

УДК 536.413

## ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $ZrB_2$

© 2020 г. Д. Ю. Ковалев<sup>1</sup>\*, С. В. Коновалихин<sup>1</sup>, Г. В. Калинин<sup>2</sup>,  
И. И. Коробов<sup>2</sup>, С. Е. Кравченко<sup>2</sup>, Н. Ю. Хоменко<sup>1</sup>, С. П. Шилкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: kovalev@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 10.09.2018 г.

После доработки 23.08.2019 г.

Принята к публикации 09.10.2019 г.

Методом высокотемпературной рентгенографии проведены исследования нано- и микрокристаллического  $ZrB_2$  в температурном интервале 300–1400 К. Определены температурные зависимости параметров элементарной ячейки нано- и микрокристаллического  $ZrB_2$ . Показано, что коэффициент теплового расширения (КТР)  $ZrB_2$  линейно зависит от температуры. Установлена анизотропия КТР: в температурном интервале 300–600 К как для микро-, так и для нанокристаллического  $ZrB_2$  наблюдается анизотропия КТР:  $\alpha_a < \alpha_c$ . При  $T > 640$  К КТР вдоль оси  $a$  становится выше, чем вдоль оси  $c$ . Обнаружено, что тепловое расширение нанокристаллического  $ZrB_2$  существенно ниже, чем у микрокристаллического  $ZrB_2$ . Предложена гипотеза для объяснения аномально низкого КТР нанокристаллического  $ZrB_2$ , основанная на влиянии слоя борного ангидрида, присутствующего на поверхности наночастиц.

**Ключевые слова:** нано- и микрокристаллический  $ZrB_2$ , коэффициент теплового расширения, параметры ячейки, анизотропия, высокотемпературная рентгенография

DOI: 10.31857/S0002337X20030070

### ВВЕДЕНИЕ

Диборид циркония  $ZrB_2$  относится к классу бескислородных ультравысокотемпературных керамических материалов. Высокая температура плавления и теплопроводность, устойчивость к окислению в жидких и газовых средах обуславливают его применение в качестве конструкционного материала для элементов тепловой защиты аэрокосмической техники [1–4]. Благодаря высокой электропроводности, малым различиям параметров ячейки и коэффициента теплового расширения (КТР) при изменении температуры  $ZrB_2$  является перспективным материалом подложки для полупроводниковых устройств на основе GaN [5, 6]. Применение  $ZrB_2$  в качестве высокотемпературного материала требует информации о его термических свойствах, анизотропии и температурной зависимости КТР. Исследования КТР  $ZrB_2$  ведутся уже более 60 лет и позволили накопить большой экспериментальный материал [6–15].

В первой работе А.М. Беликова [7], выполненной в 1959 г. методом рентгеновской дифракции (XRD) в температурном интервале 300–1070 К,

была установлена анизотропия КТР. F.G. Keihn [8] также обнаружил анизотропность КТР, причем температурный интервал исследований был существенно расширен до 2073 К. Дилатометрические измерения КТР  $ZrB_2$ , проведенные Г.В. Самсоновым [9] в интервале 300–2500 К, показали, что величина КТР составляет  $\alpha = 6.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Анализ изменения параметров решетки  $ZrB_2$  при нагреве в интервале 300–1500 К, проведенный В. Lönnberg [10], привел в автора к выводу о линейной зависимости КТР от температуры. Эти результаты подтвердило последнее исследование W. Rahton [15], выполненное методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции (EDXRD) на пучке синхротронного излучения в интервале температур 300–1100 К. Известные литературные данные по КТР  $ZrB_2$  обобщены в табл. 1.

Анализ выполненных исследований показывает, что сведения о величинах КТР  $ZrB_2$  исчерпываются данными для поликристаллических объектов с размером зерна 0.5–7 мкм и монокристаллов. В то же время данные о КТР нанокристаллического  $ZrB_2$  отсутствуют. Использование

