

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК [544.234.2:542.65]:[54-381:661.842.455]

АПАТИТНЫЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ: ЖИДКОФАЗНОЕ  
ФОРМИРОВАНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ТЕРМИНОЛОГИЯ  
И ИДЕНТИФИКАЦИЯ

© 2022 г. И. Е. Глазов<sup>а</sup>, \*, В. К. Крутько<sup>а</sup>, О. Н. Мусская<sup>а</sup>, А. И. Кулак<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, Минск, 220072 Беларусь

\*e-mail: che.glazov@mail.com

Поступила в редакцию 19.07.2021 г.

После доработки 10.09.2021 г.

Принята к публикации 15.09.2021 г.

Синтезированы апатитные фосфаты кальция при pH 9–11, Ca/P = 1.50–1.67 в варьируемых условиях выделения. Разработана комплексная методика идентификации включений аморфного фосфата кальция при осаждении гидроксипатита в неравновесных условиях, включающая методы РФА/ИКС/ДТА. Максимальная стабилизация включений аморфной фазы в структуре гидроксипатита происходит при pH осаждения 9, быстром взаимодействии реагентов, отсутствии стадии созревания осадка под маточным раствором и тщательной дегидратации этанолом с последующим прогревом при 400°C. С формированием аморфных включений связаны несоответствия в описании физико-химических свойств апатитных фосфатов кальция. Предложена схема жидкофазного формирования и термических превращений апатитных фосфатов кальция в условиях различной степени равновесности и образования: однофазного стехиометрического гидроксипатита, бифазных композитов на основе кальцийдефицитных гидроксипатитов, аморфного фосфата кальция.

**Ключевые слова:** аморфный фосфат кальция, апатитный трикальцийфосфат, трикальцийфосфат, кальцийдефицитный апатит, гидроксипатит

DOI: 10.31857/S0044457X22020040

ВВЕДЕНИЕ

Используемые для замещения поврежденной костной ткани синтетические биоматериалы на основе апатитных фосфатов кальция (ФК), таких как гидроксипатит (ГА) и трикальцийфосфат (ТКФ), вызывают большой интерес [1, 2], обусловленный их сродством к минеральной составляющей костной ткани – биогенному апатиту [3]. Биогенные апатиты костной ткани имеют мольное отношение Ca/P = 1.37–1.77 [4] за счет инкорпорации примесных ионов, в отличие от стехиометрического ГА Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> с мольным отношением Ca/P = 1.67 и апатитного ТКФ (apatitic TCP) Ca<sub>9</sub>HPO<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>OH [5] с Ca/P = 1.50. Подобные отклонения от стехиометрии характерны не только для апатитов природного происхождения, но и для синтетических апатитных ФК. По данным теоретических расчетов [6], беспримесный и бездефектный стехиометрический ГА с отношением Ca/P = 1.6(6) имеет моноклинную решетку P2<sub>1</sub>/b. Однако у природных и синтетических апатитов сингония кристаллической решетки относится к гексагональному типу (P6<sub>3</sub>/m) [7] вследствие образования дефектов и/или инкорпорации примесных ионов, что позволяет отнести их к

нестехиометрическим ГА [6]. В отсутствие примесных ионов сингония апатитных ФК сохраняется при отношении 1.33 < Ca/P ≤ 1.67, что соответствует формуле Ca<sub>10-x</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(OH)<sub>2-x</sub>, где 0 ≤ x < 2 [8]. Устойчивость гексагональной сингонии ГА связана с гибкостью кристаллической решетки, способной дополнительно вмещать анионы F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> и катионы от NH<sub>4</sub><sup>+</sup> до La<sup>3+</sup> и As<sup>5+</sup> [3, 6, 9–12]. Именно гибкость решетки и многообразие возможных составов апатитных ФК обуславливают варибельность параметров кристалличности, термической устойчивости, морфологии и растворимости материалов на их основе [6]. Известно, что у апатитного ТКФ отношение постоянных решетки a/c превышает этот показатель у стехиометрического ГА на 0.22% [13]. Подобное искажение решетки является достаточным для увеличения растворимости от стехиометрического ГА с K<sub>ПР</sub> ~ 155 [14] до апатитного ТКФ с K<sub>ПР</sub> ~ 114. Кроме того, термодинамическая устойчивость апатитного ТКФ (ΔH<sup>f</sup> = –12708 кДж/моль) меньше, чем стехиометрического ГА (ΔH<sup>f</sup> = –13477 кДж/моль) [15], что

соответствует повышенной реакционной способности и биоактивности апатитного ТКФ.

Одним из подходов к управлению составом биоматериалов на основе апатитных ФК является варьирование условий их осаждения и выделения [16]. Зависимость состава апатитов от величины рН, ионной силы, температуры, диэлектрической проницаемости маточного раствора и времени созревания [17] определяют физико-химические характеристики аморфного ФК (АФК)  $\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 3.0\text{--}4.5$  [2], который в первую очередь образуется при жидкофазном синтезе ФК. В отсутствие примесных ионов мольное отношение Са/Р для АФК составляет 1.00–1.50 и зависит от величины рН и диэлектрической проницаемости среды осаждения. Метастабильная природа АФК обуславливает его склонность к гидролизу с образованием устойчивых фаз – от дикальцийфосфата дигидрата  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при рН 6 до стехиометрического ГА при рН 11. Апатитные ФК образуются при рН  $\geq 9$  из АФК с отношением Са/Р  $\approx 1.50$  (аморфный ТКФ), структура которого представлена классическими кластерами Познера [17]  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 3.0\text{--}4.5$ .

Нарушение условий получения апатитных ФК способствует отклонению их состава от стехиометрического и образованию сопутствующих фаз, таких как СаО и кристаллический ТКФ  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , что сопровождается изменением свойств материалов на их основе. Низкотемпературные апатиты являются рентгеноаморфными, поэтому фазовый состав и отношение Са/Р апатитных ФК оценивают по их превращениям после  $800^\circ\text{C}$  [7]. Высокая чувствительность фазового состава апатитов к условиям получения, а также их рентгеноаморфная структура обуславливают необходимость разработки единой схемы взаимных превращений АФК и апатитных ФК во избежание разночтений и несоответствий терминологии при их описании.

В настоящей работе исследованы фазовые переходы апатитных ФК в различных условиях жидкофазного синтеза, выделения и термообработки с целью разработки комбинированной идентификации и приведения к единообразию терминологии, встречающейся при их описании: однофазный/стехиометрический ГА, нестехиометрический/кальцийдефицитный ГА, многофазный ФК, аморфный/апатитный/кристаллический ТКФ. Для достижения поставленной цели апатитные ФК синтезировали в условиях индуцированных отклонений (скорость взаимодействия реагентов, время выдерживания осадков под маточным раствором, дегидратация) при сохранении величины рН осаждения 9 либо 11 и отношения Са/Р = 1.50 или 1.67.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ФК осуществляли взаимодействием растворимых солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ :  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) либо  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Carl Roth),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (Carl Roth); величину рН регулировали добавлением раствора аммиака ( $0.907 \text{ г/см}^3$ , ч. д. а., База № 1 химреактивов, РФ).

