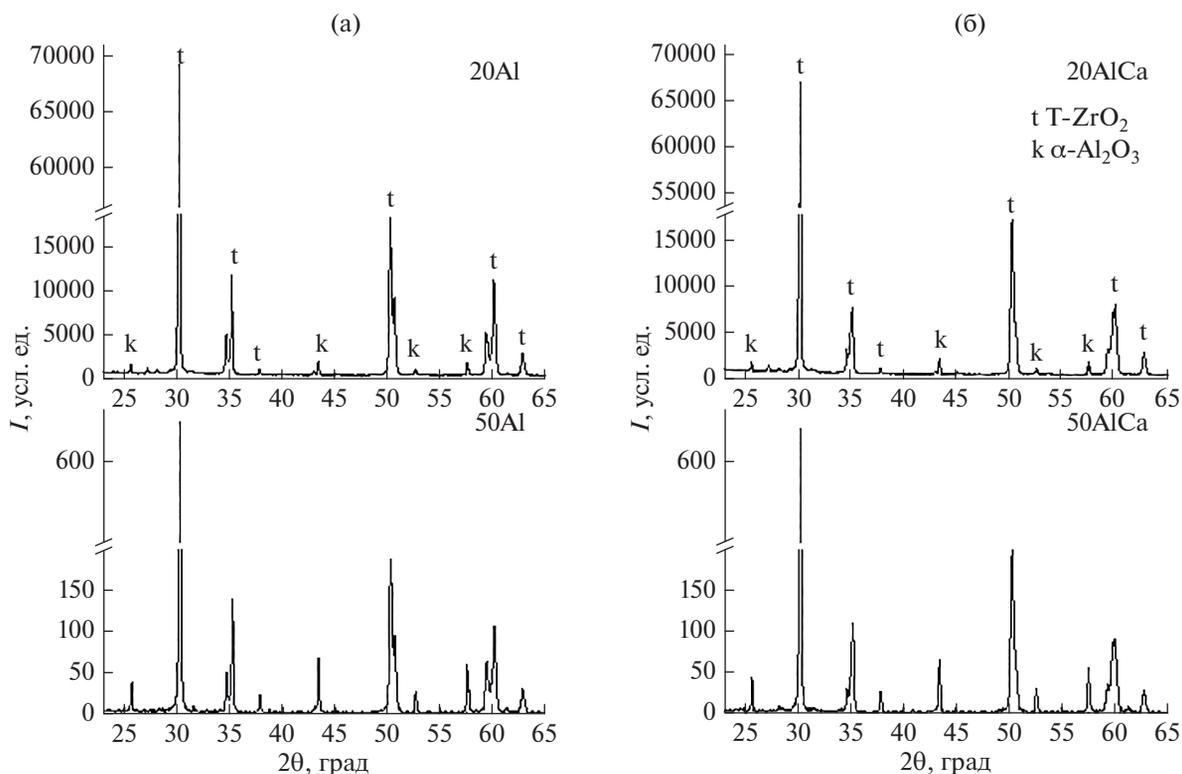
В композитах 50AlCa и 20AlCa ожидается малое количество фазы гексаалюмината кальция, в связи с этим необходимо детально рассмотреть дифрактограммы в области углов $2\theta = 33^\circ\text{--}37^\circ$, где находятся основные рефлексы CaAl₁₂O₁₉ (согласно карточке PDF2 038-0470). На рис. 4 представлены фрагменты дифрактограмм образцов 50AlCa и 20AlCa при этих углах.

Как видно из фрагментов дифрактограмм, идентифицировать фазу гексаалюмината кальция не удалось, по-видимому, из-за ее малого количества, находящегося ниже чувствительности прибора, или ее отсутствия.

Фазовый состав композитов находит отражение в микроструктуре. При съемке на сканирующем электронном микроскопе поверхности композитов зерна, отвечающие более легким алюмосодержащим фазам, будут темными, а зерна диоксида циркония как более тяжелые – светлыми. Базовые композиты 20Al и 50Al состоят из фаз корунда и диоксида циркония, соответственно микроструктура представлена зернами двух типов: глобулярные белые – диоксид циркония, квази-ромбоэдрические зерна – корунд (рис. 5а, 5б).