Таблица 1. КТР ZrB<sub>2</sub> по литературным данным

$\alpha$ , $10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$T$ , К	Метод исследования	Источник
$\alpha_a = 6.63$ $\alpha_c = 7.35$	300–1070	XRD (поликристалл)	[7]
$\alpha_a = 6.60$ $\alpha_c = 6.78$ $\alpha_a = 8.62$ $\alpha_c = 7.65$	300–1023 1027–2073	XRD (порошок, $d = 7$ мкм)	[8]
6.2	300–2500	Дилатометр (поликристалл, пористость 8%)	[9]
$\alpha_a = 4.397 \times 10^{-6} + 4.494 \times 10^{-9} T$ $\alpha_a(300) = 5.75$ ; $\alpha_a(1100) = 9.34$ $\alpha_c = 4.682 \times 10^{-6} + 4.190 \times 10^{-9} T$ $\alpha_c(300) = 5.94$ ; $\alpha_c(1100) = 9.29$	300–1500	XRD (поликристалл)	[10]
5.9	300–673	Дилатометр (монокристалл)	[6]
$\alpha_a = 6.66$ $\alpha_c = 6.93$	300–1073	Дилатометр (монокристалл)	[11]
7.45	300–1100	Расчет DFT	[12]
6.8 8.4	300–1300 1300–1675	Дилатометр (поликристалл)	[13]
$\alpha_a = 6.95$ $\alpha_c = 7.37$	300–1073	XRD (порошок, $d = 0.5$ – $3$ мкм)	[14]
$\alpha_a(T) = 2.651 \times 10^{-6} + 5.109 \times 10^{-9} T$ $\alpha_a(300) = 4.18$ ; $\alpha_a(1100) = 8.27$ $\alpha_c(T) = 3.278 \times 10^{-6} + 4.304 \times 10^{-9} T$ $\alpha_c(300) = 4.57$ ; $\alpha_c(1100) = 8.01$	300–1100	EDXRD (порошок, $d < 6$ мкм)	[15]

Примечание.  $\alpha_a$  и  $\alpha_c$  – коэффициенты термического расширения по осям  $a$  и  $c$ ,  $d$  – дисперсность.

ZrB<sub>2</sub> в наноструктурном состоянии обещает расширение области его применения и инициирует работы, направленные на разработку новых методов синтеза наноразмерных тугоплавких боридов [16–18]. Переход в наноструктурное состояние приводит к значительному повышению механических свойств и изменению теплофизических параметров [19–21]. Обзор работ по синтезу, свойствам и стабильности наноструктурных TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> и HfB<sub>2</sub>, проведенный в [19], показал ограниченность сведений о теплофизических свойствах этих соединений.

Целью настоящей работы является определение температурной зависимости и анизотропии КТР нанокристаллического ZrB<sub>2</sub> методом высокотемпературной рентгенографии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноразмерный диборид циркония ZrB<sub>2</sub> был получен взаимодействием ZrCl<sub>4</sub> с NaBH<sub>4</sub> в моль-

ном соотношении 1 : 10 при температуре 848 К и давлении аргона 4 МПа [16]. Электронно-микроскопические исследования порошка проводили на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе Zeiss Supra 25 с энергодисперсионной приставкой INCA. Изображения получали при низких ускоряющих напряжениях электронного пучка (~4 кВ). Изображения порошкообразных образцов ZrB<sub>2</sub> обрабатывались в программе Image Pro Express 4.0. Микрофотографии частиц порошка ZrB<sub>2</sub> представлены на рис. 1. Средний диаметр частиц ZrB<sub>2</sub> составил 15 нм. Выделенный из реакционной смеси диборид циркония, по результатам химического и энергодисперсионного анализа, имеет состав ZrB<sub>2.04</sub>O<sub>0.08</sub>. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в спектрах наряду с линиями ZrB<sub>2</sub> присутствуют линии, указывающие на присутствие в поверхностных слоях наночастиц ZrB<sub>2</sub> оксидов циркония и бора [16]. Следов хлорид-ионов, водорода и азота не обнаружено. Исходя из данных химического и энергодисперсионного анализа, а также резуль-

татов РФЭС полученный нанокристаллический порошок содержит 2 мас. %  $V_2O_3$  и 1 мас. %  $ZrO_2$ . Удельная поверхность порошка  $ZrB_2$  составила  $S_{уд} = 70 \text{ м}^2/\text{г}$ . В качестве эталона для сравнения использовался микрокристаллический порошок  $ZrB_2$  квалификации “ч.”, дисперсностью 3–5 мкм с  $S_{уд} = 0.35 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Рентгенофазовый анализ исходных порошков нано- и микрокристаллического  $ZrB_2$  проводили на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматором на вторичном пучке. Регистрацию спектра вели в режиме пошагового сканирования на излучении  $CuK_\alpha$  в интервале углов  $2\theta = 20^\circ\text{--}135^\circ$  с шагом съемки  $0.02^\circ$  и экспозицией 4 с в точке. Профильный анализ рентгенограмм осуществляли в программном пакете “Буревестник”. Расчет метрики ячейки и параметров тонкой структуры проводили по 20 отражениям. Инструментальное уширение учитывали по уширению линий эталона –  $LaB_6$  (SRM 660b). Для расчета среднего размера кристаллитов применяли метод вторых моментов, реализованный в пакете “Буревестник” Strain&Size. Размер областей когерентного рассеяния составил 10–12 нм, что коррелирует с данными электронной микроскопии.

