

04,08

## Влияние фотовозбуждения на спектры ЭПР $\text{Mo}^{5+}$ в кристаллах $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Ce}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$ , отожженных в атмосфере $\text{CO}_2$

© А.А. Рядун, В.А. Надолинный, А.А. Павлюк, В.А. Трифонов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Новосибирск, Россия

E-mail: spectr@niic.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2012 г.

В окончательной редакции 18 сентября 2012 г.)

Исследовано влияние восстановительного отжига в атмосфере  $\text{CO}_2$  при  $700^\circ\text{C}$  на свойства кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , активированных ионами церия и меди. Исследование отожженных в  $\text{CO}_2$   $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  методом ЭПР показывает, что в результате отжига образуются кислородные вакансии в позициях, граничащих с кислородным октаэдром лития  $M3$  и кислородным тетраэдром молибдена  $\text{Mo1}$ . При этом зарядовое состояние молибдена становится  $\text{Mo}^{5+}$  и проявляется в спектрах ЭПР в виде одного магнитно-неэквивалентного положения. Анализ угловой зависимости спектра ЭПР  $\text{Mo}^{5+}$  позволил рассчитать параметры спектра  $g_{\parallel} = 1.862$ ,  $g_{\perp} = 1.933$ ,  $A_{\parallel} = 71.8 \text{ G}$ ,  $A_{\perp} = 34.1 \text{ G}$ . В спектрах ЭПР обнаружен эффект кросс-релаксации на СТС от изотопа молибдена  $^{97}\text{Mo}$ . Фотовозбуждение кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , активированных ионами церия, приводит к насыщению спектра ЭПР от  $\text{Mo}^{5+}$  и проявлению СТС от одного атома лития с константой СТС, равной  $14 \text{ G}$ . Для кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , активированных ионами меди, в исходных кристаллах наблюдается очень слабый спектр ЭПР от  $\text{Mo}^{5+}$ . При фотовозбуждении происходит увеличение интенсивности этого спектра на порядок и появление спектра ЭПР от ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Предполагается, что такое поведение спектров ЭПР от ионов молибдена в кристаллах  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , активированных ионами церия и меди, при фотовозбуждении обусловлено разным расположением уровней энергии ионов церия и меди относительно уровня энергии иона молибдена.

### 1. Введение

Широкое применение сцинтилляционных кристаллов в различных областях науки и техники вызывает интерес к изучению их свойств и стимулирует поиск новых, отвечающих современным требованиям материалов. Основными требованиями, предъявляемыми к сцинтилляционным материалам с учетом их практического применения, являются увеличение светимости, уменьшение времени послесвечения, увеличение энергетического разрешения и уменьшение дозы облучения при использовании в медицинских томографах [1].

В последнее время интерес исследователей сместился в область оксидных соединений шестивалентного молибдена, в частности, в связи с тем, что эти соединения позволяют решить задачу регистрации двойного безнейтринного  $\beta$ -распада ( $0\nu 2\beta$ ) [2]. Поэтому предполагается, что монокристаллы молибдатов могут быть перспективными в качестве детекторов для таких экспериментов.

В последние годы появились публикации, посвященные выращиванию и исследованию свойств кристаллов  $\text{ZnMoO}_4$  [3,4] и двойного молибдата  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  [5,6]. Авторам работ [5,6] удалось вырастить методом Чохральского кристаллы только сантиметрового размера, что, видимо, в первую очередь связано с проблемой роста больших однородных кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Другой осложняющей проблемой могла быть нестехиометрия данного соединения, не позволяющая создать наиболее оптимальные условия роста кристаллов и приводящая к неоднородности кри-

сталлов и образованию других фаз. Однако такая возможность не учитывалась ранее при изучении фазовой диаграммы системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$  [6,7]. Авторами работ [8,9] на основании скорректированной фазовой диаграммы [10] были выращены низкоградиентным методом Чохральского крупные (до  $100 \text{ mm}$ ) кристаллы  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Были изучены свойства как беспримесных, так и активированных ионами переходных металлов кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  и показано, что наблюдаемая люминесценция в длинноволновой области обусловлена катионными вакансиями.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния вводимых примесных ионов церия и меди на спектры ЭПР ионов  $\text{Mo}^{5+}$ , образующихся при отжиге кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  в восстановительной среде.

