

Влияние γ -облучения на характеристики деформации высоконаполненного древесно-полимерного композита

© В.В. Шпейзман¹, П.Н. Якушев¹, С.А. Токовой^{2,3}, А.С. Смолянский^{2,4}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Филиал Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

³ ООО „Поливуд“, Москва, Россия

⁴ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 сентября 2016 г.)

С помощью прецизионной интерференционной методики измерены скорость деформации и характеристики ее скачков на микро- и нанометровые для древесно-полимерного композита, облученного до доз 0–100 kGy. Показано, что облучение приводит к упрочнению материала и к изменению характеристик скачков скорости и величины деформации. Определены размеры скачков деформации и среднеквадратичные отклонения измеренной скорости деформации от ее сглаженной зависимости от времени для скачков микро- и нанометровых размеров. Прослежено изменение этих характеристик в зависимости от дозы облучения образцов. Обнаружена связь между характеристиками микрометровых скачков и макроскопической деформацией.

Работа проведена при частичной поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (Субсидия от 20 октября 2014 г., № 14.576.21.0053; уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57614X0053) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-07-00025).

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44284.347

1. Введение

Древесно-полимерные композиты (Wood-Plastic-Composites, WPC) находят широкое применение в строительстве, автомобильной и других отраслях промышленности, и их производство постоянно растет. Преимуществом этого класса материалов являются высокая технологичность, простота и дешевизна получения, экологичность. Соотношение древесины и полимера в композите может сильно изменяться в зависимости от назначения. Малое количество древесной составляющей в виде мелких частиц вводится в полимер в качестве наполнителя для придания ему большей прочности при сохранении основных достоинств полимера: малой плотности, способности к высокому, в том числе обратимому, деформациям. Композиты с большим содержанием древесины успешно конкурируют с натуральными породами дерева, существенно удешевляя и упрощая их обработку. Одним из эффективных способов воздействия на структуру материалов является их облучение электромагнитными колебаниями различной частоты и интенсивности. Известно множество работ, посвященных воздействию излучений как на полимеры и древесину в отдельности, так и на WPC (см., например, [1–5]). Исследование механических свойств этих материалов, крайне важных для их практического использования, сводилось в основном к анализу кривых растяжения, а для анизотропных материалов (древесины или WPC

с древесными волокнами) дополнительно определяли прочность и максимальную деформацию при сжатии и изгибе. Меньшее внимание уделялось ползучести, несмотря на то, что при длительной эксплуатации WPC или его составляющих изменение свойств во времени приобретает первостепенное значение. На важность и необходимость изучения ползучести WPC обращалось внимание в [5].

В [6–8] описан прецизионный интерферометрический метод измерения скорости деформации при постоянной или ступенчато-возрастающей нагрузке, позволивший обнаружить разномасштабные скачки скорости и величины деформации и связать их размеры с макроскопическими характеристиками деформации материалов. В [9–11] рассмотрено влияние γ -облучения на число и размер нано- и микрометровых скачков скорости и величины деформации полиметилметакрилата (PMMA) и политетрафторэтилена (PTFE), прослежены их изменение в зависимости от дозы облучения и связь с макроскопическими характеристиками деформации.

В [10] на примере образцов PMMA, предварительно подвергнутых действию γ -облучения дозами $D = 0–330$ kGy, показано присутствие микрометровых скачков деформации с размерами до $6 \mu\text{m}$, которые имеют сложную структуру и состоят из более мелких микрометровых скачков ($1–2 \mu\text{m}$). В [11] обнаружено, что малые микрометровые скачки деформации, в свою очередь, состоят из нанометровых скачков, которые

по величине можно условно разделить на три группы: большие скачки размером 150–200 нм, средние — 70–90 и малые — 10–20 нм. Облучение приводило к заметному уменьшению скорости деформации при одинаковых напряжениях и к изменению размеров скачков в зависимости от времени деформации и дозы облучения.

В [12] исследована ползучесть при ступенчато-возрастающем нагружении необлученных и облученных до $D = 30$ кГу образцов ПТФЕ при растяжении и сжатии. Кроме размера скачков, были определены среднеквадратичные отклонения скорости деформации с учетом микромасштабных скачков $S_{\Delta\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}}$ по всему интервалу деформаций в зависимости от величины напряжений, а также аналогичная зависимость для наномасштабных скачков $S_{\Delta U/U_0}$ в пределах перемещения $\Delta l_0 = 325$ нм. Как было показано в [13], обе эти характеристики для карбонизированной в разных условиях древесины коррелируют с величиной неупругой деформации образцов при разрушении.

