Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 11, с. 827 – 832

Зондовая мёссбауэровская спектроскопия границ зерен нанокристаллической системы Mo – O, полученной механическим сплавлением

Е. П. Елсуков[1]), *А. В. Протасов*

Физико-технический институт Уральского отд. РАН, 426000 Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 8 октября 2010 г.

После переработки 8 ноября 2010 г.

Методами мёссбауэровской спектроскопии на примесных атомах изотопа ^{57}Fe (1 ат.%), рентгеновской дифракции и Оже-спектрометрии изучена локализация атомов Fe в процессе механического сплавления порошкового композита Mo с 8 ат.% O на границах зерен ОЦК Mo. Процесс начинается с формирования наноструктуры ($\sim$ 10 нм) в ОЦК Mo и заканчивается образованием ОЦК пересыщенного твердого раствора с атомами O в позициях внедрения и атомами Fe в позициях замещения. Наличие кислорода в границах зерен ОЦК Mo приводит к необычно большому значению изомерного сдвига (2 мм/с относительно α-Fe) для зернограничной компоненты в мёссбауэровском спектре, что позволяет рассматривать комплексы ^{57}Fe-O в качестве нового зонда для изучения границ зерен порошковых нанокристаллических материалов. В результате в механоактивированной системе выделены три структурные составляющие: граница зерна и приграничные искаженные зоны с общим названием интерфейс, зерно с совершенной (без дефектов) структурой. Для порошковых нанокристаллических ($\sim$ 10 нм) материалов, подвергнутых интенсивной механической обработке в шаровой планетарной мельнице, получена экспериментальная оценка средних по всему объему частиц ширин нерелаксированных границы зерна и интерфейса в 0.2 и 1 нм, соответственно.

С самого начала исследований нанокристаллических материалов, полученных интенсивной пластической деформацией (ИПД), возник вопрос об особенностях их структуры. Широкое распространение получила модель Гляйтера [1], в которой на основании результатов мёссбауэровского эксперимента [2] и компьютерного моделирования однокомпонентный нанокристаллический материал представляется состоящим из двух структурных компонентов: зерен-кристаллитов с совершенной (бездефектной) атомной структурой и зернограничных областей, характеризующихся отсутствием не только дальнего, но и ближнего порядков (“gas-like” состояние). Фактически модель Гляйтера является развитием островной модели Мотта [3] для нанокристаллических систем. Однако исследования, выполненные на подвергнутых ИПД материалах с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной [4 – 7] и полевой ионной [8] микроскопии, подтвердили модель Гляйтера в части совершенных зерен-кристаллитов, но показали, что границы зерен (ГЗ) являются более узкими, а в приграничной зоне можно выделить области, в которых решетка упруго деформирована. Следует отметить, что большинство исследований было выполнено на массивных образцах, деформированных сдвигом под высоким давлением или равноканальным угловым прессованием, для которых характерные размеры зерен в металлических системах составляют $\sim$ 100 нм [9]. Кроме того, имеются принципиальные трудности для обоих методов, связанные со сложной подготовкой образцов, которая может изменить их состояние, и с ограниченной анализируемой площадью. Поэтому вопрос применимости полученных данных для интерпретации результатов на порошковых механоактивированных системах с характерными размерами зерен $\simeq$ 10 нм требует проведения специальных исследований.

Уникальными возможностями исследования ГЗ обладает эмиссионная мёссбауэровская спектроскопия, в которой исследуемый образец одновременно является радиоактивным источником резонансного гамма-излучения. Этим методом были исследованы равновесные границы массивных рекристаллизованных чистых металлов, в том числе с ОЦК структурой Mo и W [10, 11] и неравновесные границы субмикрокристаллического ($\sim$ 200 нм) массивного Mo после сдвига под высоким давлением [12]. Использование данного метода для изучения ГЗ в наноструктурных порошковых материалах, полученных механическим сплавлением и измельчением, не представляется возможным из-за огромного риска радиоактивного заражения рабочих помещений и окружаю-