Температурные рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре ARL X'TRA с высокотемпературной приставкой НТК2000 Anton Paar в геометрии Брегга–Брентано на отражение. Регистрацию рентгенограмм осуществляли полупроводниковым детектором Пельтье с энергетическим разделением  $K_{\alpha_1 + \alpha_2}$ - и  $K_\beta$ -линий. Эксперименты проводили на трубке с  $Cu$ -анодом при напряжении 40 кВ и токе 40 мА.

Порошок  $ZrB_2$  ровным слоем, толщиной около 100 мкм, наносили на поверхность вольфрамовой пластины-нагревателя. Далее проводили вакуумирование камеры до давления  $2 \times 10^{-3}$  Па. При максимальной температуре 1400 К остаточное давление в камере составляло  $8 \times 10^{-3}$  Па. Для юстировки камеры проводили регистрацию рентгенограммы при комнатной температуре и по известному угловому положению дифракционных линий диборида циркония корректировали положение образца относительно горизонтальной оси гониометра. Режим нагрева задавали контроллером Eurotherm 2604, использовалась термопара ВР5\20, приваренная к нижней поверхности вольфрамового нагревателя. Для калибровки температуры на поверхности нагревателя предварительно проводили нагрев порошка гексагонального VN, нанесенного на поверхность нагревателя. КТР нитрида бора вдоль оси  $c$  элементарной ячейки  $\alpha_c = 41.2 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  [22] позволяет определять температуру с погрешностью  $\pm 5 \text{ К}$ . Для расчетов КТР  $ZrB_2$  использовалась температура, определенная по смещению линии 002 VN.

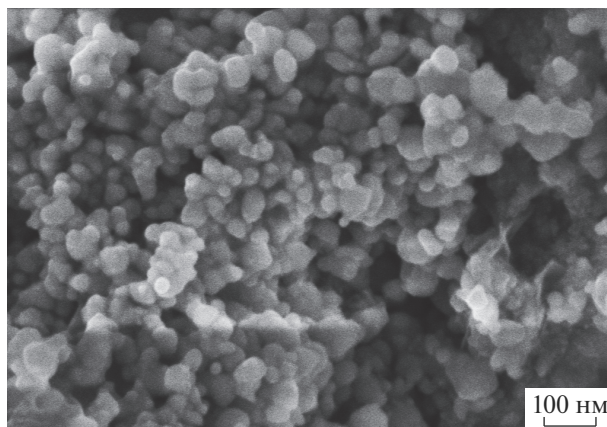


Рис. 1. Электронная микрофотография частиц порошка  $ZrB_2$ , полученных взаимодействием  $ZrCl_4$  и  $NaBH_4$  при 848 К.

Регистрацию рентгенограмм проводили в диапазоне температур 300–1400 К. Скорость нагрева между изотермическими участками – 100 К/мин. После достижения заданной температуры следовала выдержка в течение 4 мин, далее проводили регистрацию рентгенограммы в режиме пошагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 24^\circ\text{--}45^\circ$ , с шагом съемки  $0.02^\circ$  и временем набора 1 с в точке.

Для расчета метрики ячейки  $ZrB_2$  в температурных экспериментах использовали три отражения: 001, 100, 101. Обработку экспериментальных данных осуществляли методом Ритвельда в программном комплексе “Буревестник”. Уточнялись параметры решетки и тепловые параметры атомов. Для рентгенограмм при  $T > 1070 \text{ К}$  также уточняли параметры ячейки продуктов окисления  $ZrB_2$  – тетрагональной и моноклинной фаз  $ZrO_2$ . Рассчитанные в процессе уточнения взвешенный ( $R_{wp}$ ) и профильный ( $R_p$ ) факторы находятся в интервале:  $R_{wp} = 8.3\text{--}9.6\%$ ,  $R_p = 6.5\text{--}7.3\%$ . Расчет КТР проводили в программе TEV 1.01, позволяющей определять тензор теплового расширения по дифракционным данным [23].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены рентгенограммы исходных порошков нано- и микрокристаллического  $ZrB_2$ . Диборид циркония кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр.  $P6/mmm$ . Параметры решетки микрокристаллического  $ZrB_2$  соответствуют данным базы файлов порошковой дифракции PDF-2 (табл. 2). Для нанокристаллического  $ZrB_2$  объем элементарной ячейки оказался ниже, чем у микрокристаллического соединения за счет существенного уменьшения параметра  $c$ .