Для ПТФЕ было установлено, что величина среднеквадратичного отклонения растет при переходе от режима испытаний в условиях одноосного сжатия к измеренным при растяжении, а также больше у γ -облученных образцов по сравнению с необлученными.

В настоящей работе определялись характеристики скачков скорости и величины деформации и их изменение при облучении для образцов WPC.

2. Методика эксперимента

Образцы высоконаполненных WPC с соотношением древесина/полиэтилен (PE) равным 80/20 испытывали при одноосном сжатии в условиях постоянных напряжений и комнатной температуре. WPC были изготовлены экструзионным методом из измельченных отходов древесины (опилки сосны) и порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена (UHMW PE) марки Hi-Zex Million 240M (производство Mitsui Chemicals (Япония)) со средним размером частиц $160 \mu\text{m}$. В экспериментах использовали образцы цилиндрической формы с высотой 6 и диаметром 3 мм. Облучение от источника ^{60}Co проводили на установке РХМ- γ -20 в РХТУ им. Д.И. Менделеева в атмосфере воздуха при комнатной температуре. Мощность дозы составляла до 2 Gy/s, величина поглощенной дозы — от 0 до 100 кГу.

Скорость деформации $\dot{\epsilon}$ определяли интерференционным методом, описанным в [6–13]. Расчет $\dot{\epsilon}$ проводили по формуле $\dot{\epsilon} = \lambda\nu/2l_0$, где λ — длина волны источника света, ν — частота биений на экспериментально регистрируемой „кривой биений“, которая определялась с помощью специальной программы последовательно для каждого из биений, а l_0 — начальная длина образца. По записанной кривой ползучести $\dot{\epsilon}(t)$ рассчитывали среднеквадратичное отклонение скорости деформации

от ее значений на сглаженной кривой ползучести $S_{\Delta\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}}$ во всем интервале записанных деформаций, в которое основной вклад вносят микрометровые скачки деформации (перемещения Δl). Среднеквадратичное отклонение $S_{\Delta U/U_0}$, представляющее собой характеристику нанометровых скачков деформации в пределах одного биения, соответствующего перемещению $\Delta l_0 = 325$ нм, определяли по разнице ΔU между экспериментальным значением сигнала в точках биения и его нормальным значением (U_0 — амплитуда биения) [8]. Частота записи сигнала составляла 500 Hz.

3. Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1, а приведены зависимости скорости ползучести $\dot{\epsilon}$ от времени для необлученных и облученных до различных доз образцов WPC при напряжениях $\sigma = 20$ МПа, а на рис. 1, б — кривые ползучести $\epsilon - t$, построенные интегрированием этих зависимостей. Вид кривых на рис. 1, а наглядно демонстрирует отсутствие стационарной стадии ползучести, что отмечалось нами

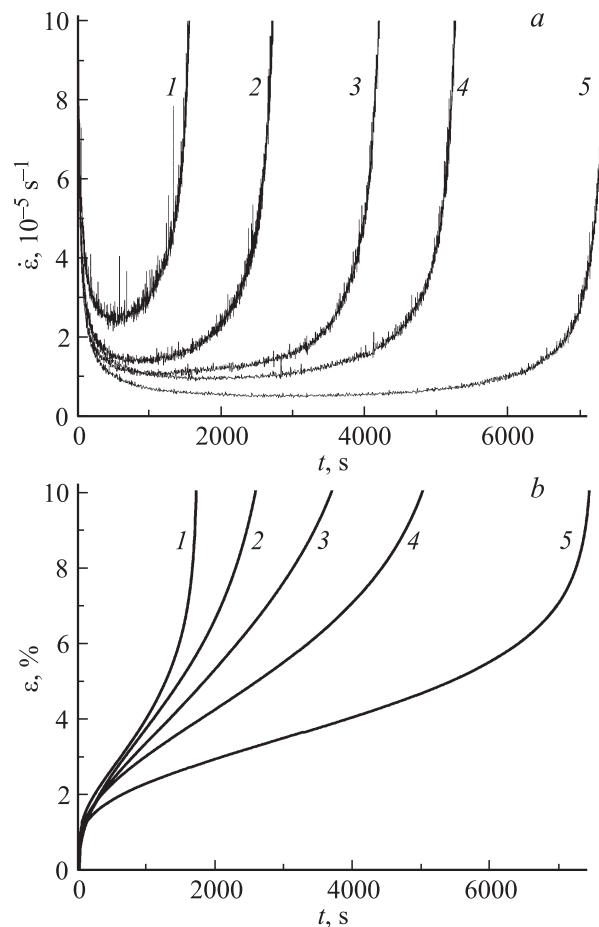


Рис. 1. Зависимость скорости (а) и деформации (б) от времени ползучести при одноосном сжатии для образцов WPC. Доза облучения, кГу: 0 (1), 15 (2), 30 (3), 50 (4), 100 (5). Напряжение $\sigma = 20$ МПа, температура $T = 293$ К.