### 2. Эксперимент

Кристаллы выращивались из расплава смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{ZnO}$ . Поскольку литий-цинковый молибдат плавится с частичным разложением:  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{MoO}_4 + 2\text{ZnMoO}_4$ , для устранения образования  $\text{ZnMoO}_4$  брали избыток как  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , так и  $\text{MoO}_3$  в количестве  $10\text{--}15 \text{ mol.}\%$  по отношению к стехиометрическому составу.

Оптически однородные кристаллы выращивались в условиях низких градиентов температуры ( $\sim 1 \text{ K/cm}$ ) методом Чохральского [11] на затравках, ориентированных по [100] и [010], из платинового тигля диаметром

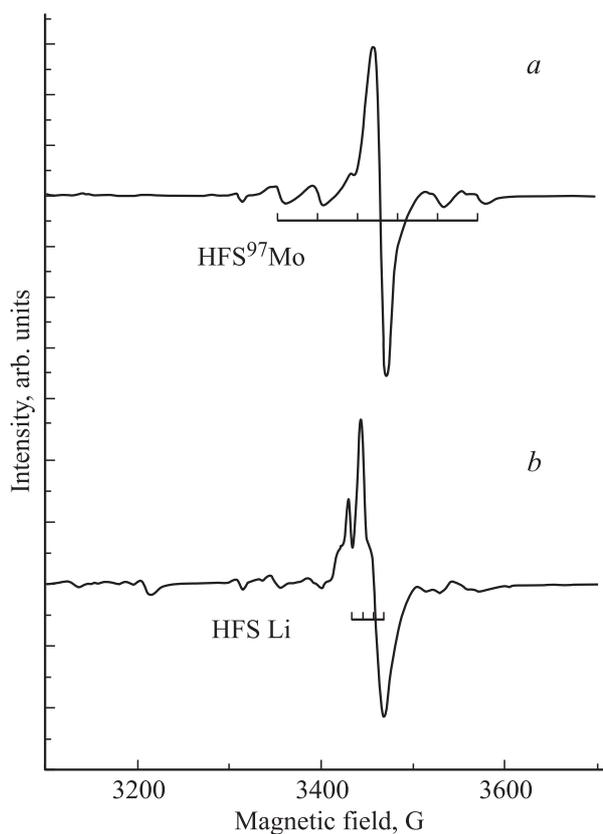
70 mm и высотой 120 mm. Скорость вытягивания заготовки по [100] составляла  $\sim 0.5$  mm/h. Для введения в структуру кристалла ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) в шихту добавлялся 1 mol.% оксидов указанного металла. Спектры ЭПР записывались на спектрометре фирмы Varian E-109, оборудованном устройством аналого-цифрового преобразования сигнала и оригинального программного обеспечения для накопления и обработки спектров, при температурах 77 и 300 К. Моделирование угловой зависимости спектров ЭПР проводилось в программе, разработанной Чернеем, в среде MatLAB [12]. Фотовозбуждение кристаллов осуществлялось непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра при температуре 77 К с помощью ртутной лампы ДРШ 500.