При анализе нескольких зон микроструктуры композитов 20AlCa и 50AlCa, представленных на рис. 5в, 5г, длиннопризматические зерна, характерные для кристаллитов гексаалюминатов, не наблюдаются. Однако следует иметь в виду, что существует некоторая вероятность их малочисленного присутствия в других зонах, что должно положительно сказаться на механических параметрах композитов. В табл. 3 приведены результаты определения прочности при статическом изгибе и трещиностойкости композитов.

Несмотря на высокую плотность всего ряда исследованных композитов, достигнутую при спекании, модифицированные композиты име-

**Рис. 3.** Дифрактограммы образцов 20Al и 50Al (а), 20AlCa и 50AlCa (б).

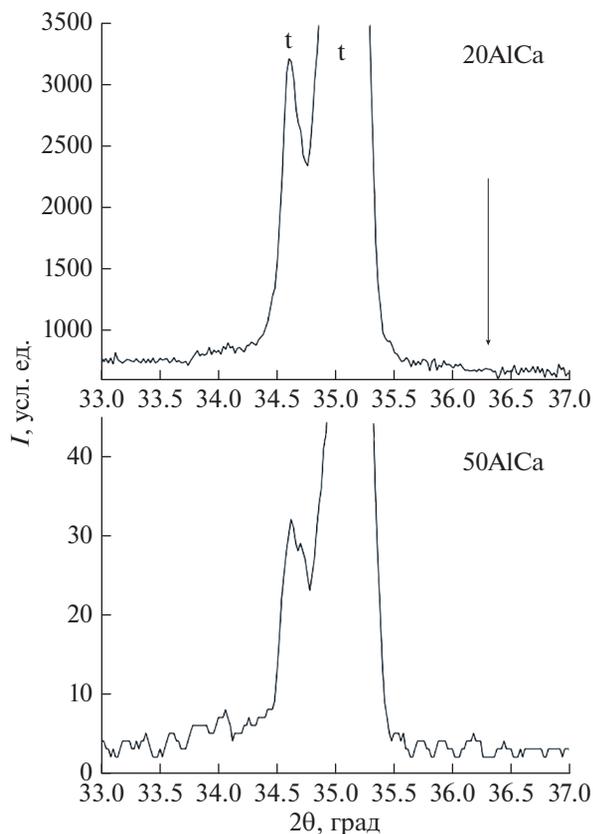


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм образцов в области углов 33°–37° (стрелкой показано расположение пика 100%-ной интенсивности $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$).

ют более низкие значения прочности при изгибе и трещиностойкости по сравнению с композитами базовых составов. Такая тенденция прослеживается и для композитов с матрицей диоксида циркония (20AlCa) и матрицей корунда (50AlCa). Этот факт свидетельствует о том, что в композитах не произошло формирования гексаалюмината кальция.

В работе [27] показано, что введение CaCO_3 от 0.5 до 13 мас. % в состав системы Al_2O_3 –[3Y–TZP] позволило сформировать гексаалюминат кальция, однако не привело к существенному увеличению механических характеристик материалов. Максимальное значение трещиностойкости, полученное при введении 1 мас. % CaCO_3 , составляет 6.3 МПа м^{1/2}.

Таблица 3. Прочностные характеристики композитов

Композит	ρ , %	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	K_{1c} , МПа м ^{1/2}
20Al	99.1	900	10.0
20AlCa	98.5	650	8.7
50Al	99.0	520	9
50AlCa	99.0	420	6.4
Δ	± 0.1	± 50	± 0.5

Ранее нами было показано, что модифицирование катионами щелочноземельных элементов (Mg, Ca и Sr) системы $\text{Zr}[\text{Ce}]\text{O}_2$ – Al_2O_3 позволило сформировать в соответствующих композитах трехзерновую микроструктуру, включающую сложную длиннопризматические зерна, отвечающие сложным гексаалюминатам. Присутствие этих фаз оказывает различное влияние на прочностные характеристики композитов, что обусловлено различиями в структуре полученных гексаалюминатов. Для интерпретации вхождения катионов кальция, стронция и магния в структуру гексаалюминатов было использовано сравнение со структурой известной природной формы минерала хибонита $(\text{CeCa})(\text{MgAlTi})_{12}\text{O}_{19}$: $a = 0.5588$, $c = 2.237$ нм [15, 17, 28].