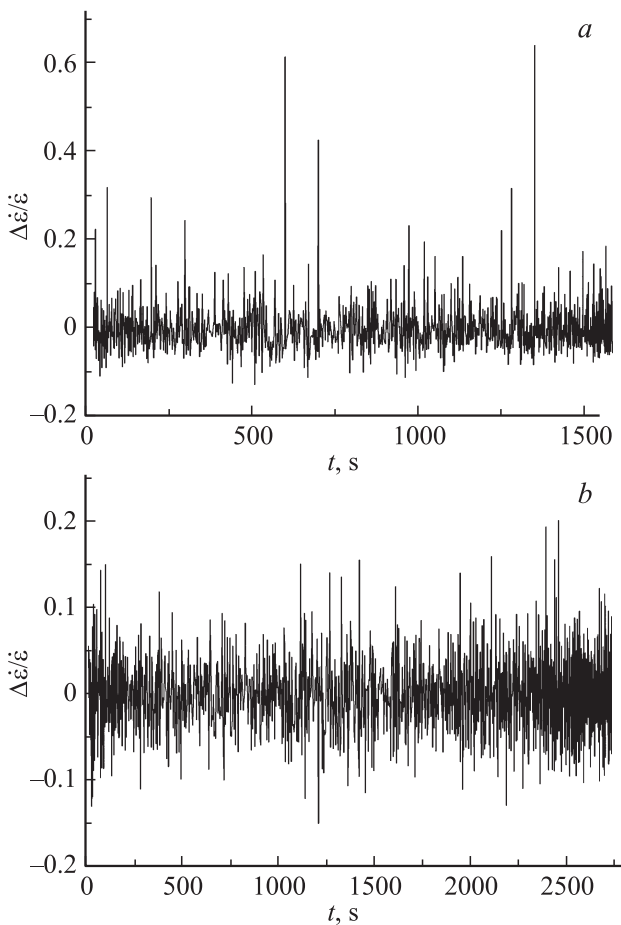


Рис. 2. Относительная величина скачка скорости деформации в зависимости от времени действия нагрузки. Доза облучения, kGy: 0 (a), 15 (b).

ранее для различных полимеров в [14]. С увеличением дозы облучения образцов наблюдается упрочнение, так как растет время, необходимое для достижения заданной деформации (рис. 1, b), и уменьшается скорость деформации в ее минимуме (рис. 1, a). В табл. 1 приведены значения скорости и времени деформации, соответствующие минимуму зависимости $\dot{\varepsilon}(t)$, причем время указано как абсолютное, так и в процентах от полного времени ползучести (в скобках).¹ Из данных табл. 1 следует, что интервал убывания скорости (до ее минимума) меньше последующего времени возрастания скорости ползучести и составляет 28–38% полной кривой ползучести. Деформация в минимуме скорости с учетом начального скачка деформации изменяется в пределах 2.5–3.1% при варьировании дозы облучения образцов до 100 kGy. Можно заметить, что изменение величины деформации в минимуме ее скорости при увеличении дозы облучения образцов подобно аналогичному изменению относительного времени до минимума

¹ Координаты минимума определялись точно по пересечению нуля производной $d\dot{\varepsilon}/dt$.

Таблица 1. Значения величины и скорости деформации, а также времени ползучести в точке минимума скорости в зависимости от дозы облучения образцов WPC состава 80/20

Доза, kGy	0	15	30	50	100
t_{\min} , s (%)	530 (34)	850 (31)	1160 (28)	1734 (33)	2800 (38)
$\dot{\varepsilon}_{\min}$, 10^{-5} s^{-1}	2.50	1.45	1.12	0.99	0.55
ε_{\min} , %	2.8	2.6	2.5	2.7	3.1

скорости деформации (это следует из сравнения второй и четвертой строк табл. 1).