Эффект уменьшения параметров элементарной ячейки металлов при снижении размера ча-

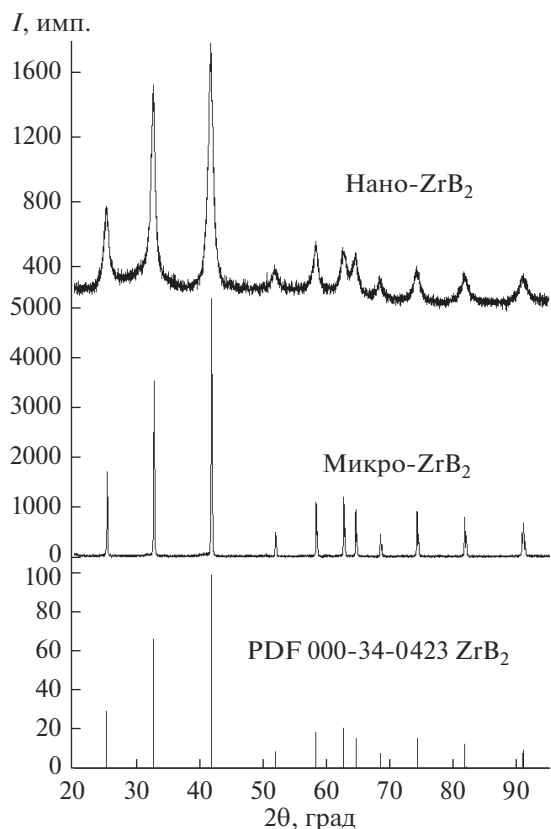


Рис. 2. Рентгенограммы нано- и микрокристаллического ZrB<sub>2</sub> при 298 К.

стиц известен и объясняется увеличением лапласовского давления при уменьшении радиуса частицы. Экспериментальные данные, полученные на островковых вакуумных конденсатах металлов [24], показывают, что сжатие решетки обратно пропорционально радиусу частицы. Уменьшение межплоскостных расстояний также связывают с увеличением концентрации вакансий в малых частицах по сравнению с массивными образцами [25]. В кристаллах Pb и Bi, имеющих существенную анизотропию линейного коэффициента сжатия, уменьшение межплоскостных расстояний в наноразмерных частицах также анизотропно [24]. Полученные данные по уменьшению параметра *c* в нанокристаллическом ZrB<sub>2</sub> коррелируют с результатами исследования влияния размерного

эффекта на метрику ячейки TiB<sub>2</sub> [26]. В частицах TiB<sub>2</sub> размером менее 22 нм образуются вакансионные дефекты в металлической подрешетке, что при анизотропии сжимаемости гексагонального кристалла приводит к преимущественному сжатию ячейки вдоль оси *c*.

Размер областей когерентного рассеяния нанокристаллического порошка ZrB<sub>2</sub>, оцененный по формуле Шеррера, составил 10–12 нм.

Температурные зависимости параметров решетки *a* и *c* микро- и нанокристаллического ZrB<sub>2</sub> представлены на рис. 3. Экспериментальные результаты показывают, что параметры ячейки увеличиваются с ростом температуры нелинейно, т.е. наблюдается зависимость КТР от температуры.

Аппроксимация температурной зависимости параметров решетки микрокристаллического ZrB<sub>2</sub> полиномом 2-й степени дает следующие выражения:

$$a(T) = 3.16 + 1.47 \times 10^{-5}T + 6.23 \times 10^{-9}T^2,$$

$$c(T) = 3.52 + 1.95 \times 10^{-5}T + 4.48 \times 10^{-9}T^2,$$

где *a* и *c* – параметры решетки в ангстремах.

Коэффициент детерминации *R*<sup>2</sup> при аппроксимации экспериментальных данных полиномом 2-й степени составляет *R*<sup>2</sup> = 0.9998 и 0.9987 для параметров решетки *a* и *c* соответственно. Квадратичная зависимость параметров ячейки от температуры приводит к линейной зависимости КТР от температуры. Взяв производную функции изменения параметра ячейки по температуре и разделив ее на параметр ячейки при *T* = 0 К, получим температурную зависимость мгновенного КТР для микрокристаллического ZrB<sub>2</sub>:

$$\alpha_a(T) = 4.64 \times 10^{-6} + 3.93 \times 10^{-9}T,$$

$$\alpha_c(T) = 5.54 \times 10^{-6} + 2.54 \times 10^{-9}T.$$

В табл. 3 представлены КТР микрокристаллического ZrB<sub>2</sub> при температурах 300 и 1100 К в сравнении с данными [10, 15], полученными методами XRD. Относительная ошибка определения КТР составила 3–4%. Полученные значения КТР микрокристаллического ZrB<sub>2</sub> соответствуют литературным данным.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки ZrB<sub>2</sub> по данным XRD