**Серия 1.** Апатитные ФК получали в соответствии с широко используемыми методиками синтеза ГА [18–20] и ТКФ [21]. Осаждение ГА-1 осуществляли медленным смешиванием реагентов при рН 11 и мольном отношении Са/Р = 1.67, после чего осадок выдерживали под маточным раствором в течение 4 сут. Синтез ТКФ-1 проводили быстрым смешиванием реагентов при рН 9 и мольном отношении Са/Р = 1.50, осадок выдерживали под маточным раствором в течение 30 мин и отделяли на фильтре.

**Серия 2.** Синтез апатитных ФК проводили в условиях отклонения взаимодействия реагентов от вышеприведенных методик (серия 1) без изменения величины рН и отношения Са/Р. Синтез ГА-2 осуществляли быстрым смешиванием реагентов с последующим выдерживанием осадков под маточным раствором в течение 30 мин и фильтрованием. Осаждение ТКФ-2 проводили при медленном смешивании реагентов и выдерживании осадка под маточным раствором в течение 4 сут.

**Серия 3.** Образцы АФК синтезировали согласно известной методике [22] при варьировании величины рН осаждения и отношения Са/Р. Осадки получали быстрым смешиванием реагентов без выдерживания под маточным раствором и быстро отделяли на фильтре. Образцы АФК-1 и АФК-2 осаждали при рН 9 и Са/Р = 1.50, а образец АФК-3 – при рН 11 и Са/Р = 1.67. Осадки апатитных ФК и АФК промывали дистиллированной водой до рН 7.0–7.5, а образцы АФК-1 и АФК-3 дополнительно обезвоживали этанолом для предотвращения гидролиза. Образцы идентифицировали после высушивания при  $60^\circ\text{C}$  до ксерогелей с постоянной массой и последовательной термообработки на воздухе при 400, 600, 700, 800, 1000 и  $1200^\circ\text{C}$  в течение 2–5 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Advance D8 (Bruker, Германия) с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением,  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ . Фазовый состав образцов и размер кристаллитов определяли с использованием программного обеспечения DIFFRAC.EVA. Дифрактограммы ФК сравнивали со стандартами ICDD PDF-2 и литературными данными: АФК [13],  $\alpha$ -ТКФ #01-070-0364 [23],  $\beta$ -ТКФ #01-070-2065 [5], ГА #01-084-1998 [18, 24]. ИК-спектроскопию (ИКС) образцов осуществляли на ИК-Фурье-спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в диапазоне  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  с

**Таблица 1.** Размер кристаллитов основной фазы ФК при различных температурах

Параметр	Температура прогрева, °С						
	60	400	600	700	800	1000	1200
Образец ГА-1							
Размер кристаллитов, нм	13.6	14.4	17.6	25.0	39.6	58.8	75.5
Фазовый состав	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$						
Образец ГА-2							
Размер кристаллитов, нм	12.7	13.2	17.1	22.1	51.3	—	75.7
Фазовый состав	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$				$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\alpha, \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		
Образец ТКФ-1							
Размер кристаллитов, нм	8.5	8.5	8.6	61.0	61.0	62.0	45.0
Фазовый состав	$\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$			$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	

использованием таблеток бромида калия (2 мг образца на 800 мг бромида калия). Положение полос в ИК-спектрах образцов сравнивали с литературными данными: АФК [22],  $\alpha$ -ТКФ [23],  $\beta$ -ТКФ [5, 25], ГА [5, 18, 24], пиррофосфат-ион  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  [5, 26]. Совмещенный термический анализатор STA 409 PC LUXX (Netzsch, Германия) применяли для проведения дифференциального термического анализа (ДТА) образцов на воздухе при скорости нагрева 10 град/мин с использованием для сравнения литературных данных: АФК [13], ГА [5, 24, 27].

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Основные различия между методиками получения образцов ГА-1 [18–20], ТКФ-1 [21] и АФК-1 [22] заключались в варьировании степени равновесности условий получения, которая увеличивалась при снижении скорости взаимодействия реагентов и увеличении времени выдерживания осадков под маточным раствором и наоборот. Синтез ГА-1 осуществляли в относительно равновесных условиях медленного взаимодействия реагентов (скорость введения  $\text{HPO}_4^{2-} \sim 10^{-5}$  моль/с) и длительного созревания осадка (в течение 4 сут), что позволило получить стехиометрический ГА – наиболее термодинамически устойчивый апатитный ФК [15]. Образец ТКФ-1 осаждали в неравновесных условиях быстрого взаимодействия  $\text{HPO}_4^{2-}$  (~0.1 моль/с) и выдерживали под маточным раствором в течение 30 мин, что способствовало образованию метастабильных фаз ФК.

По данным РФА (рис. 1а), основной фазой ГА-1 вплоть до 700°С является рентгеноаморфный апатит с размером кристаллитов 13.6–25.0 нм

(табл. 1), который на дифрактограммах представлен широкими рефлексами при  $2\theta = 25.8^\circ, 31.8^\circ, 32.8^\circ, 34.0^\circ, 39.8^\circ$ . Подобное уширение рефлексов обусловлено нарушением дальнего порядка [28] в структуре низкотемпературных апатитов, для описания которых подходит термин “аморфизированный”, в отличие от “аморфных” соединений, которые на дифрактограммах представлены рентгеноаморфным гало вследствие полного отсутствия в структуре дальнего порядка. Дальнейшее нагревание до 1200°С сопровождается уменьшением ширины рефлексов ГА-1, что указывает на повышение кристалличности (табл. 1) гексагонального ГА в соответствии со схемой превращений (рис. 2, I).

Дифрактограммы ксерогеля ТКФ-1 после 60–600°С (рис. 1б) представлены уширенными рефлексами при  $2\theta = 25.9^\circ, 32.0^\circ, 34.0^\circ, 39.7^\circ$  аморфизированного апатита с расчетным размером кристаллитов ~8.5 нм, который не кристаллизуется до 600°С (табл. 1). Причем апатит в составе ТКФ-1 характеризуется повышенной аморфизацией, т.е. пониженной кристалличностью в сравнении с однофазным ГА (рис. 1а), что может быть связано с присутствием аморфной фазы АФК (рис. 2, III), которая образуется в неравновесных условиях получения ТКФ-1 и является причиной устойчивости образца к термической кристаллизации. Смесь апатита и АФК в составе ТКФ-1 после 700–1000°С превращается в кристаллический  $\beta$ -ТКФ, а после 1200°С – в  $\alpha$ -ТКФ (табл. 1).