Переход к ускоренной ползучести означает начало процесса разупрочнения, т.е. разрушения структуры материала, которая возникла при облучении и на предыдущей стадии ползучести. Известно упрочняющее действие малых доз облучения на органические материалы [1]. Обычно этот эффект связывают с разрывом под действием облучения некоторого числа макромолекул с последующей их сшивкой, что затрудняет деформацию материала и приводит к небольшому упрочнению. Большие дозы облучения создают сильно искаженную структуру, образуются трещины и поры, и вследствие этого прочность материала падает. В нашем случае время до разрушения (резкого возрастания скорости деформации), а также абсолютное значение времени, соответствующее минимуму скорости, возрастают, а значение скорости деформации в ее минимуме уменьшается с ростом дозы облучения, что свидетельствует об упрочнении материала при облучении. Рост деформации и относительного времени в минимуме кривой $\dot{\varepsilon}(t)$ при 50 и 100 kGy можно связать с различными пороговыми значениями дозы облучения, при которой начинаются разрывы макромолекул, для полимера и древесины.

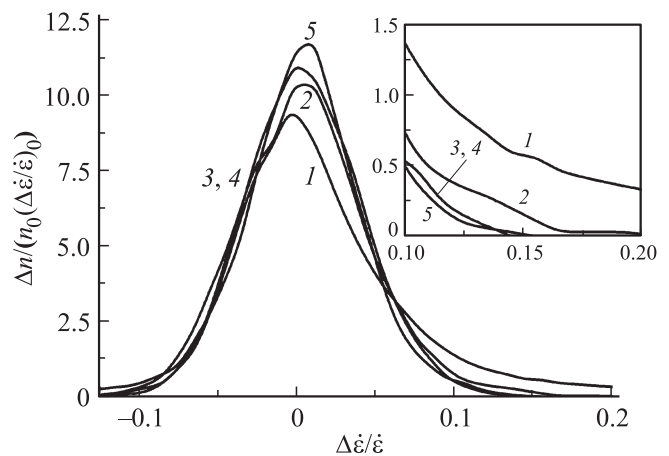


Рис. 3. Кривые распределения скачков скорости $\Delta\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}$ по размерам: n_0 — общее число измеренных микрометровых скачков, Δn — число скачков в выбранном интервале $(\Delta\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon})_0 = 0.1$. Отдельно показано распределение в области больших скачков с $\Delta\dot{\varepsilon} > 0$. Доза облучения, kGy: 0 (1), 15 (2), 30 (3), 50 (4), 100 (5).

Таблица 2. Характеристики скачков деформации в микро- и нанометровом диапазонах в зависимости от дозы облучения образцов WPC

Доза, kGy	0	15	30	50	100
$S_{\Delta\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}}$	0.0581	0.0458	0.0412	0.0409	0.0415
$S_{\Delta\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}}$ left	0.0555	0.0441	0.0411	0.0395	0.0396
$S_{\Delta\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}}$ right	0.0592	0.0464	0.0413	0.0422	0.0423
$S_{\Delta U/U_0}$	0.1077	0.1183	0.1473	0.1407	0.1695
$L, \mu\text{m}$	1.4 ± 0.5 13.5 ± 3.7	1.2 ± 0.4 11.0 ± 3.9	1.0 ± 0.4 10.6 ± 4.6	1.0 ± 0.3 11.4 ± 3.3	1.1 ± 0.3 12.7 ± 4.1
L, nm	~ 1 (малó) 5.9 ± 0.5 ~ 20 (малó) 112.4 ± 20.7	0.75 ± 0.14 ~ 4 (малó) 21.3 ± 7.2 ~ 100 (малó)	0.69 ± 0.11 ~ 4 (малó) 19.8 ± 9.0 ~ 100 (малó)	0.47 ± 0.11 ~ 4 (малó) 26.7 ± 5.3 ~ 100 (малó)	0.32 ± 0.18 3.0 ± 0.7 24.9 ± 5.7 ~ 100 (малó)

Известно, что пороговые значения дозы облучения, при которой начинается разупрочнение материала при сжатии, для полимера и древесины различны. Так, полиэтилен, входящий в состав исследованного нами WPC, обладает радиационной стойкостью 10^2 – 10^3 kGy [1]. По данным [3], при облучении до доз 1 MGy прочность

древесины практически не изменяется, в то время как при 5 MGy прочность при сжатии снижается на 30%. Скорость ползучести — значительно более чувствительная характеристика, чем величина прочности, поэтому влияние облучения на нее может проявляться при меньших дозах. Отмеченная выше немонотонность