Образец	Нанокристалл	Микрокристалл	PDF2 card [27]	
			№ 000-34-0423	№ 000-75-1050
<i>a</i> , Å	3.169(0)	3.1689(7)	3.16870	3.1700
<i>c</i> , Å	3.524(6)	3.5302(5)	3.53002	3.5300
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	30.6(5)	30.70(2)	30.69	30.72

В температурном интервале 300–600 К наблюдается анизотропия КТР:  $\alpha_a < \alpha_c$  (табл. 3). При  $T = 640$  К КТР изотропен, а при повышении температуры тепловое расширение  $ZrB_2$  вдоль оси  $a$  становится выше, чем вдоль оси  $c$ . Известно, что анизотропия КТР в гексагональных кристаллах связана с анизотропией сил связи в направлениях осей решетки. В диборидах переходных металлов со структурой типа  $AlB_2$  атомы металла располагаются слоями, параллельными базисной плоскости. В случае  $ZrB_2$  расстояние  $Zr-Zr$  в плотноупакованном базисном слое – 3.17 Å. Атомы бора располагаются слоями между слоями  $Zr$ , а расстояние  $B-B$  в слое, равное  $a/\sqrt{3}$ , составляет 1.83 Å. Сила связи в базальных плоскостях определяется сильной ковалентной связью  $B-B$  в боридных слоях. Жесткость связи вдоль оси  $c$ , определяемая связью  $Zr-B$  с расстоянием  $(a^2/3 - c^2/4)^{1/2} = 2.54$  Å, слабее, чем  $B-B$  в базальной плоскости. Эти различия приводят к большему значению КТР вдоль оси  $c$  кристалла при низких температурах. Изменение соотношения  $\alpha_a/\alpha_c$  с повышением температуры связано с различной температурной зависимостью параметра Грюнайзера ( $\gamma$ ) для осей  $a$  и  $c$ , а КТР пропорционален  $\gamma$ . Согласно [28], параметр Грюнайзера  $ZrB_2$   $\gamma_c$  вдоль оси  $c$  уменьшается в температурном интервале 300–700 К с 1.5 до 1.3, в то время как  $\gamma_a$  вдоль оси  $a$  увеличивается с ростом температуры с 1.4 до 1.45.

Температурная зависимость параметров ячейки нанокристаллического  $ZrB_2$  принципиально отличается от микрокристаллического  $ZrB_2$  (рис. 3), увеличение метрики ячейки нано- $ZrB_2$  в температурном интервале 300–1400 К происходит в меньшей степени. Аппроксимация температурной зависимости параметров решетки нанокристаллического  $ZrB_2$  полиномом 2-й степени дает следующие выражения:

$$a(T) = 3.169 - 4.37 \times 10^{-6}T + 10.98 \times 10^{-9}T^2,$$

$$c(T) = 3.524 + 0.11 \times 10^{-6}T + 8.576 \times 10^{-9}T^2.$$

Таблица 3. КТР  $ZrB_2$

$\alpha$	$T, K$	$\alpha^*, 10^{-6} K^{-1}$			
		настоящая работа		[10]	[15]
		микро- $ZrB_2$	нано- $ZrB_2$		
$\alpha_a$	300	5.8	0.7	5.75	4.18
	1100	9.0	6.3	9.34	8.27
$\alpha_c$	300	6.3	1.5	5.94	4.57
	1100	8.3	5.4	9.29	8.01

\* Расчет при аппроксимации функций  $a(T)$  и  $c(T)$  полиномом 2-й степени.

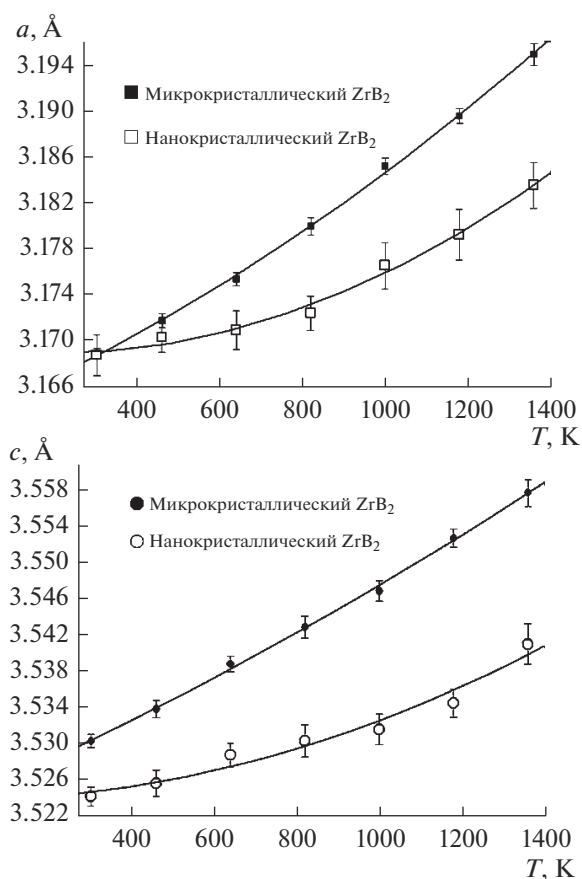


Рис. 3. Температурные зависимости параметров решетки нано- и микрокристаллического  $ZrB_2$ .