Термообработка при 800–1200°С апатита с Са/Р = 1.50 является распространенным способом получения индивидуальных  $\alpha$ - и  $\beta$ -ТКФ, которые не могут быть получены жидкофазным осаждением напрямую (рис. 2, III). Термические

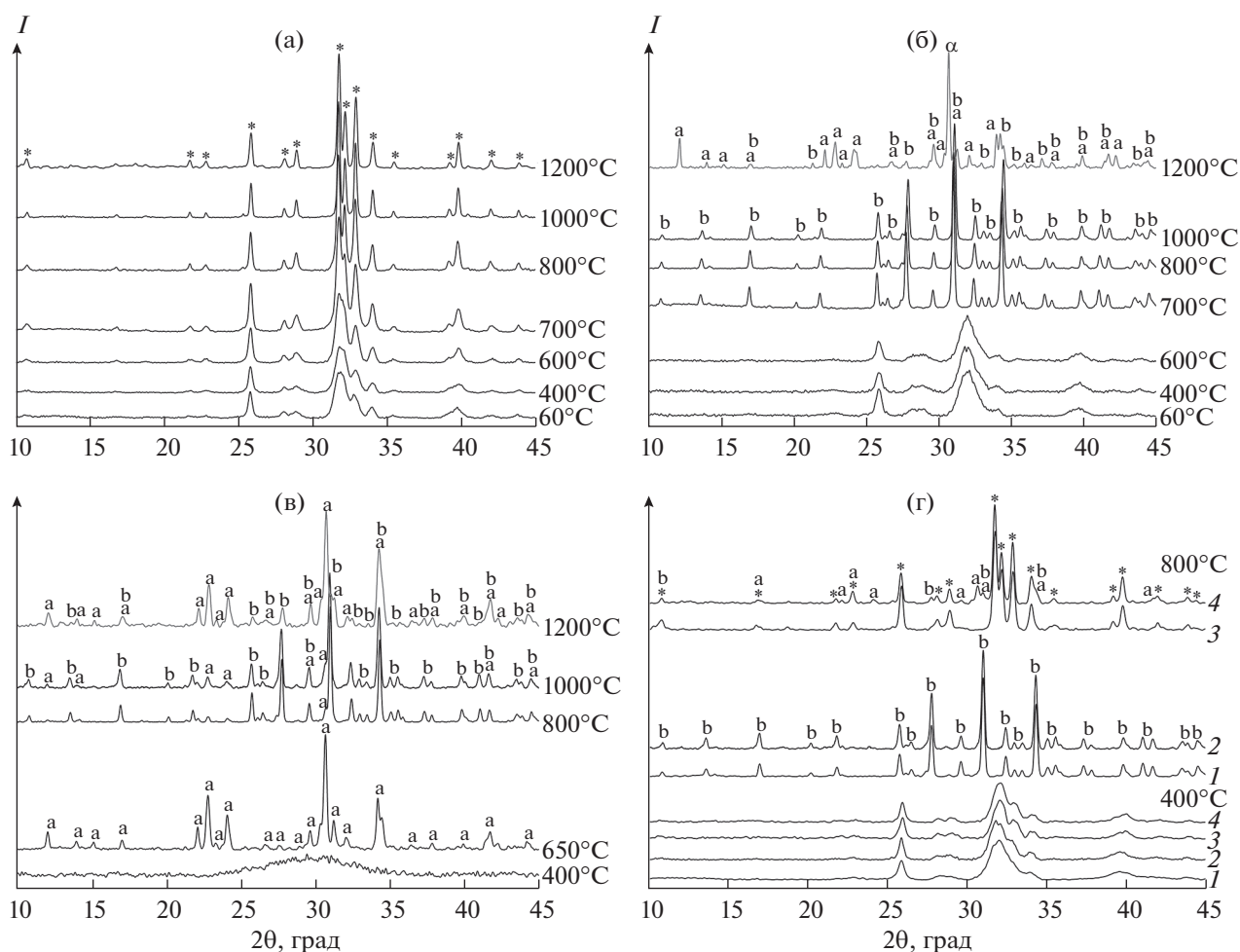
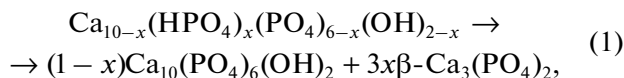


Рис. 1. Дифрактограммы ГА-1 (а), ТКФ-1 (б), АФК-1 (в) и АФК-2 (г, 1), АФК-3 (г, 2), ТКФ-2 (г, 3), ГА-2 (г, 4) после прогрева при различных температурах. \* – ГА, а – α-ТКФ, б – β-ТКФ.

превращения апатитных ФК при 800°C описывают [5, 7] уравнением реакции (1):



где  $0 \leq x \leq 1$  характеризует нестехиометричность апатита (для ГА-1  $x = 0$ , для ТКФ-1  $x = 1$ ). Соответственно, образец ГА-1 после высушивания представлен ГА с  $\text{Ca}/\text{P} \approx 1.67$ , который относят к “стехиометрическому” [18, 24] и характерным признаком которого является устойчивость к термическому превращению до 1300°C [2]. В случае ТКФ-1 образование β-ТКФ после 800°C соответствует превращению апатитного ТКФ, который также считают стехиометрическим [29]. Апатитный ТКФ с  $x = 1$  и нестехиометрические ГА с  $0 < x < 1$  характеризуются присутствием в их структуре катионных вакансий, поэтому их называют кальцийдефицитными апатитами (кд-ГА) [2, 8], что является достаточно удобным термином для обозначения различий между термодинамически

устойчивым стехиометрическим ГА с  $\text{Ca}/\text{P} \approx 1.67$  и апатитными ФК с  $\text{Ca}/\text{P} < 1.67$ . Соответственно, параметр  $x$  представляет собой степень кальцийдефицитности ГА. В рамках данной работы термин “кальцийдефицитный” является более широким, чем “нестехиометрический”, хотя наличие катионных вакансий характерно не для всех нестехиометрических ГА, как в случае фтор- и хлорзамещенных ГА [3, 4].

Наименее устойчивой метастабильной фазой ФК является АФК, который получают в очень неравновесных условиях, задаваемых быстрым введением  $\text{HPO}_4^{2-}$  (~0.1 моль/с), дегидратацией этанолом и прогревом при 60–400°C для максимального подавления гидролиза. Аморфная фаза в составе АФК-1 при pH 9 не превращается в апатит в течение 30 мин и на дифрактограммах после 400°C (рис. 1в) характеризуется широким рентгеноаморфным гало при  $2\theta = 25^\circ\text{--}35^\circ$ . Положение гало АФК обуславливает возможность его перекрывания с наиболее интенсивными апатитными