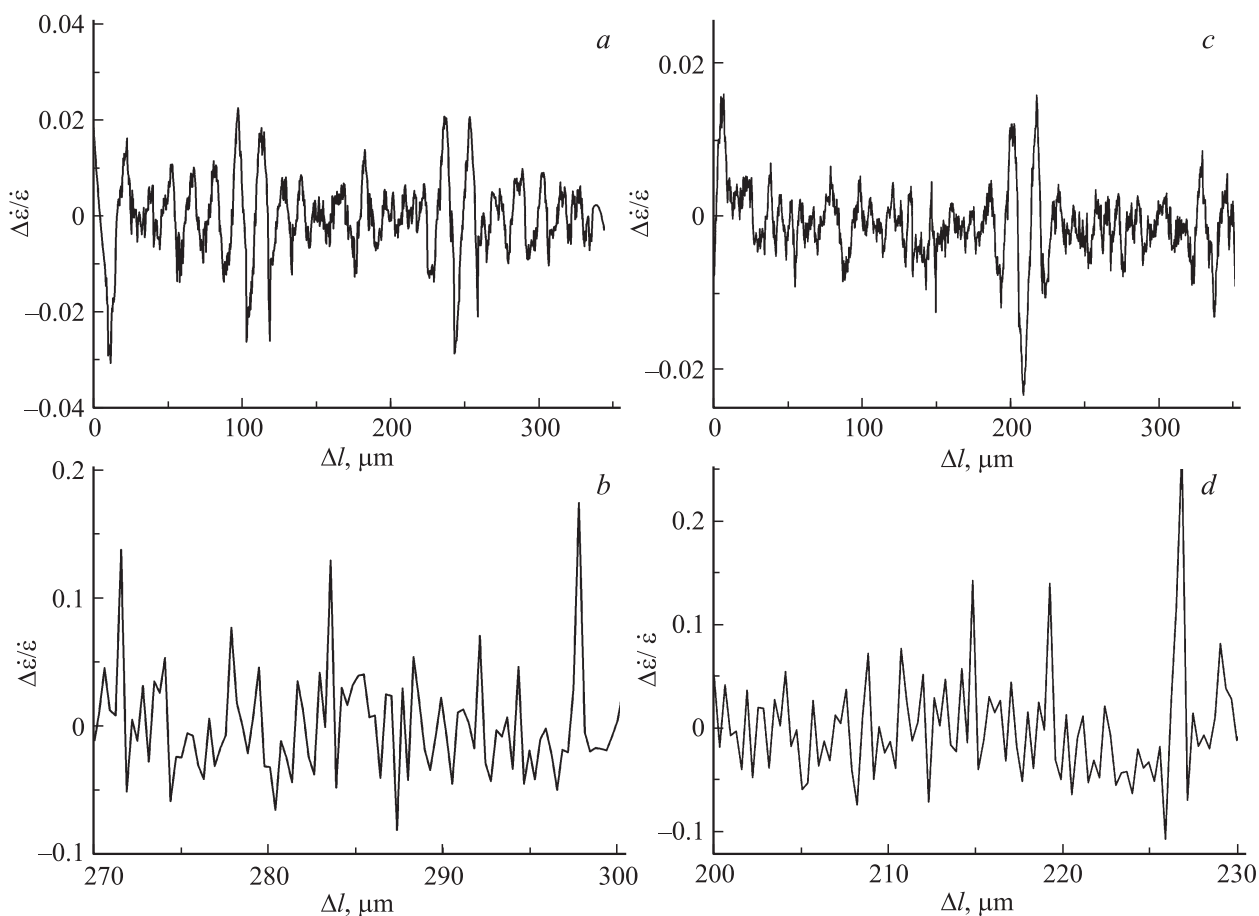


Рис. 4. Сглаженные (a, c) и измеренные (b, d) зависимости относительной величины скачка скорости деформации от изменения длины образца. Доза облучения, kGy: 0 (a, b), 50 (c, d).