Учитывая вышесказанное, следует более подробно рассмотреть фазовые преобразования, происходящие в системе Al_2O_3 –[3Yb–TZP]–CaO, и уточнить, в какую структуру встроились катионы кальция.

С помощью рентгеноструктурных исследований установлено образование двух форм ZrO_2 с тетрагональной симметрией: t и t' , которые характеризуются одной и той же пр. гр. $P4_2/nmc$, но отличаются большим или меньшим искажением от идеальной кубической флюоритной ячейки и, соответственно, имеют различную склонность к полиморфным превращениям [29]. Вследствие этого возможно допущение о вхождении катионов кальция в какую-либо из структур диоксида циркония. Для оценки предположения рассмотрим конфигурацию рефлексов в области углов $2\theta = 34^\circ$ – 35° , которые характеризуют степень тетрагональности фазы диоксида циркония.

Представленное на рис. 6 наложение пиков и расчет параметров кристаллических ячеек (табл. 4) подтверждают наше предположение о формировании двух типов твердых растворов. Следует отметить рост содержания фазы твердого раствора, близкого по структуре к кубической форме, при введении катиона кальция, что оказывает негативное влияние на прочностные характеристики композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы высокодисперсные порошки составов 20 и 50 мол. % Al_2O_3 , остальное – тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный катионами иттербия (3%) [3Yb–TZP], и модифицированные 1 мол. % CaO. На их основе получены керамические композиционные материалы с плотностью не ниже 98.5% от теоретического значения, фазовый состав которых представлен корундом и твердым раствором тетрагонального диоксида циркония. Обнаружено, что введение 1 мол. % CaO в изучаемые составы не обеспечивает формирования гексаалюмината кальция и соответственно повышения прочностных параметров композитов.