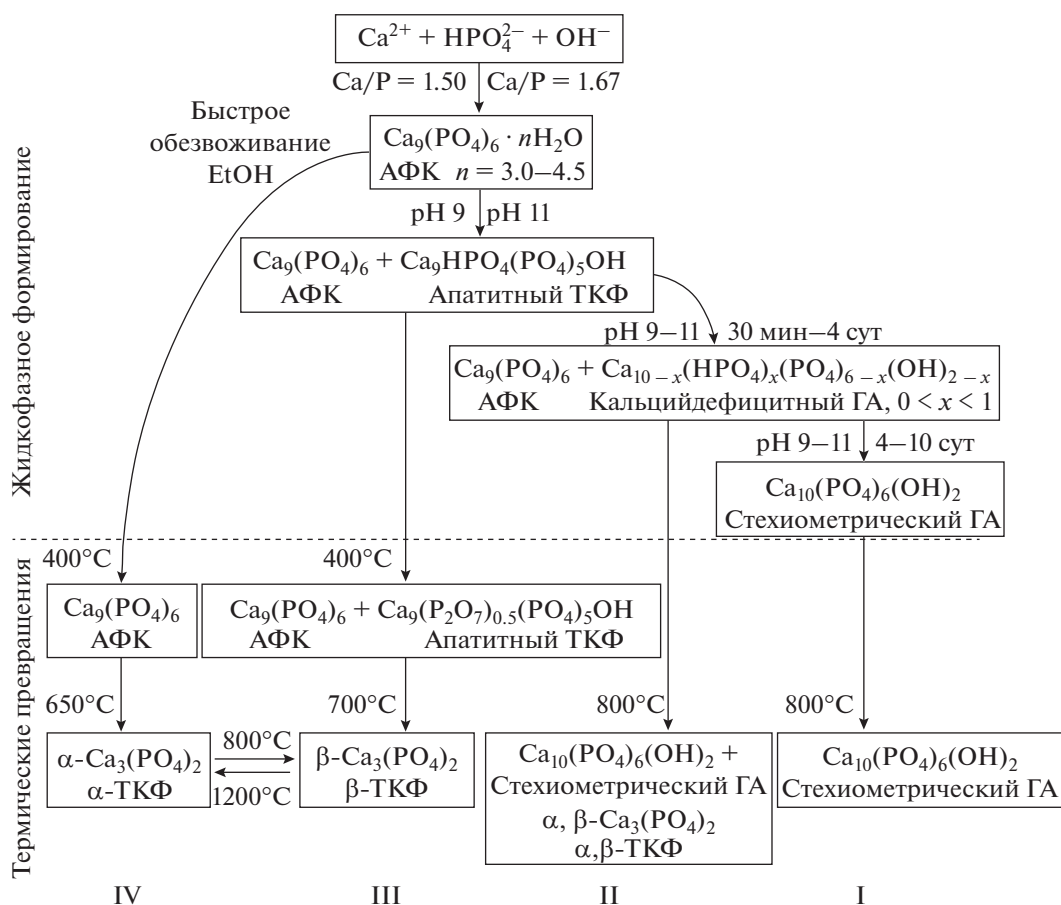


Рис. 2. Схема жидкофазных и твердофазных переходов ФК с  $\text{Ca/P} = 1.50-1.67$  при  $\text{pH}$  осаждения 9–11.

рефлексами (рис. 1а, 1б), что подтверждает предположение об аморфизации апатита в составе ТКФ-1 (рис. 1б) за счет присутствия включений АФК. После  $650^\circ\text{C}$  АФК кристаллизуется в  $\alpha$ -ТКФ ( $\Delta H^\circ = -4113$  кДж/моль [30]), который является термодинамически менее устойчивым по сравнению с  $\beta$ -ТКФ ( $\Delta H^\circ = -4121$  кДж/моль), что подчиняется правилу ступеней Оствальда: продуктом фазового перехода является состояние с энергией, максимально близкой к исходной, а не наиболее устойчивое состояние [17, 23]. После  $800-1000^\circ\text{C}$   $\alpha$ -ТКФ превращается в  $\beta$ -ТКФ, который после  $1200^\circ\text{C}$  снова переходит в  $\alpha$ -модификацию (рис. 2, IV).

Полученные физико-химические характеристики образцов ГА-1, ТКФ-1, АФК-1 использовали в качестве стандартов сравнения при идентификации образцов АФК-2, АФК-3, ГА-2, ТКФ-2, осаждаемых в условиях отклонения от известных методик. Отклонения условий получения образцов АФК-2 и АФК-3 от АФК-1 ( $\text{pH} = 9$ ,  $\text{Ca/P} = 1.50$ ) создавали отсутствием обработки этанолом для АФК-2 ( $\text{pH} = 9$ ,  $\text{Ca/P} = 1.50$ ) либо увеличением  $\text{pH}$  осаждения до 11 и отношения  $\text{Ca/P}$  до 1.67 для

АФК-3, что сопровождалось частичным превращением аморфной фазы в аморфизированный апатит (рис. 1г,  $400^\circ\text{C}$ , кривые 1, 2). Образование апатита в составе АФК-2 при  $\text{pH} = 9$  подтверждает необходимость дегидратации АФК этанолом. В случае АФК-3 при  $\text{pH} = 11$  аморфная фаза частично превращается в апатит до обработки этанолом, что указывает на повышенную скорость данного превращения при  $\text{pH} = 11$  по сравнению с  $\text{pH} = 9$ . Предполагается, что дегидратация этанолом способствует увеличению содержания включений аморфной фазы в образце АФК-3. В таком случае его повышенная кристалличность (рис. 1г,  $400^\circ\text{C}$ , кривая 2) в сравнении с АФК-2 (рис. 1г,  $400^\circ\text{C}$ , кривая 1) может быть связана с большим размером кристаллитов АФК-3, осаждаемого при  $\text{pH} = 11$ ,  $\text{Ca/P} = 1.67$ . Образцы АФК-2 и АФК-3 после  $800^\circ\text{C}$  представлены однофазным  $\beta$ -ТКФ (рис. 1г,  $800^\circ\text{C}$ , кривые 1, 2), что соответствует превращению апатитного ТКФ согласно уравнению реакции (1).

Образец ТКФ-2 осаждали при  $\text{pH} = 9$ ,  $\text{Ca/P} = 1.50$  в условиях медленного взаимодействия реагентов и длительного созревания, что способствовало образованию однофазного аморфизиро-

ванного апатита (рис. 1г, 400°C, кривая 3). После 800°C образец ТКФ-2 представлен однофазным ГА (рис. 1г, 800°C, кривая 3), что указывает на неустойчивость апатитного ТКФ при его длительном выдерживании под маточным раствором (рис. 2, I). Превращение апатитного ТКФ в стехиометрический ГА происходит путем растворения-осаждения [6] с выделением ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$ , причем движущей силой превращения является увеличение термодинамической устойчивости апатита при росте его отношения Са/Р.

Синтез ГА-2 проводили быстрым взаимодействием реагентов при рН 11, Са/Р = 1.67 и выдерживанием под маточным раствором в течение 30 мин. Полученный апатит (рис. 1г, 400°C, кривая 4) при нагревании меньше склонен к кристаллизации, чем однофазный ГА (табл. 1), за счет присутствия включений АФК. Прогрев при 800°C способствовал превращению апатита в составе ГА-2 в смесь 75 мас. % ГА, 18 мас. %  $\alpha$ -ТКФ и 7 мас. %  $\beta$ -ТКФ (рис. 1г, 800°C, кривая 4). Согласно уравнению реакции (1), такая смесь ГА и  $\beta$ -ТКФ формируется при разложении кд-ГА с  $x \approx 0.1$ , что указывает на неполноту созревания апатита в условиях получения ГА-2 (рис. 2, II). Образование  $\alpha$ -ТКФ в составе ГА после 800°C наблюдалось ранее при синтезе ГА жидкофазным способом [31–33] и было связано с кристаллизацией ~19 мас. % включений АФК, стабилизированных в матрице основной фазы кд-ГА. Соответственно, образец ГА-2 после 400°C представлен бифазным композитом кд-ГА/АФК с Са/Р  $\approx 1.62$ , который после 800°C превращается в многофазный композит ГА/ $\alpha$ ,  $\beta$ -ТКФ. В отличие от ГА-2, дополнительная фаза  $\alpha$ -ТКФ не образуется после прогрева при 800°C бифазных композитов (апатитный ТКФ)/АФК в составе ТКФ-1 (рис. 1б) и АФК-2, АФК-3 (рис. 1г, 800°C, кривые 1, 2). Данный факт может свидетельствовать о дестабилизирующем влиянии основной фазы  $\beta$ -ТКФ на аллотропное превращение  $\alpha$ -ТКФ, в отличие от стабилизирующего влияния фазы ГА в составе ГА-2.