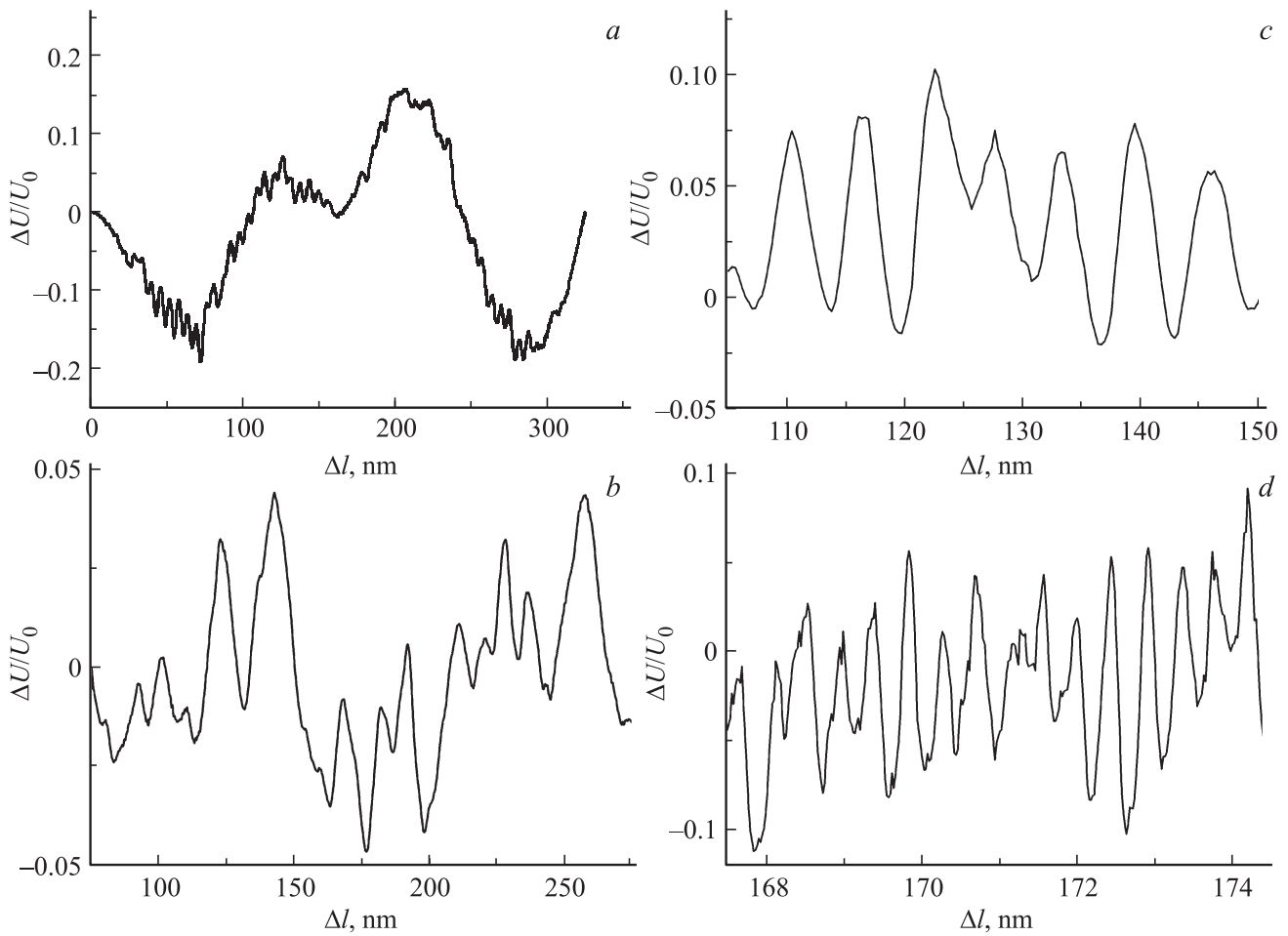


Рис. 5. Примеры нанометровых скачков деформации разного размера. Доза облучения, кГу: 0 (*a, c*), 30 (*b*), 50 (*d*). Средние размеры скачков деформации, нм: 110 (*a*), 20 (*b*), 6 (*c*), 0.5 (*d*).

зависимости критической деформации и относительного времени перехода от упрочнения к разупрочнению с ростом дозы облучения может быть вызвана тем, что при величине поглощенной дозы до ~ 50 кГу эффект связан с изменением структуры только полимера. В области доз от 50 до 100 кГу происходит согласованное изменение структуры древесины и полимера, и доля неопасной затухающей ползучести возрастает.

Высокая точность измерения скорости деформации интерференционным методом на базе линейных перемещений $\Delta l_0 = 325$ нм позволила наблюдать неоднородность (скачки) скорости и величины деформации. Скачки скорости деформации хорошо видны на ее зависимости от времени (рис. 1, *a*). Однако кривая ползучести $\varepsilon(t)$ выглядит плавной из-за малости Δl_0 (рис. 1, *b*). На рис. 2 приведены временные зависимости относительного изменения скорости деформации $\Delta\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}$, где $\Delta\dot{\varepsilon}$ — отклонение измеренной скорости деформации от ее значения на плавной сглаженной кривой, для необлученных и облученных до 15 кГу образцов WPC. Видно, что кратковременные относительные ускорения деформации больше, чем замедления, особенно для не-