### 3. Результаты и их обсуждение

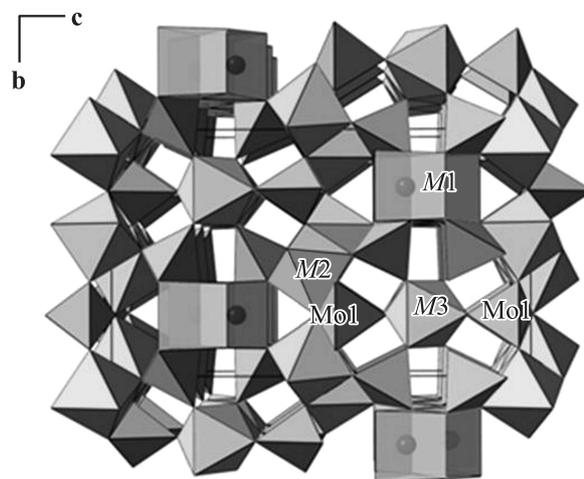
Структура кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  исходно допускает нестехиометрию по литию и цинку. Поскольку ионы лития и цинка разнозарядные, образуются катионные вакансии, обеспечивающие зарядовую компенсацию [8]. Для создания кислородных вакансий отжиг кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  проводился в атмосфере  $\text{CO}_2$  при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течение 20 h, так как при этой температуре  $\text{CO}_2$  частично диссоциирует с образованием  $\text{CO}$ , который и создает восстановительную атмосферу. До отжига кристаллы  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , активированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , имели бледно-желтую окраску. После отжига кристаллы  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , активированные как ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , так и ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , приобретают серую окраску. Кристаллы слегка прозрачны вдоль кристаллографических направлений **b** и **c** и имеют плотную окраску и совершенно непрозрачны вдоль кристаллографического направления **a**.

3.1. ЭПР отожженных кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ . В спектрах ЭПР отожженных кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$  при 77 К наблюдается спектр с электронным спином  $S = 1/2$  и сверхтонкой структурой (СТС) от изотопа молибдена  $^{97}\text{Mo}$  ( $I = 5/2$ , естественная распространенность 9.56%) (рис. 1, *a*). Такое электронное состояние реализуется для ионов молибдена в случае зарядового состояния  $\text{Mo}^{5+}$ , причем в спектрах ЭПР наблюдается одно магнитно-неэквивалентное положение. Наблюдаемые дополнительные линии при исследовании угловой зависимости спектров ЭПР имеют углы разориентации, равные нескольким градусам, и обусловлены растрескиванием кристалла при отжиге и разориентацией блоков. Структурное положение  $\text{Mo}^{5+}$  соответствует позиции Mo1, а направления главных значений *A*- и *g*-тензоров — направлению Mo–кислородная вакансия–Li, находящийся в позиции M3 (рис. 2).

В этом случае два кислородных тетраэдра молибдена в позиции Mo1 расположены симметрично относительно позиции лития M3 и направления Mo–кислородная вакансия для обоих тетраэдров совпадают. Более вероятно,

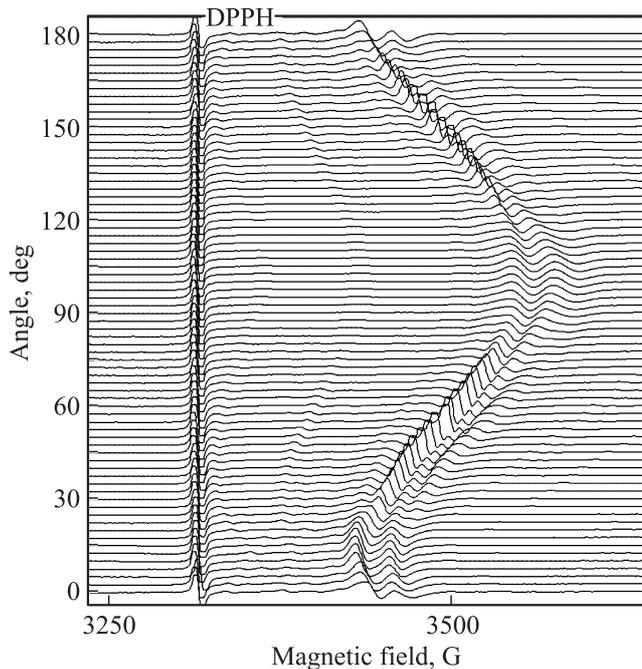


**Рис. 1.** Спектр ЭПР  $\text{Mo}^{5+}$  при 77 К. *a* — до фотовозбуждения,  $A(^{97}\text{Mo}) = 71$  G, *b* — после фотовозбуждения,  $A(\text{Li}) = 14$  G (HFS — сверхтонкая структура).



**Рис. 2.** Структура кристалла  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Наблюдаемый спектр ЭПР  $\text{Mo}^{5+}$  относится к позиции Mo1.