По данным РФА образцов АФК-3, ГА-2, ГА-1 (рН 11, Са/Р = 1.67), увеличение степени равновесности условий получения ГА способствует увеличению отношения Са/Р конечного продукта от 1.50 до 1.67 (рис. 2, I).

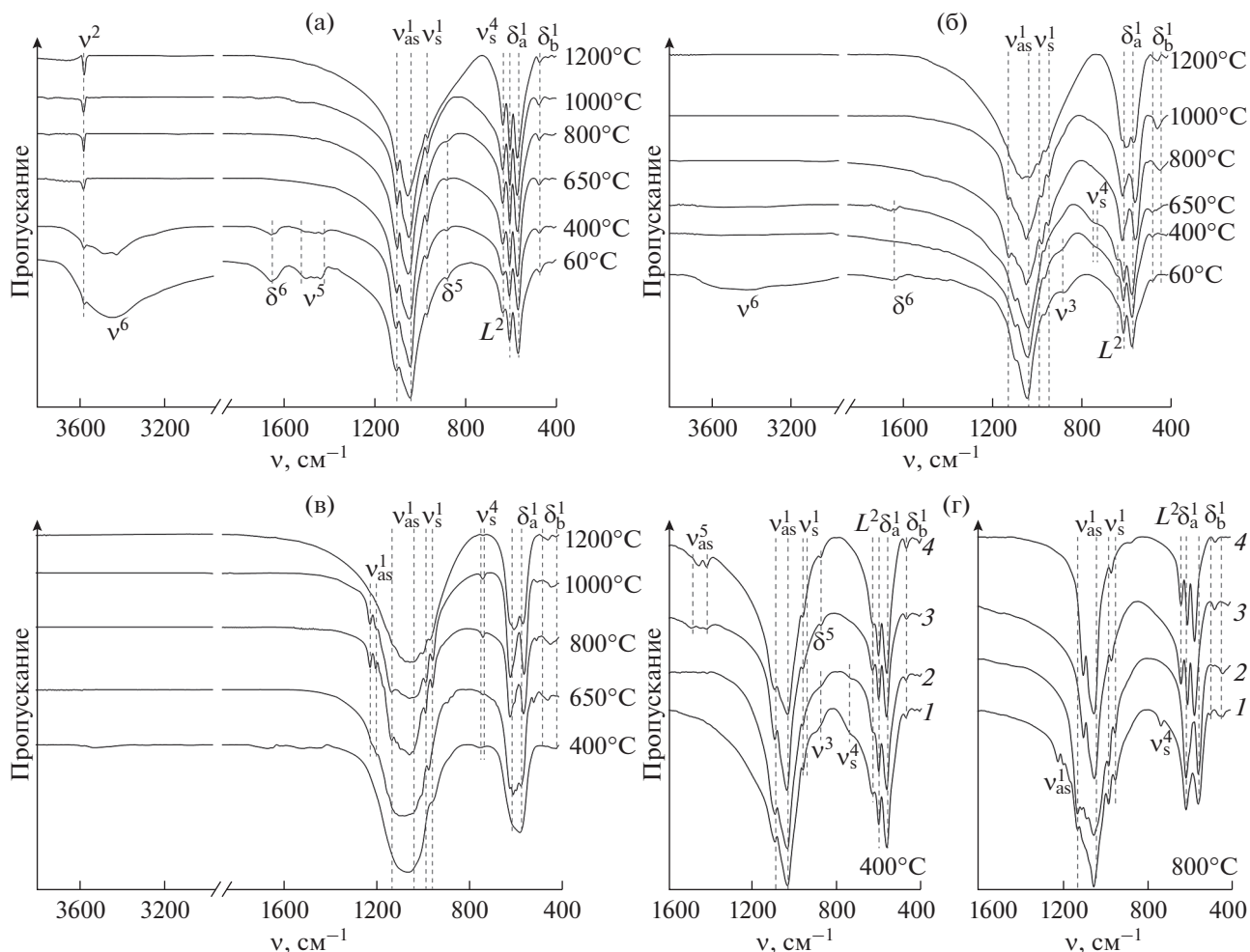
Метод РФА позволяет идентифицировать системы кд-ГА/АФК, характерным признаком которых является уширение апатитных рефлексов по сравнению с однофазным стехиометрическим ГА, а также образование сопутствующей фазы  $\alpha$ -ТКФ в апатитах с рН осаждения 11 после 800–1200°C. Уширение рефлексов является ненадежным признаком присутствия аморфных включений, а образование фазы  $\alpha$ -ТКФ не наблюдалось в апатитах с рН осаждения 9, что указывает на не-

обходимость привлечения дополнительных методов анализа включений АФК в структуре апатитных ФК.

Метод ИКС позволяет выявлять функционально-групповые особенности апатитов и идентифицировать включения АФК в составе апатитных ФК. Символьные обозначения колебаний различных функциональных групп для удобства отмечали порядковыми индексами:  $^1\text{O}-\text{P}-\text{O}$ ,  $^2\text{O}-\text{H}$  апатита,  $^3\text{P}-\text{O}(\text{H})$ ,  $^4\text{P}-\text{O}-\text{P}$ ,  $^5\text{O}-\text{C}-\text{O}$ ,  $^6\text{H}-\text{O}-\text{H}$ . ИК-спектры всех типов образцов (рис. 3) содержат полосы валентных асимметричных  $\nu_{as}^1$ , симметричных  $\nu_s^1$ , деформационных  $\delta_a^1$  и  $\delta_b^1$  колебаний  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  иона  $\text{PO}_4^{3-}$ , а также полосы валентных  $\nu^6$  (3200–3600  $\text{cm}^{-1}$ ) и деформационных  $\delta^6$  (1660  $\text{cm}^{-1}$ ) колебаний  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  адсорбированной и структурной воды, удаление которой происходит после 400°C.

Стехиометрический ГА на ИК-спектрах ГА-1 (рис. 3а) представлен характеристическими полосами апатита  $\nu_{as}^1$  (1090, 1040  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_s^1$  (956  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\delta_a^1$  (603, 566  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\delta_b^1$  (472  $\text{cm}^{-1}$ ), валентных  $\nu^2$  (3570  $\text{cm}^{-1}$ ) и либрационных  $L^2$  (633  $\text{cm}^{-1}$ ) колебаний  $\text{O}-\text{H}$ . Повышение температуры прогрева способствует кристаллизации апатита и уменьшению ширины полос колебаний  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{H}$  [34]. Полосы валентных асимметричных  $\nu_{as}^5$  (1485, 1448, 1417  $\text{cm}^{-1}$ ) и деформационных  $\delta^5$  (876  $\text{cm}^{-1}$ ) колебаний  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  свидетельствуют о внедрении в структуру апатита ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , источником которых является  $\text{CO}_2$ , растворенный в сильнощелочной среде при получении ГА-1. Карбонатное замещение в структуре ГА-1 относится к Б-типу [35] и сопровождается образованием катионных вакансий, что указывает на кальцийдефицитность ГА-1 по внедренным ионам  $\text{CO}_3^{2-}$  и подтверждает условный характер стехиометричности полученного ГА. Удаление ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  из структуры апатита наблюдается после 650°C.