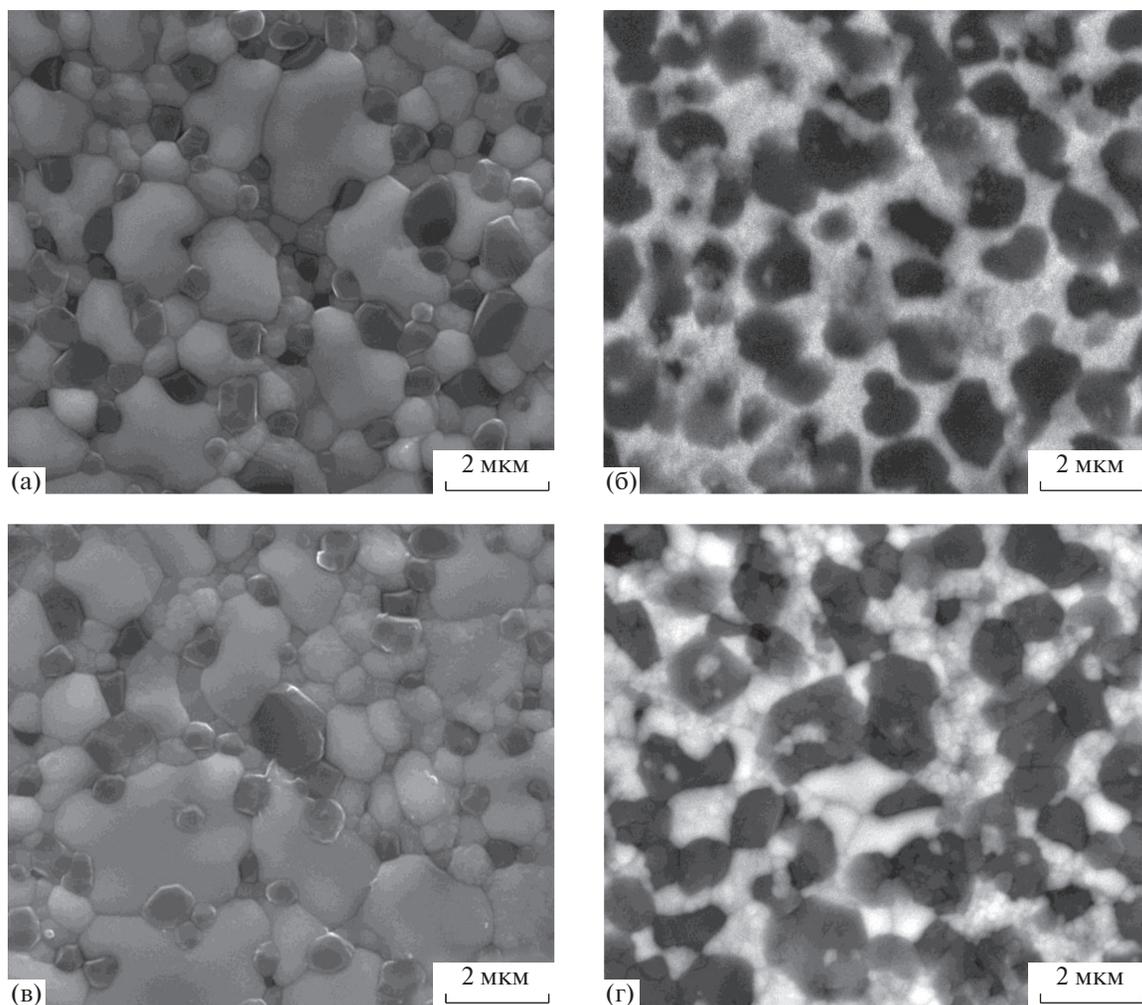


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности композитов 20Al (а), 50Al (б), 20AlCa (в), 50AlCa (г).

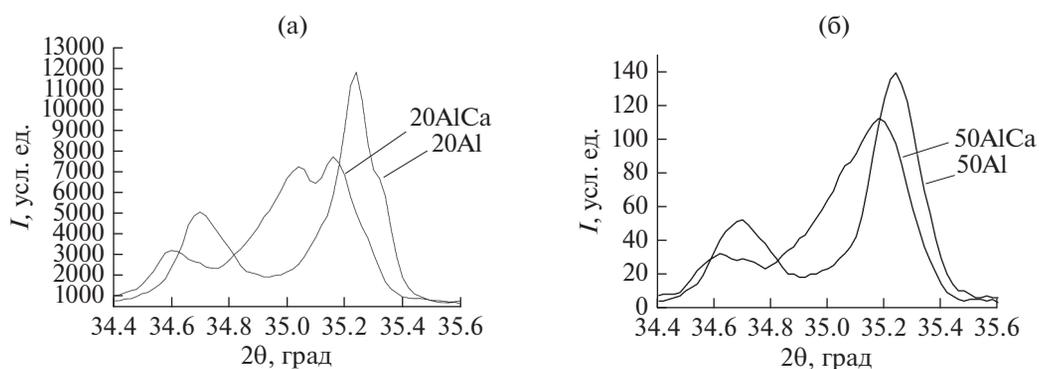


Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм в наложении образцов 20Al и 20AlCa (а), 50Al и 50AlCa (б).

Установлено, что использование катиона иттербия (3%) для стабилизации тетрагонального диоксида циркония приводит к образованию двух форм ZrO_2 с тетрагональной симметрией: t и t' , которые характеризуются одной и той же пр. гр. $R4_2/nmc$, но отличаются бóльшим или меньшим

искажением (c/a_f) от идеальной кубической флюоритной ячейки, соответственно, $c/a_f = 0.015$ – 0.017 и 0.005 – 0.008 .