Ошибка в определении параметров ячейки нанокристаллического  $ZrB_2$  составила  $\pm 0.002$  Å вследствие уширения и низкой интенсивности его дифракционных линий. Несмотря на большую ошибку в определении параметров ячейки по сравнению с микрокристаллическим  $ZrB_2$ , коэффициент детерминации  $R^2$  при аппроксимации экспериментальных данных полиномом 2-й степени составил  $R^2 = 0.992$  и  $0.948$  для параметров решетки  $a$  и  $c$  соответственно. В трех экспериментах, проведенных с нанокристаллическим по-

Таблица 4.  $\alpha^*$ ,  $10^{-6} K^{-1}$ 

Образец	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\alpha_{ср}$
Нанокристаллический $ZrB_2$	$4.6 \pm 0.4$	$4.1 \pm 0.4$	4.4
Микрокристаллический $ZrB_2$	$7.3 \pm 0.2$	$7.9 \pm 0.2$	7.7

\* Расчет при линейной аппроксимации функций  $a(T)$  и  $c(T)$ .

рошком  $ZrB_2$ , были получены схожие результаты. Температурная зависимость мгновенного КТР для нанокристаллического  $ZrB_2$  имеет вид:

$$\alpha_a(T) = -1.36 \times 10^{-6} + 6.93 \times 10^{-9}T,$$

$$\alpha_c(T) = 0.03 \times 10^{-6} + 4.87 \times 10^{-9}T.$$

Относительная ошибка определения КТР нанокристаллического  $ZrB_2$  составила 8–10%.

В табл. 4 приведены значения КТР, полученные при использовании линейной аппроксимации температурной зависимости параметров ячейки  $ZrB_2$ , т.е. в предположении отсутствия температурной зависимости КТР. Среднее значение КТР для кристаллов гексагональной сингонии рассчитывалось по формуле:  $\alpha_{ср} = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$ .

На рис. 4 представлена температурная зависимость КТР микро- и нанокристаллического  $ZrB_2$  по нашим данным и результатам XRD [10, 15].

Анализ полученных результатов указывает на существенное отличие в тепловом расширении микро- и нанокристаллического  $ZrB_2$  (табл. 3, 4). КТР нанокристаллов  $ZrB_2$  ниже, чем у микрокри-

сталлического  $ZrB_2$  (рис. 4). Такое соотношение ранее не наблюдалось при сопоставлении теплового расширения кристаллов разной дисперсности. Вещества в нанокристаллическом состоянии характеризуются большим значением КТР по сравнению с крупнокристаллическими аналогами [29–32]. Исследование теплового расширения нанокристаллического  $HfB_2$  показало, что его КТР выше, чем у микрокристаллического аналога [29]. КТР нанокристаллов карбида бора размером 55 нм увеличивается на 10% [30] по сравнению с микрокристаллами размером 300 нм. Авторы [30] объясняют изменение КТР увеличением поверхностной энергии кристаллической решетки нанокристаллического материала. КТР пленок Ni и Cu с размером зерна 25–35 нм выше, чем у крупнозернистых объектов [31]. Для сульфидов свинца и серебра в нанокристаллическом состоянии (40–50 нм) значения КТР также выше аналогичных величин для крупнокристаллических объектов [32, 33]. Изменение КТР связывается с ростом ангармонизма атомных колебаний в нанокристаллах за счет увеличения поверхностей раздела.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что у нанокристаллического  $ZrB_2$  объем элементарной ячейки ниже, чем у микрокристаллического  $ZrB_2$  за счет существенного уменьшения параметра  $c$ . Причиной уменьшения параметра ячейки  $c$  нанокристаллического  $ZrB_2$  являются увеличение поверхностного давления в наноразмерных частицах и анизотропия упругих свойств кристалла.