что образование кислородной вакансии происходит на позициях кислорода, расположенных между позициями молибдена Mo1 и лития M3. Спектры ЭПР от ионов церия в исследуемых кристаллах при температурах 300 и 77 К не зарегистрированы. Как следует из литературных данных [12], парамагнитное состояние  $\text{Ce}^{3+}$  имеет



**Рис. 3.** Угловая зависимость спектра ЭПР  $\text{Mo}^{5+}$  при вращении образца  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Ce}^{3+}$  в плоскости  $bc$  с шагом  $2.5^\circ$  DPPH — дифенилпикрилгидразил, который используется в качестве эталона по  $g$ -фактору.

очень короткие времена релаксации и для наблюдения их спектров ЭПР необходимы гелиевые температуры.

Анализ угловых зависимостей спектров ЭПР ионов  $\text{Mo}^{5+}$  (рис. 3) при вращении вокруг кристаллографических осей  $a, b$  и  $c$  с использованием программы [12] позволил рассчитать параметры спин-гамильтониана для ионов  $\text{Mo}^{5+}$ .

Моделированные угловые зависимости хорошо согласуются с экспериментальными и описываются спин-гамильтонианом

$$\hat{H} = g_{xx}\beta H_x S_x + g_{yy}\beta H_y S_y + g_{zz}\beta H_z S_z + A_{xx}S_x I_x + A_{yy}S_y I_y + A_{zz}S_z I_z$$

при следующих значениях его параметров:

$$g_{\parallel} = 1.862, \quad g_{\perp} = 1.933, \quad A_{\parallel} = 71.8 \text{ G}, \quad A_{\perp} = 34.1 \text{ G}.$$

Направления главных значений  $g$ -фактора совпадают с направлениями главных значений  $A$ -тензора и составляют эйлеровы углы  $Y = 49.34^\circ, \Psi = 10.95^\circ, Q = -45.53^\circ$ .

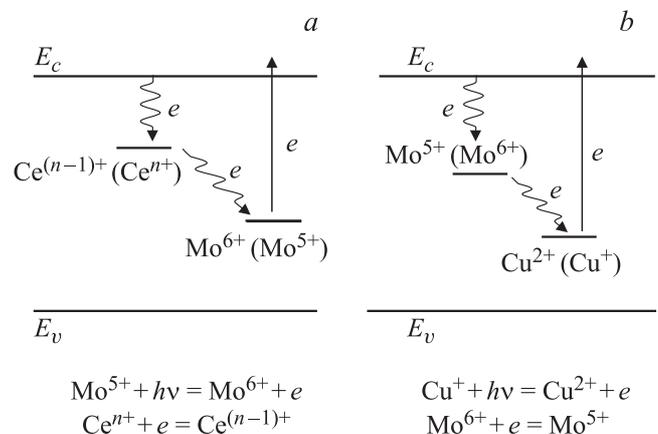
Компоненты наблюдаемого спектра ЭПР сверхтонкой структуры от изотопа  $^{97}\text{Mo}$  имеют разные интенсивности (рис. 1,  $a$ ), что позволило предположить наличие кросс-релаксационных процессов. Механизм ядерной поляризации при электронно-ядерной кросс-релаксации (ЭЯКР) был изучен в работе [13]. Такой механизм возможен при существовании двух сортов электронных спинов:  $S_1$  и  $S_2$ . ЭЯКР происходит за счет одновременного переворота трех частиц: (спина  $S_1$ , спина  $S_2$  и ядерного

спина  $I$ ) при сохранении их суммарной зеемановской энергии. В результате этого часть линий спектра ЭПР насыщается высокочастотным полем. В нашем случае такими спектрами являются спектры от двух изотопов молибдена, один из которых имеет ядерный спин  $I = 0$ , а другой —  $I = 5/2$ .

Для проверки наличия процессов кросс-релаксации в данной системе проведены эксперименты с фотовозбуждением образца  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Ce}^{3+}$  при 77 К. Предполагалось, что фотовозбуждение и последующая релаксация возбужденного состояния приведут к заселенности верхних уровней  $\text{Mo}^{5+}$ , что обеспечит насыщение ЭПР-переходов на этих уровнях. При наличии неоднородно уширенных линий спектра ЭПР за счет неразрешенной СТС возможно ее проявление на фоне насыщения основной части линии вследствие того, что это (СТВ) обеспечивает дополнительный механизм релаксации.