Показано, что присутствие катионов кальция обуславливает рост содержания фазы твердого раствора ZrO_2 , близкого по структуре к кубиче-

Таблица 4. Расчет параметров кристаллических ячеек ZrO₂

Состав	Содержание фаз, об. %	Параметры ячейки, Å	c/a_f	$V, \text{Å}^3$
ZrO ₂ , 3% Yb ₂ O ₃	$t = 58$	$a = 3.6042, c = 5.1748$	1.015	67.2220
	$t' = 42$	$a = 3.6149, c = 5.1549$	1.008	67.3617
ZrO ₂ , 3% Yb ₂ O ₃ , 1% CaO, 50% Al ₂ O ₃	$t = 41$	$a = 3.6030, c = 5.1838$	1.017	67.2948
	$t' = 59$	$a = 3.6193, c = 5.1441$	1.005	67.3876

ской форме, что определяет более низкие значения прочности при изгибе и трещиностойкости модифицированных композитов в сравнении с композитами базовых составов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по госзаданию № 075-00328-21-00.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. Оксидная керамика: спекание и ползучесть. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 584 с.
2. Vildanova M.F., Nikolskaia A.B., Kozlov S.S. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2019. V. 484. № 2. P. 36. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524846712-715>
3. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. № 9. P. 1901. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>
4. Folomeikin Y.I., Karachevtsev F.N., Stolyarova V.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 934. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070088>
5. Zhang F., Li L.F., Wang E.Z. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 12417. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.081>
6. Zhuravlev V.D., Komolikhov Y.I., Ermakova L.V. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 7. P. 8005. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.204>
7. Malka I.E., Danelska A., Kimmel G. // Mater. Today: Proceedings. 2016. V. 3. № 8. P. 2713. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.06.018>
8. Piconi C., Maccaro G., Muratori F. // Key Eng. Mater. 2005. V. 284–286. P. 979. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.284-286.979>
9. Chevalier J., Taddei P., Gremillard L. et al. // J. Mat. Behavior Biomedical Mat. 2011. V. 4. P. 303. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.10.010>
10. Chevalier J., Liens A., Revero H. et al. // Am. Ceram. Soc. 2019. V. 103. № 3. P. 1482. <https://doi.org/10.1111/jace.16903>
11. Melk L., Roa J.J., Garcia-Marro F. et al. // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 2. P. 2453. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.060>
12. Lyapunova E.A., Grigoriev M.V., Skachkov A.P. et al. // PNRPU Mech. Bull. 2015. № 4. P. 308. <https://doi.org/10.15593/perm.mech/2015.4.18>
13. Kleebe H.-J., Pezzotti G., Ziegler G. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 7. P. 1857. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02009.x>
14. Lee S.J., Chun S.Y., Lee C.H. // J. Mater. Letters. 2004. V. 58. P. 2646. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.03.036>
15. Podzorova L.I., Shvorneva L.I., Il'icheva A.A. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 4. P. 376. <https://doi.org/10.1134/S0020168513030163>
16. Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Pen'kova O.I. et al. // Glass Ceram. 2017. V. 74. № 5–6. P. 204. <https://doi.org/10.1007/s10717-017-9962-8>
17. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Кутузова В.Е. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 2019. № 4/5. С. 8.
18. Naga S.M., Elshaer M., Awaad M. et al. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 232. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.055>
19. Belousova N., Veselov S., Cherkasova N. et al. // Appl. Mech. Mater. 2015. V. 788. P. 246.
20. Черкасова Н.Ю., Батаев А.А., Веселов С.В. и др. // Письма о материалах. 2019. Т. 9. № 2. С. 179. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-179-184>
21. Kern F., Gadow R. // J. Ceram. Sci. Tech. 2011. V. 2. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.4416/JCST2010-00019>
22. <https://www.ceramtec.com/ceramic-materials/mixed-dispersion-ceramics/>
23. Гветадзе Р.Ш., Дьяконенко Е.Е., Лебедево И.Ю. // Стоматология. 2016. Т. 95. № 6. С. 51. <https://doi.org/10.17116/stomat201695651-60>
24. Подзорова Л.И., Титов С.А., Ильичева А.А. и др. // Материаловедение. 2015. № 7. С. 52.
25. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А. и др. // Перспективные материалы. 2017. № 2. С. 27.
26. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. С. 782.
27. Zahirani A., Zhwan S., Mani M. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 4. P. 6211. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.076>
28. Podzorova L.I., Sirovinkin V.P., Il'icheva A.A. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 5. P. 454. <https://doi.org/10.1134/S0020168518050102>
29. Borik M.A., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E. et al. // Phys. Solid St. 2013. V. 55. № 8. P. 1690. <https://doi.org/10.1134/S1063783413080052>