Образец ТКФ-1 при 60–650°C на ИК-спектрах (рис. 3б) представлен апатитными полосами  $\nu_{as}^1$  (1092, 1036  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_s^1$  (961  $\text{cm}^{-1}$ ),  $L^2$  (633  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\delta^2$  (603, 565  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\delta_b^1$  (472  $\text{cm}^{-1}$ ) и плечом  $\nu^3$  при 876  $\text{cm}^{-1}$  валентного колебания  $\text{P}-\text{O}(\text{H})$  иона  $\text{HPO}_4^{2-}$ , которые являются уширенными за счет присутствия включений АФК. Присутствие плеча  $\nu^3$  колебаний  $\text{P}-\text{O}(\text{H})$  позволяет определить наличие отклонения отношения Са/Р апатитов от стехиометрического без термообработки образцов, что является одним из преимуществ метода ИКС по сравнению с РФА в идентификации апатитных ФК. После 400–650°C происходит



**Рис. 3.** ИК-спектры ГА-1 (а), ТКФ-1 (б), АКФ-1 (в) и АКФ-2 (г, 1), АКФ-3 (г, 2), ТКФ-2 (г, 3), ГА-2 (г, 4) после прогрева при различных температурах. О–Р–О ( $\nu_{as}^1, \nu_s^1, \delta_a^1, \delta_b^1$ ), О–Н<sup>ГА</sup> ( $\nu^2, L^2$ ), Р–О(Н) ( $\nu^3$ ), Р–О–Р ( $\nu_s^4$ ), О–С–О ( $\nu_{as}^5, \delta^5$ ), Н–О–Н ( $\nu^6, \delta^6$ ).

термолиз ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$ , на что указывает появление плеча при  $723 \text{ см}^{-1}$  валентных симметричных колебаний Р–О–Р ( $\nu_s^4$ ) иона  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  (рис. 2, III). Апатитный ТКФ после  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  полностью превращается в  $\beta$ -ТКФ, о чем свидетельствует отсутствие на ИК-спектрах полос колебаний О–Н, Р–О(Н), Р–О–Р (рис. 3б). После  $1200^\circ\text{C}$  полосы  $\beta$ -ТКФ  $\nu_{as}^1$  ( $1120, 1080, 1044 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_s^1$  ( $973, 943 \text{ см}^{-1}$ ),  $\delta_a^1$  ( $607, 552 \text{ см}^{-1}$ ),  $\delta_b^1$  ( $496, 432, 414 \text{ см}^{-1}$ ) сменяются полосами  $\alpha$ -ТКФ  $\nu_{as}^1$  ( $1084, 1064, 990 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_s^1$  ( $960 \text{ см}^{-1}$ ),  $\delta_a^1$  ( $611, 597, 584, 563 \text{ см}^{-1}$ ),  $\delta_b^1$  ( $447, 409 \text{ см}^{-1}$ ). По данным ИКС, термические превращения ТКФ в диапазоне  $60\text{--}1200^\circ\text{C}$  протекают в несколько стадий согласно схеме (рис. 2, III).

На ИК-спектрах АКФ-1 после  $400^\circ\text{C}$  (рис. 3в) наблюдаются характеристические полосы АКФ:

$\nu_{as}^1$  ( $1049 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_s^1$  ( $937 \text{ см}^{-1}$ ),  $\delta_a^1$  ( $570 \text{ см}^{-1}$ ),  $\delta_b^1$  ( $410 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний О–Р–О. Плечо  $\nu_s^4$  ( $736 \text{ см}^{-1}$ ) иона  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  указывает на внедрение ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  в структуру АКФ-1, что связано с неполным взаимодействием реагентов в неравновесных условиях получения. После  $650$  и  $1200^\circ\text{C}$  на ИК-спектрах АКФ-1 идентифицируются полосы  $\alpha$ -ТКФ, а после  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  – полосы  $\beta$ -ТКФ. Дополнительно на ИК-спектрах АКФ-1 после  $650\text{--}1000^\circ\text{C}$  присутствуют полосы  $\nu_{as}^1$  ( $1207, 1186, 1142 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu_s^4$  ( $726 \text{ см}^{-1}$ ) иона  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  в составе  $\beta$ -ТКФ, которые практически не наблюдаются у  $\alpha$ -ТКФ.

Образцы АКФ-2 и АКФ-3 после  $400^\circ\text{C}$  (рис. 3г, кривые 1, 2) представлены уширенными полосами апатитного ТКФ, а после  $800^\circ\text{C}$  – полосами  $\beta$ -ТКФ. В случае АКФ-2 на ИК-спектрах после  $800^\circ\text{C}$  (рис. 3г, кривая 1) присутствуют полосы

ионов  $P_2O_7^{4-}$ , что указывает на стабилизацию дополнительных ионов  $HPO_4^{2-}$  в образце до прогрева за счет неполного взаимодействия реагентов при pH 9. Отсутствие указанных полос на ИК-спектрах АФК-3 с pH осаждения 11 связано с тем, что основной ионной формой фосфорной кислоты при pH 11 является ион  $PO_4^{3-}$ , а при pH 9 – ион  $HPO_4^{2-}$  [36].

Составы ТКФ-2 и ГА-2 (рис. 3г, кривые 3, 4) после  $400^\circ\text{C}$  соответствуют карбонатзамещенному ГА с Б-типом замещения, ионы  $CO_3^{2-}$  из структуры которого удаляются после  $800^\circ\text{C}$ . Уширение апатитных полос на ИК-спектрах АФК-2, АФК-3, ГА-2 в сравнении с однофазным ГА (рис. 3а) обусловлено присутствием включений АФК. Отсутствие полос иона  $P_2O_7^{4-}$  на ИК-спектрах АФК-3, ГА-2 (рис. 3г, кривые 2, 4) и ТКФ-1 (рис. 3б) после  $800^\circ\text{C}$  указывает на отсутствие дополнительных ионов  $HPO_4^{2-}$  до прогрева. Без ионов  $HPO_4^{2-}$  состав включений АФК эквивалентен аморфному ТКФ с  $Ca/P = 1.50$  (рис. 2, III).

Данные ИКС позволяют регистрировать присутствие включений АФК по уширению апатитных полос до прогрева, особенно полосы  $L^2$  колебаний O–H. Комбинированный анализ методами РФА и ИКС с использованием однофазного стехиометрического ГА в качестве образца сравнения можно считать достаточным для идентификации систем ГА/АФК, но существует потребность в надежном параметре, свидетельствующем о присутствии фазы АФК.