Методом высокотемпературной рентгенографии проведены исследования теплового расширения nano- и микрокристаллического  $ZrB_2$  в температурном интервале 300–1400 К. Метрика ячейки nano- и микрокристаллического  $ZrB_2$  увеличивается с ростом температуры нелинейно. Полученные температурные зависимости параметров элементарной ячейки аппроксимированы полиномом 2-й степени, что определяет линейную зависимость КТР  $ZrB_2$  от температуры. В интервале 300–600 К как для микро-, так и для нанокристаллического  $ZrB_2$  наблюдается анизотропия КТР:  $\alpha_a < \alpha_c$ . При  $T > 640$  К КТР вдоль оси  $a$  становится выше, чем вдоль оси  $c$ . Изменение соотношения  $\alpha_a/\alpha_c$  с повышением температуры обусловлено различной температурной зависимостью параметра Грюнайзера для осей  $a$  и  $c$ . Значения КТР микрокристаллического  $ZrB_2$ , анизотропия и характер изменения отношения  $\alpha_a/\alpha_c$  с температурой соответствуют литературными данным. Тепловое расширение нанокристаллического  $ZrB_2$  существенно ниже, чем у микрокристаллического  $ZrB_2$ .

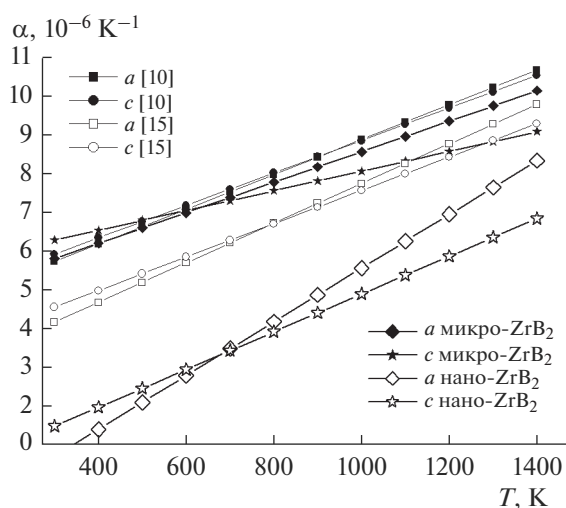


Рис. 4. Температурные зависимости КТР микро- и нанокристаллического  $ZrB_2$  в сравнении с литературными данными.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-03-00040).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Upadhyaya K., Yang J.M., Hoffman W.P.* Materials for Ultra-High Temperature Structural Applications // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1997. V. 76. P. 51–56.
2. *Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A.* Oxidation-Based Materials Selection for 2000°C + Hypersonic Aero Surfaces: Theoretical Considerations and Historical Experience // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 5887–5904.
3. *Monteverde F., Bellos A., Scatteia L.* Processing and Properties of Ultra-High Temperature Ceramics for Space Applications // *Mater. Sci. Eng.* 2008. V. A485. P. 415–421.
4. *Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T.* Promising Ultra High Temperature Ceramic Materials for Aerospace Applications // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. P. 1669–1693.
5. *Kinoshita H., Otani S., Kamiyama S., Amano H., Akasaki I., Suda J. et al.* ZrB<sub>2</sub> Substrate for Nitride Semiconductors // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003. V. 42. P. 2260–2264.
6. *Kinoshita H., Otani S., Kamiyama S., Amano H., Akasaki I., Suda J. et al.* Zirconium Diboride (0001) as an Electrically Conductive Lattice-Matched Substrate for Gallium Nitride // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. V. 40. (12A). P. 1280–1282.
7. *Беликов А.М., Уманский Я.С.* Анизотропия термических осцилляций атомов в карбидах и диборидах переходных металлов с гексагональной решеткой // *Кристаллография.* 1959. Т. 4. № 5. С. 684–686.
8. *Keihn F.G., Keplin E.J.* High-Temperature Thermal Expansion of Certain Group IV and Group V Diborides // *J. Am. Ceram. Soc.* 1967. V. 50. № 2. P. 81–84.
9. *Самсонов Г.В., Ковенская Б.А., Серебрякова Т.И., Тельников Е.Я.* Термическое расширение диборидов переходных металлов IV и V групп // *Теплофизика высоких температур.* 1971. Т. 9. № 1. С. 195–197.
10. *Lönnberg B.* Thermal Expansion Studies on the Group IV–VII Transition Metal Diborides // *J. Less-Common Met.* 1988. V. 141. № 1. P. 145–156.
11. *Okamoto N., Kusakari M., Tanaka K., Inui H., Yamaguchi M., Otani S.* Temperature Dependence of Thermal Expansion and Elastic Constants of Single Crystals of ZrB<sub>2</sub> and the Suitability of ZrB<sub>2</sub> as a Substrate for GaN Film // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. № 1. P. 88–93.
12. *Milman V., Winkler B., Probert M.I.J.* Stiffness and Thermal Expansion of ZrB<sub>2</sub>: an ab Initio Study // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2005. V. 17. № 13. P. 2233–2241.
13. *Zimmermann J.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. et al.* Thermophysical Properties of ZrB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>-SiC Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. № 5. P. 1405–1411.