Фотовозбуждение проводилось при температуре 77 К непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. При фотовозбуждении интенсивность спектра ЭПР от  $\text{Mo}^{5+}$  уменьшается. Линия спектра ЭПР становится асимметричной из-за появления на ее низко полевого крыле двух узких линий с полушириной  $\Delta H = 4 \text{ G}$  и расщеплением  $A = 14 \text{ G}$  (рис. 4,  $b$ ). После прекращения облучения светом в темновых условиях наблюдается постепенное восстановление интенсивности линий спектра ЭПР при одновременном уширении двух узких линий в низкополевой части линии основного перехода. После длительного времени нахождения образца в темновых условиях при 77 К интенсивность и симметричная форма линии восстанавливаются. Нагрев облученного образца до комнатной температуры также восстанавливает спектр ЭПР иона молибдена  $\text{Mo}^{5+}$ .

Наблюдаемое уменьшение интенсивности спектра ЭПР ионов  $\text{Mo}^{5+}$  при фотовозбуждении может происходить вследствие изменения зарядового состояния молибдена до  $\text{Mo}^{6+}$  при переходе электрона с уровня  $\text{Mo}^{5+}$  в зону проводимости и захватом его на электронные



**Рис. 4.** Схема электронных переходов для кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , активированных ионами церия ( $a$ ) и ионами меди ( $b$ ), после фотовозбуждения.

ловушки. Такими электронными ловушками в данной структуре могут быть катионные вакансии и уровни, создаваемые ионами церия (см. схему на рис. 4, а). Последующее освобождение электрона из ловушек и восстановление состояния  $\text{Mo}^{5+}$  должны приводить к большей заселенности верхнего зеемановского уровня.

Что касается появления на крыле низкополевой части линии спектра ЭПР двух разрешенных узких линий, то они являются частью дополнительной СТС от атома с ядерным моментом  $I = 3/2$ , которая проявляется из-за насыщения низкополевой части линии. До насыщения ЭПР-переходов эти линии не разрешались, по-видимому, на фоне наложения других СТС с меньшими константами СТВ. Четыре линии СТС соответствуют наличию взаимодействия с атомом, имеющим ядерный момент  $I = 3/2$ , примерно со 100% естественной распространенностью. Таким атомом в данной системе является литий. Отдельного обсуждения требуют вопросы: почему атом лития один и каково его структурное положение? В структуре литий-цинкового молибдата ионы молибдена находятся в кислородном тетраэдре. Атомы кислорода из окружения молибдена являются компонентами октаэдрического окружения лития. Удаление из окружения ионов молибдена одного иона кислорода, с одной стороны, переводит ионы молибдена в состояние  $\text{Mo}^{5+}$ . По-видимому, такой процесс происходит при удалении кислорода, соединяющего кислородный тетраэдр молибдена с кислородным октаэдром в позиции МЗ. С другой стороны, не исключено, что при наличии в позиции МЗ цинка происходит перегруппировка катионов цинка на литий для обеспечения зарядовой компенсации при удалении кислорода.

После фотовозбуждения при низкой температуре система медленно релаксирует. Это связано с туннелированием электронов с электронных ловушек, которыми могут быть состояния церия или катионные вакансии, на уровне иона молибдена  $\text{Mo}^{6+}$  и образованием  $\text{Mo}^{5+}$ . При этом реализуется возбужденное состояние  $\text{Mo}^{5+*}$ . В результате этого заселенность верхних зеемановских уровней становится выше равновесной и реализуется эффект насыщения спектра ЭПР. Частично насыщение линии ЭПР снимается за счет сверхтонкого взаимодействия с Li, что в свою очередь приводит к появлению в низкополевой области спектра СТС от Li с ядерным моментом  $I = 3/2$ . В темновых условиях при температуре 77 К происходит постепенное восстановление исходного спектра, наблюдаемого до фотовозбуждения.