Поэтому образцы апатитов дополнительно исследовали методом ДТА, который позволяет регистрировать присутствие АФК в составе многокомпонентных смесей [13]. Кривые ДТА образцов ФК (рис. 4) группировали по условиям выделения: 1) ГА-1 и ТКФ-2 (рис. 4, кривые 1, 2) получали в равновесных условиях образования однофазного стехиометрического ГА; 2) ТКФ-1 и ГА-2 (рис. 4, кривые 3, 4) синтезировали в неравновесных условиях получения бифазных смесей кд-ГА/АФК; 3) АФК-3, АФК-2 и АФК-1 (рис. 4, кривые 5–7) осаждали в очень неравновесных условиях с дополнительной дегидратацией, которые обуславливали образование АФК либо смеси апатитный ТКФ/АФК.

Кривые ДТА стехиометрических однофазных апатитов первой группы (рис. 4, кривые 1, 2) характеризуются присутствием эндотермического пика дегидратации при  $92\text{--}95^\circ\text{C}$  и широкого экзотермического эффекта при  $400\text{--}420^\circ\text{C}$  структурной релаксации [28, 37], обусловленной уменьшением концентрации дефектов в структуре аморфизированных материалов при повышении температуры. Дальнейший нагрев ГА до

$1000^\circ\text{C}$  сопровождается его кристаллизацией без выраженных термических эффектов, что указывает на термическую устойчивость ГА-1 и ТКФ-2.

На кривых ДТА композитов кд-ГА/АФК в составе образцов второй группы (рис. 4, кривые 3, 4) пик дегидратации сдвинут до  $100^\circ\text{C}$  в сравнении с однофазными ГА (рис. 4, кривые 1, 2), это может быть связано с уплотнением апатитов второй группы в процессе фильтрования, что затрудняет удаление воды. При  $400$  и  $420^\circ\text{C}$  наблюдаются эффекты структурной релаксации, которые у апатитов второй группы (рис. 4, кривые 3, 4) обладают повышенной интенсивностью по сравнению с апатитами первой группы (рис. 4, кривые 1, 2) за счет неравновесных условий выделения, способствующих образованию большего количества структурных дефектов. Экзоэффекты у образцов второй группы при  $655$  и  $696^\circ\text{C}$  свидетельствуют о кристаллизации включений АФК, причем на ДТА-кривой ТКФ-1 данный эффект характеризуется повышенной интенсивностью из-за повышенной стабильности АФК в условиях осаждения ТКФ-1 (pH 9,  $Ca/P = 1.50$ ) по сравнению с ГА-2 (pH 11,  $Ca/P = 1.67$ ). Последующие эндоэффекты при  $791$  и  $827^\circ\text{C}$  обуславливают преимущественно твердофазное превращение кд-ГА по уравнению реакции (1).

Кривые ДТА образцов третьей группы (рис. 4, кривые 5–7) характеризуются эндоэффектом дегидратации, сдвинутым до  $82\text{--}90^\circ\text{C}$ , что обусловлено предварительной дегидратацией. Экзоэффекты при  $433$ ,  $450$  и  $410^\circ\text{C}$  свидетельствуют о структурной релаксации, а последующие широкие экзоэффекты при  $713$ ,  $720$  и  $860^\circ\text{C}$  – о преимущественной кристаллизации АФК. Экзоэффекты фазовых превращений на кривых ДТА третьей группы более интенсивные, а их максимумы сдвинуты в высокотемпературную область по сравнению с бифазными образцами второй группы (рис. 4, кривые 3, 4); это связано с повышенной стабилизацией АФК в матрице ГА в очень неравновесных условиях выделения с дополнительным обезвоживанием. Образец АФК-3 (рис. 4, кривая 5) характеризуется большим содержанием включений аморфной фазы в сравнении с АФК-2 (рис. 4, кривая 6) за счет дополнительной дегидратации этанолом.

Соответственно, присутствие на кривых ДТА экзотермических эффектов при  $655\text{--}720^\circ\text{C}$  позволяет надежно регистрировать включения АФК в составе апатитных ФК, полученных в неравновесных условиях. Причем увеличение количества аморфной фазы сопровождается увеличением интенсивности характеристического экзоэффекта и сдвигом его максимума в высокотемпературную область, что позволяет сравнивать количество фазы АФК в различных апатитах.



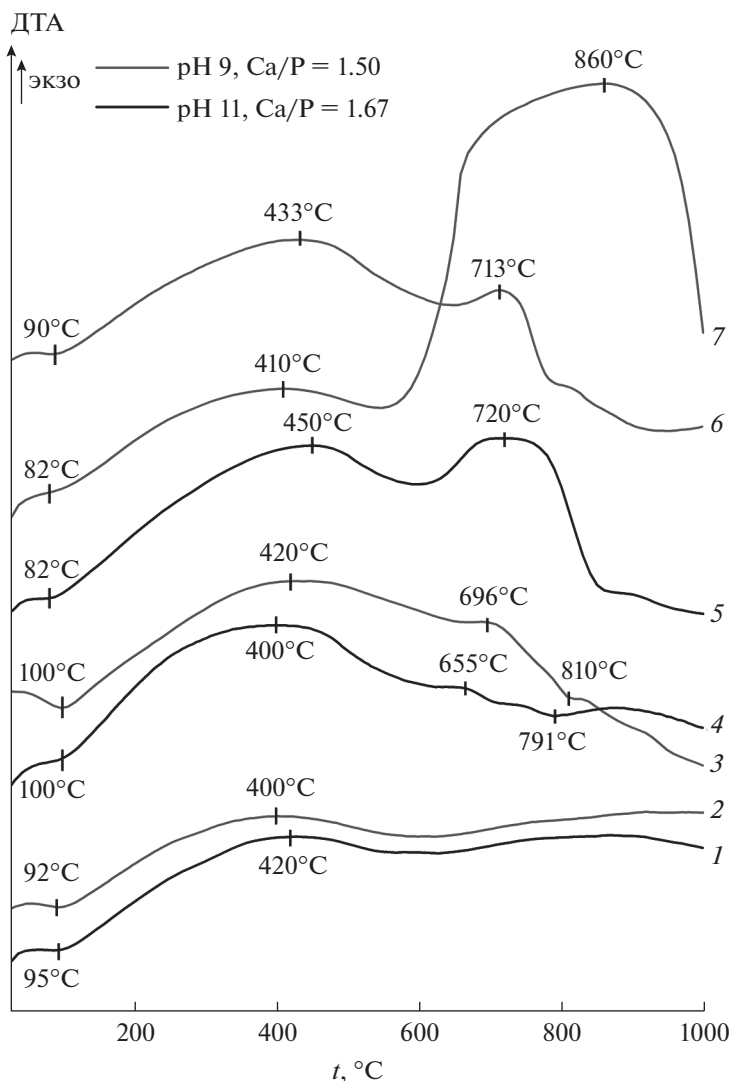


Рис. 4. Кривые ДТА образцов: 1 – ГА-1; 2 – ТКФ-2; 3 – ТКФ-1; 4 – ГА-2; 5 – АФК-3; 6 – АФК-2; 7 – АФК-1.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы апатитные ФК при pH 9–11, отношении Ca/P = 1.50–1.67, скорости взаимодействия  $\text{HPO}_4^{2-}$   $10^{-5}$ –0.1 моль/с и выдерживании осадков под маточным раствором до 4 сут. Синтез в относительно равновесных условиях медленного взаимодействия реагентов  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\sim 10^{-5}$  моль/с) и созревания осадков в течение 4 сут способствовал образованию однофазного стехиометрического ГА с Ca/P  $\approx$  1.67. В более неравновесных условиях получения комбинированный анализ методами РФА/ИКС/ДТА позволил установить факт формирования бифазных композитов на основе кд-ГА с Ca/P < 1.67 и АФК, которые после 800°C превращались в однофазный  $\beta$ -ТКФ либо смесь ГА/ $\alpha$ ,  $\beta$ -ТКФ. Формирование апатитного ТКФ с максимальным содержанием АФК наблюдалось