14. *Nakamori F., Ohishi Y., Muta H., Kurosaki K., Fukumoto K., Yamanaka S.* Mechanical and Thermal Properties of Bulk ZrB<sub>2</sub> // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 467. P. 612–617.
15. *Paxton W.A., Özdemir T.E., Savkliyildiz I., Whalen T., Biçer H., Akdoğan E.K., Zhong Z., Tsakalagos T.* Anisotropic Thermal Expansion of Zirconium Diboride: an Energy-Dispersive X-Ray Diffraction Study // *J. Ceram.* 2016. Article ID 8346563. P. 1–5. <https://doi.org/10.1155/2016/8346563>
16. *Кравченко С.Е., Ковалев Д.Ю., Коробов И.И., Калинин Г.В., Коновалихин С.В., Хоменко Н.Ю., Шилкин С.П.* Синтез наночастиц диборида циркония при взаимодействии ZrCl<sub>4</sub> и NaBH<sub>4</sub> в ионном расплаве бромида калия // *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. № 8. С. 1402–1404.
17. *Кравченко С.Е., Бурлакова А.Г., Домашнев И.А., Надхина С.Е., Дремова Н.Н., Винокуров А.А., Шилкин С.П.* Образование наночастиц диборида циркония при взаимодействии тетрахлорида циркония с борогидридом натрия // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 8. С. 817–821.
18. *Бурлакова А.Г., Кравченко С.Е., Домашнев И.А., Винокуров А.А., Надхина С.Е., Волкова Л.С., Шилкин С.П.* Особенности получения наноразмерных порошков диборида циркония различной дисперсности // *Журн. общ. химии.* 2017. Т. 87. № 5. С. 712–717.
19. *Carenco S., Portehault D., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C.* Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 10. P. 7981–8065.
20. *Андриевский Р.А.* Наноструктурные дибориды титана, циркония и гафния: синтез, свойства, размерные эффекты, стабильность // *Успехи химии.* 2015. Т. 84. Вып. 5. С. 540–554.
21. *Andrievski R.A., Khatchoyan A.V.* Nanomaterials in Extreme Environments. Fundamentals and Applications. Heidelberg: Springer, 2016. 107 p.
22. *Pease R.S.* An X-Ray Study of Boron Nitride // *Acta Crystallogr.* 1952. V. 5. P. 356–361.
23. *Langreiter T., Kahlenberg V.* TEV-A Program for the Determination of the Thermal Expansion Tensor from Diffraction Data // *Crystals.* 2015. V. 5. P. 143–153.
24. *Komnik Yu.F., Pilipenko V.V., Yatsuk L.A.* Changes in Lattice Spacing in Bismuth and Zinc Island Films // *Thin Solid Films.* 1978. V. 52. P. 313–327.
25. *Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Богатыренко С.И.* Температура плавления наночастиц и энергия образования вакансий в них // *Журн. техн. физики.* 2010. Т. 80. № 11. С. 111–114.
26. *Terlan B., Levin A.A., Börrnert F., Zeisner J., Kataev V., Schmidt M., Eychemüller A.* A Size-Dependent Analysis of the Structural, Surface, Colloidal, and Thermal Properties of Ti<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub> (x = 0.03–0.08) Nanoparticles // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 21. P. 3460–3468.
27. International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).
28. *Xiang H., Feng Z., Li Z., Zhou Y.* First-Principles Investigations on Elevated Temperature Elastic and Ther-

- modynamic Properties of  $ZrB_2$  and  $HfB_2$  // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 8. P. 3662–3672.
29. *Kovalev D.Yu., Shilkin S.P., Konovalikhin S.V., Kalinikov G.V., Korobov I.I., Kravchenko S.E., Khomenko N.Yu., Andrievskii R.A.* Thermal Expansion of Micro and Nanocrystalline  $HfB_2$  // High Temperature. 2019. V. 57. № 1. P. 32–36.
30. *Pilladi T.R., Panneerselvam G., Anthonysamy S., Ganesam V.* Thermal Expansion of Nanocrystalline Boron Carbide // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 3723–3728.
31. *Kuru Y., Wohlschlägel M., Welzel U., Mittemeijer E.J.* Crystallite Size Dependence of the Coefficient of Thermal Expansion of Metals // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 2431131–2431133.
32. *Садовников В.И., Гусев А.И.* Тепловое расширение наноструктурированных пленок  $PbS$  и ангармонизм атомных колебаний // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 11. С. 2274–2278.
33. *Гусев А.И., Садовников В.И., Чукин А.В., Ремпель А.А.* Тепловое расширение нанокристаллического и крупнокристаллического сульфида серебра  $Ag_2S$  // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 2. С. 246–251.