При нагреве до комнатной температуры спектр ЭПР также быстро приобретает первоначальный вид, что указывает на то, что система возвращается в исходное состояние.

Регистрация СТС от одного атома лития с константой СТС  $A(\text{Li}) = 14 \text{ G}$  требует особого обсуждения. Расчетные данные для атома лития в случае 100% локализации неспаренного электрона дают величину изотропной части константы СТВ, равную 143.4 G. Экспериментально наблюдаемая величина  $A_{\text{iso}} = 14 \text{ G}$  соответствует 10%

локализации неспаренного электрона на атоме лития. Как было отмечено выше, ионы молибдена связаны через кислород с ионами лития, и более вероятно, что именно в этом положении образуются кислородные вакансии. Расстояние Li–Mo в структуре кристалла составляет 3.73 Å, поэтому наличие 10% спиновой плотности на атоме лития означает уменьшение расстояния Li–Mo за счет удаления кислорода и наблюдается достаточно большое перекрытие  $s$ -орбитали лития и  $d_{z^2}$ -орбитали иона  $\text{Mo}^{5+}$ .

3.2. ЭПР отожженных кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Cu}^{2+}$ . В отличие от кристаллов литий-цинкового молибдата, активированных ионами церия, после отжига кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Cu}^{2+}$  в атмосфере  $\text{CO}_2$  в спектрах ЭПР не наблюдается сигнала от меди  $\text{Cu}^{2+}$ . Кроме того, спектр от ионов  $\text{Mo}^{5+}$  также имеет очень слабую интенсивность (рис. 5, а).

Облучение кристаллов светом при 77 К приводит к появлению интенсивных спектров ЭПР от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  (рис. 5, б). После прекращения облучения кристалла в темноте происходит постепенное уменьшение интенсивности обоих спектров ЭПР. Подобную перезарядку ионов меди и молибдена можно объяснить тем, что в запрещенной зоне ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  имеют уровни энергии ниже, чем  $\text{Mo}^{5+}$ . Поэтому происходит

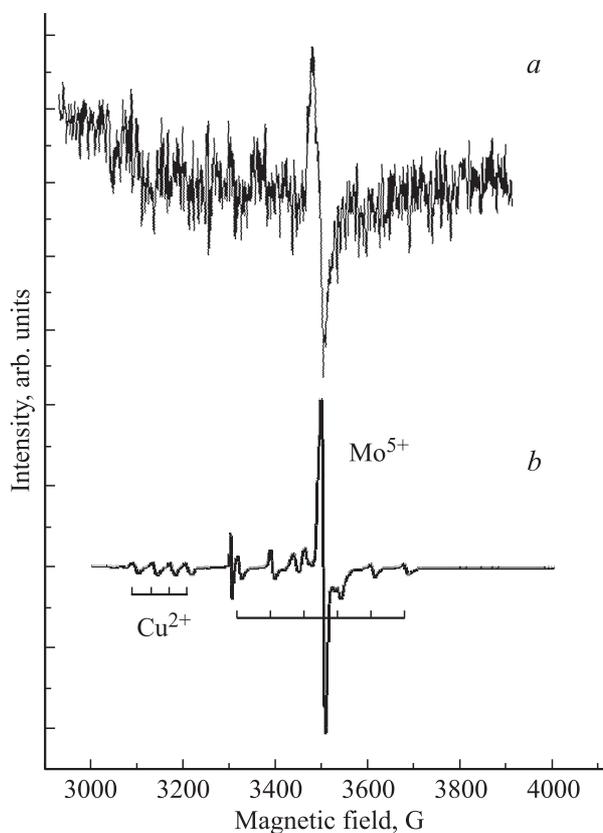


Рис. 5. Спектр ЭПР при 77 К кристалла  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , активированного ионами меди и отожженного в атмосфере  $\text{CO}_2$ . а — до фотовозбуждения, б — после УФ-фотовозбуждения.