при быстром введении  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\sim 0.1$  моль/с), отсутствии стадии созревания осадка под маточным раствором и дополнительной дегидратации этанолом с последующим прогревом при 400°C. В данных условиях уменьшение pH осаждения до 9 способствовало образованию однофазного АФК, содержащего ионы  $\text{HPO}_4^{2-}$ . На основании зависимости фазового и функционально-группового состава апатитных ФК от условий их осаждения, выделения и термообработки разработана единая схема их превращений при pH 9–11, Ca/P = 1.50–1.67.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ “Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия” по заданию 2.1.04,

НИР 7 на 2021–2025 гг. и гранта НАН Беларуси № 2021-27-173 на 2021 г.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Safronova T.V.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 5. P. 443. [*Сафронова Т.В.* // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 5. С. 467.]  
<https://doi.org/10.1134/S002016852105006X>
2. *Dorozhkin S.V.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 6. P. 6529. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.062>
3. *Sakae T., Nakada H., LeGeros J.P.* // J. Hard. Tis Biol. 2015. V. 24. № 2. P. 111. <https://doi.org/10.2485/jhtb.24.111>
4. *Данильченко С.Н.* // Вісник СумДУ. 2007. № 2. С. 33.
5. *Destainville A., Champion E., Bernache-Assollant D. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 80. № 1. P. 269. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00466-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00466-2)
6. *Uskoković V.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 46. P. 36614. <https://doi.org/10.1039/C4RA17180B>
7. *Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 1191. <https://doi.org/10.1134/S0022476619080018>
8. *Ishikawa K., Ducheyne P., Radin S.* // J. Mater. Sci. Mater. Med. 1993. V. 4. № 2. P. 165. <https://doi.org/10.1007/BF00120386>
9. *Vignoles M., Bonel G., Young R.A.* // Calcified Tis. Int. 1983. V. 40. № 2. P. 64. <https://doi.org/10.1007/BF02555707>
10. *Krut'ko V.K., Kulak A.I., Musskaya O.N.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 4. P. 429. [*Крут'ко В.К., Кулак А.И., Мусская О.Н.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 427.]
11. *Makarova S.V., Bulina N.V., Prosanov I.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1831. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120116>
12. *Murzakhanov F.F., Mamin G.V., Goldberg M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 11. P. 729. <https://doi.org/10.1134/S1070328420110044>
13. *Zhang H., Zhang M.* // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 126. № 3. P. 642. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.12.067>
14. *Nikolenko M.V., Vasylenko K.V., Myrgorodska V.D. et al.* // Processes. 2020. V. 8. № 9. P. 1009. <https://doi.org/10.3390/pr8091009>
15. *Martin R.I., Brown P.W.* // J. Biomed. Mater. Res. 1997. V. 35. № 3. P. 299. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(19970605\)35:3<299::AID-JBM4>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(19970605)35:3<299::AID-JBM4>3.0.CO;2-C)
16. *Trubitsyn M.A., Hung H.V., Furda L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 654. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050211>
17. *Combes C., Rey C.* // Acta Biomater. 2010. V. 6. № 9. P. 3362. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>
18. *Koutsopoulos S.* // J. Biomed. Mater. Res. 2002. V. 62. № 4. P. 600. <https://doi.org/10.1002/jbm.10280>
19. *Tsuber V.K., Lesnikovich L.A., Kulak A.I. et al.* // Pharm. Chem. J. 2006. V. 40. № 8. P. 455. [*Цубер В.К., Лесникович Л.А., Кулак А.И. и др.* // ХФЖ. 2006. Т. 40. № 8. С. 48]. <https://doi.org/10.1007/s11094-006-0151-2>
20. *Krut'ko V.K., Kulak A.I., Lesnikovich L.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. V. 77. № 3. 2007. P. 336. [*Крут'ко В.К., Кулак А.И., Лесникович Л.А. и др.* // Журн. общей химии. 2007. Т. 77. № 3. С. 366.] <https://doi.org/10.1134/S1070363207030036>
21. *Musskaya O.N., Kulak A.I., Krut'ko V.K. et al.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 2. P. 117. [*Мусская О.Н., Кулак А.И., Крут'ко В.К. и др.* // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 146.]
22. *Somrani S., Rey C., Jemal M.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 4. P. 888. <https://doi.org/10.1039/B210900J>
23. *Carrodegua R.G., De Aza S.* // Acta Biomater. 2011. V. 7. № 10. P. 3536. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.06.019>
24. *Markovic M., Fowler B.O., Tung M.S.* // J. Res. NIST. 2004. V. 109. № 6. P. 553. <https://doi.org/10.6028/jres.109.042>
25. *Jillavenkatesa A., Condrate Sr. R.A.* // Spectroscopy Lett. 1998. V. 31. № 8. P. 1619. <https://doi.org/10.1080/00387019808007439>
26. *Boonchom B., Nart P.* // Mater. Lett. 2009. V. 63. № 20. P. 1709. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.05.026>
27. *Gross K.A., Gross V., Berndt C.C.* // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 1. P. 106. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02301.x>
28. *Bethe H.A.* // Proc. R. Soc. London, Ser. A: Math. Phys. Sci. 1935. V. 150. № 871. P. 552. <https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0122>
29. *Chaair H., Heughebaert J.C., Heughebaert M.* // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. № 6. P. 895. <https://doi.org/10.1039/JM950500895>
30. *Hurle K., Neubauer, Bohner M. et al.* // Acta Biomater. 2015. V. 23. P. 338. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.05.026>
31. *Huang Y., Huang W., Sun L. et al.* // Int. J. App. Cer. Tech. 2010. V. 7. № 2. P. 184. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02384.x>
32. *Glazov I.E., Krut'ko V.K., Kulak A.I. et al.* // Mater. Today Comm. 2021. V. 27. P. 102224. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102224>
33. *Глазов И.Е., Власов Р.А., Крут'ко В.К. и др.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2019. Т. 55. № 2. С. 135. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-135-141>
34. *Pleshko N., Boskey A., Mendelsohn R.* // Biophys. J. 1991. V. 60. № 4. P. 786. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(91\)82113-0](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(91)82113-0)
35. *Глазов И.Е., Крут'ко В.К., Мусская О.Н., Кулак А.И.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2019. Т. 55. № 4. С. 391. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-391-399>
36. *Schrödter K., Bettermann G., Staffel T. et al.* // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012. V. 26. P. 679. [https://doi.org/10.1002/14356007.a19\\_465.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a19_465.pub3)
37. *Hill R.M., Dissado L.A.* // J. Phys. C: Sol. State Phys. 1982. V. 15. № 25. P. 5171. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/25/010>