облученных образцов. Максимальные скачки скорости деформации необлученных образцов $\Delta\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}$ достигают величины 0.5, в то время как для облученных до 15 кГу образцов $\Delta\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}$ не превышает 0.2. Увеличение дозы облучения до 100 кГу не приводит к заметному изменению вида кривых $\Delta\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}(\Delta l)$. В табл. 2 приведены среднеквадратичные отклонения относительного изменения скорости деформации $S_{\Delta\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}}$ для всех испытанных образцов. Каждое значение $S_{\Delta\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}}$ получено по результатам измерений ~ 1300 значений $\Delta\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}$. Как видно из таблицы, $S_{\Delta\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}}$ уменьшается при облучении до дозы 30 кГу, а дальше остается примерно постоянной. Это изменение связано с поведением больших положительных скачков $\Delta\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}$, т. е. с правым крылом распределений $\Delta\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}$, которые приведены на рис. 3. Максимумы распределения слегка сдвинуты вправо от нуля, а кривые в области больших отклонений для необлученных образцов идут выше остальных. Ниже располагается кривая для образцов, облученных до 15 кГу, еще ниже — все остальные, разница между которыми невелика. Количественно этот эффект можно оценить, сравнивая среднеквадратичные отклонения для

отрицательных ($S_{\frac{\Delta\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}}}$ left) и положительных ($S_{\frac{\Delta\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}}}$ right) скачков скорости деформации (см. табл. 2).²

Величину скачков деформации (осевого перемещения при сжатии) предложено оценивать по расстоянию между близкими по размеру скачками скорости деформации на зависимости $\dot{\epsilon}(\Delta l)$ или $\Delta\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}(\Delta l)$ [8–13]. Используя экспериментальные (растянутые малые участки кривых, подобных изображенным на рис. 2) и сглаженные зависимости $\Delta\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}(\Delta l)$, можно выделить характерные размеры Δl в микрометровой области. На рис. 4 показаны участки зависимости $\Delta\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}(\Delta l)$, построенные по экспериментальным точкам при изменении длины образца $\Delta l = 30 \mu\text{m}$, и участки сглаженной кривой с $\Delta l = 350 \mu\text{m}$ для необлученного и облученного до 50 kGy образца WPC. Анализ размеров скачков деформации по расстояниям между всеми соседними пиками на рис. 4, *a, b* показывает, что их можно разделить на две группы: с размерами около 1–2 и 10–15 μm . Средняя величина скачка для необлученного WPC составляет 1.4 ± 0.5 и $13.5 \pm 3.7 \mu\text{m}$ для малых (микрометровых) и для более крупных скачков соответственно. На рис. 4, *b* видны два больших интервала (15.7 и 11.5 nm), что хорошо совпадает с размером скачка, определенным по сглаженной кривой (рис. 4, *a*). Размеры скачков деформации для облученных образцов приведены в табл. 2. В зависимости от дозы облучения наблюдается зависимость, близкая к описанной выше для среднеквадратичного отклонения скорости деформации: при малых дозах размер скачков уменьшается, а затем остается примерно постоянным.

Оценка характеристик нанометровых скачков скорости и величины деформации проводилась по выбранным биениям на экспериментально зарегистрированной „кривой биений“ вблизи минимума скорости деформации [8]. Для нанометровых скачков наблюдаются большие значения среднеквадратичных отклонений скорости по сравнению с микрометровыми скачками (см. табл. 2), что, возможно, определяется более высокой степенью локализации деформации. Не исключено также влияние уровня шума на величину сигнала U . Направление изменения $S_{\frac{\Delta U}{U_0}}$ с ростом дозы облучения оказалось противоположным рассмотренному выше для микрометровых скачков скорости: $S_{\frac{\Delta U}{U_0}}$ растет с увеличением дозы. Скачки величины сигнала $\Delta U/U_0$ для облученных образцов можно разделить на три группы: большие (десятки nm), средние (единицы nm) и малые (1 nm и менее). Для необлученных образцов наблюдались также скачки деформации размером более 100 nm. На рис. 5 приведены примеры скачков для облученных и необлученных образцов, а в табл. 2 указаны средние размеры часто встречающихся скачков.

² Заметим, что если принять отмеченный выше факт расположения минимума скорости вблизи 1/3 полного времени испытания, то значения приведенных в табл. 1 значений среднеквадратичных отклонений не являются независимыми, а связаны соотношением: $S_{\frac{\Delta\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}}} = \left(1/3(S_{\frac{\Delta\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}}}$ left)² + 2/3($S_{\frac{\Delta\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}}}$ right)²)^{0.5}, в чем можно убедиться, используя приведенные в табл. 2 числа.