туннелирование электронов с уровней  $\text{Mo}^{5+}$  на уровни  $\text{Cu}^{2+}$ , которое переводит их в состояние  $\text{Mo}^{6+}$  и  $\text{Cu}^+$  соответственно. Фотовозбуждение при 77 К вызывает обратный процесс через возбуждение электронов из состояния  $\text{Cu}^+$  в зону проводимости и их захват на уровни  $\text{Mo}^{6+}$ , что возвращает ионы в состояние  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  (см. схему рис. 4, b).

#### 4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования отожженных в атмосфере  $\text{CO}_2$  кристаллов литий-цинкового молибдата показали, что при таком отжиге образуются кислородные вакансии с одновременным переводом ионов молибдена в состояние  $\text{Mo}^{5+}$ . Определены параметры спин-гамильтониана парамагнитного состояния молибдена. При низкотемпературном фотовозбуждении кристаллов, активированных ионами церия, обнаружено насыщение линий спектра ЭПР ионов  $\text{Mo}^{5+}$  и разрешение слабого СТВ от одного иона лития. Отжиг кристаллов литий-цинкового молибдата, активированных ионами меди, наряду с образованием кислородной вакансии приводит к перезарядке ионов молибдена  $\text{Mo}^{5+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Mo}^{6+}$  и  $\text{Cu}^+$ . Предложена модель процесса перезарядки центров при фотовозбуждении и релаксации возбужденных состояний, согласно которой уровни энергии иона церия находятся выше, а уровни  $\text{Cu}^{2+}$  ниже уровней состояния  $\text{Mo}^{5+}$ . В результате для пары парамагнитных состояний  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  удалось обнаружить в спектрах ЭПР эффекты кросс-релаксации и при насыщении линий спектра ЭПР  $\text{Mo}^{5+}$  удалось разрешить слабую СТС от одного атома лития вблизи кислородной вакансии. Не исключается, что при образовании кислородной вакансии происходит перегруппировка ионов цинка и лития в позиции M3.

#### Список литературы

- [1] M. Globus, B. Grinyov, J.K. Kim. Inorganic scintillators for modern and traditional applications. Institute for Single Crystals, Kharkiv Ukraine (2005). 583 p.
- [2] G. Audi, A.H. Wapstra, C. Thibault. Nucl. Phys. A **729**, 337 (2003).
- [3] V.B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl, M.S. Mykhaulyk. Phys. Status Solidi B **242**, 17 (2005).
- [4] Yu.G. Zdesenko, B.N. Kropivnyanskii, V.N. Kuts, A.S. Nikolaiko, V.T. Gabrielyan, S.V. Akimov. Instrum. Exp. Tech. **39**, 362 (1996).
- [5] L. Xue, Y. Wang, P. Ly, D. Chen, Z. Lin, J. Liang, F. Huang, Z. Xie. Cryst. Growth Design **9**, 914 (2009).
- [6] В.А. Ефремов, В.К. Трунов. ЖНХ **20**, 2200 (1975).
- [7] В.А. Ефремов, Ю.Г. Петросян, В.М. Жуковский. ЖНХ **22**, 175 (1977).
- [8] V.A. Nadolnny, A.A. Pavlyuk, A.A. Ryadun, A.A. Trifonov, C.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova, E.S. Zolotova, V.F. Plyusnin, M.I. Rakhmanova, E.G. Boguslavsky. Functional Mater. **18**, 3, 1 (2011).
- [9] В.А. Надолинный, А.А. Павлюк, С.Ф. Солодовников, З.А. Солодовникова, Е.С. Золотова, Н.А. Небогатикова, В.Ф. Плюснин, А.А. Рядун. ЖСХ **52**, 730 (2011).
- [10] S.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova, E.S. Zolotova, L.I. Yudanova, T.Yu. Kardash, A.A. Pavlyuk, V.A. Nadolnny. J. Solid State Chem. **182**, 1935 (2009).
- [11] A.A. Pavlyuk, Ya.V. Vasiliev, L.Yu. Kharchenko, F.A. Kuznetsov. Proc. of the Asia Pacific Society for Advanced Materials (APSAM-92). Shanghai (1992). P. 164.
- [12] Н.В. Черней, В.А. Надолинный. Завод. лаб. **72**, 20 (2006).
- [13] В.А. Ацаркин. УФН **126**, 1, 3 (1978).