Облучение приводит к уменьшению размеров скачков. Практически пропадают очень крупные скачки, которые наблюдались в необлученных образцах, и появляются очень мелкие скачки. С увеличением дозы облучения наблюдается тенденция к уменьшению размера скачков и появлению очень мелких скачков деформации. Полученные результаты подтверждают предположение о том, что разрушение под действием облучения цепных молекул полимера и дерева приводит к уменьшению размеров частиц, согласованное движение которых обеспечивает деформацию на разных ее уровнях.

4. Заключение

Использование прецизионной методики измерения скорости деформации позволяет получить новые характеристики процесса на разных его уровнях. В настоящей работе изучено влияние γ -облучения на скорость ползучести образцов WPC и характеристики ее скачков на микро- и наноуровне. Наличие минимума на зависимости скорости ползучести от времени позволило сопоставить изменение его координат и деформации в минимуме для образцов, подвергнутых облучению до доз 0–100 kGy. Рассчитано среднеквадратичное отклонение скорости деформации от ее значений на сглаженной зависимости скорости от деформации в микро- и нанометровом диапазонах. Полученные данные позволяют описать деформацию WPC как многоуровневый процесс с преобладанием двух микрометровых (1–2 и 10–15 μm) и двух (для доз 0–50 kGy) и трех (для 100 kGy) нанометровых (от < 1 до > 100 nm) характерных размеров элементарных перемещений (скачков деформации). Микрометровые скачки деформации необлученных образцов меньше, чем облученных. Так же себя ведет среднеквадратичное отклонение $S_{\frac{\Delta\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}}}$ и величина скорости деформации в ее минимуме. У нанометровых скачков всего обнаружено четыре подуровня. Среднеквадратичное отклонение $S_{\frac{\Delta U}{U_0}}$ растет с ростом дозы облучения образцов, что, возможно, связано с уменьшением скорости деформации в ее минимуме при росте дозы облучения. Подобная зависимость $S_{\frac{\Delta U}{U_0}}$ от скорости деформации наблюдалась в [14] для PTFE. Роль нанометровых скачков, по-видимому, заключается в формировании скачков следующего уровня — микрометровых, которые образуют макроскопическую деформацию образца. Изменение характеристик микрометровых скачков деформации (размера и среднеквадратичного отклонения скорости) при облучении образцов хорошо соответствует изменению деформации перехода к ускоренной ползучести, что подтверждает предположение о существовании взаимосвязи микрометровых скачков скорости и величины деформации с макроскопической деформацией образца.

Список литературы

- [1] В.К. Милинчук, Э.Р. Клишпонт, В.И. Тупиков. Основы радиационной стойкости органических материалов. Энергоатомиздат, М. (1994). 256 с.
- [2] В.С. Иванов. Радиационная химия полимеров. Химия, Л. (1988). 320 с.
- [3] А.С. Фрейдин. Действие ионизирующей радиации на древесину и ее компоненты. Гослесбумиздат, М.–Л. (1961). 119 с.
- [4] D. Ndiaye, A.M. Badji, A. Tidjani. J. Comp. Mater. (2013). <http://jcm.sagepub.com/content/early/2013/10/11/0021998313506241>
- [5] A. Palm, J. Smith, M. Driscoll, L. Smith, L.S. Larsen. Phys. Procedia **66**, 595 (2015).
- [6] Н.Н. Песчанская. Высокомолекуляр. соединения А **31**, 1181 (1989).
- [7] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **40**, 9, 1635 (1998).
- [8] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская. ФТТ **51**, 6, 1087 (2009).
- [9] Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман, П.Н. Якушев, А.С. Смолянский, А.С. Шведов. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 10, 1514 (2009).
- [10] Н.Н. Песчанская, А.С. Смолянский, А.С. Шведов. ФТТ **51**, 6, 1218 (2009).
- [11] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, А.С. Смолянский, А.С. Шведов, В.Г. Черемисов. ФТТ **52**, 2, 248 (2010).
- [12] В.В. Шпейзман, П.Н. Якушев, Л.И. Трахтенберг, А.С. Смолянский. ФТТ **56**, 12, 2399 (2014).
- [13] В.В. Шпейзман, Т.С. Орлова, Б.К. Кардашев, Б.И. Смирнов, A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico. ФТТ **56**, 522 (2014).
- [14] В.В. Шпейзман, П.Н. Якушев, Н.Н. Песчанская, Ж.В. Мухина, А.С. Шведов, В.Г. Черемисов, А.С. Смолянский. ФТТ **54**, 6, 1149 (2012).