[1])e-mail: Yelsukov@fnms.fti.udm.ru

щей среды. Принципиальная возможность использования обычной мёссбауэровской спектроскопии на поглощение для получения информации о зернограничных областях в порошковых материалах была показана Рикзеккером с соавторами [13, 14] на примере исследования механического сплавления (МС) вольфрама с малым количеством Fe ($\sim$ 1 ат.%), обогащенного мёссбауэровским стабильным изотопом ^{57}Fe. Однако получить в работах [13, 14] детальную информацию о морфологической и атомной структурах этих областей не удалось по причине отсутствия исследований наиболее важных начальных стадий МС. В настоящей работе выполнено исследование всех стадий процессов МС в композитной системе Mo/O с добавками 1 ат.% ^{57}Fe.

Порошок Mo предварительно отожгли при 400 °C в течение 1 ч для устранения влаги. Известно [15], что свежевосстановленные порошки Mo активно сорбируют кислород и влагу при хранении их на воздухе. После просушки химический анализ показал 8 ат.% O. Образцы были проанализированы также на Оже-спектрометре JAMP10S.

МС проводили в шаровой планетарной мельнице Пульверизетте – 7 в инертной среде Ar в двух вариантах. В первом случае механической обработке подвергался порошок Mo/O, во втором случае смесь порошков Mo/O и Fe (1 ат.%), обогащенного до 95% стабильным мёссбауэровским изотопом ^{57}Fe. Сосуд и шары мельницы были изготовлены из стали ШХ – 15, содержащей 1.5 масс.% Cr и 1.0 масс.% C (остальное железо). Масса загружаемого порошка для каждого времени механической обработки составляла 10 г. Возможное загрязнение исследуемых образцов продуктами износа сосуда и шаров контролировалось измерениями массы сосуда, шаров и порошка до и после МС. Различие в массах порошков не превышало 0.03 – 0.05 г. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН – 3 в Cu K_α-излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием пакета программ полнопрофильного анализа [16]. Для определения размера зерен и величин микроискажений применялся гармонический анализ Уоррена и Авербаха с аппроксимацией формы линии функцией Фойгта [17].

Мёссбауэровские исследования проводили на спектрометре SM2201DR в режиме постоянных ускорений с источником резонансного γ-излучения ^{57}Co(Cr). Математическая обработка мёссбауэровских спектров выполнялась в дискретном представлении методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга – Марквардта. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

Исходный порошок ОЦК Mo представлял собой отдельные частицы с размером в пределах от 1 до 10 мкм. На рис.1 представлен характерный Оже-спектр, в котором присутствуют только линии Mo

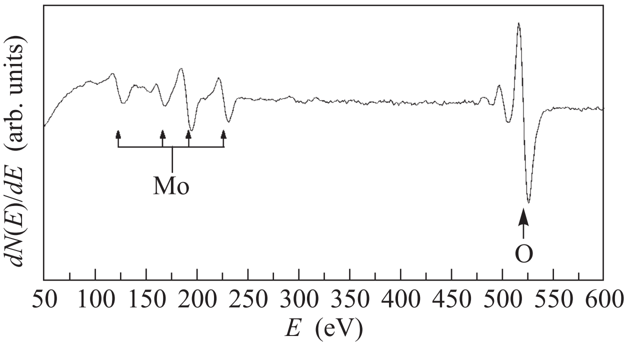

Рис.1. Оже-спектр исходного ОЦК Mo с 8 ат.% O

и O. Необходимо отметить, что отношение амплитуд сигналов $I(\mathrm{O})/I(\mathrm{Mo})$ составляет 3.2 ± 0.1 как для поверхности частиц, так и после стравливания поверхностного слоя толщиной вплоть до 200 нм. Рентгеновская дифрактограмма этого образца, приведенная на рис.2, кривая *1*, показывает наличие ОЦК струк-

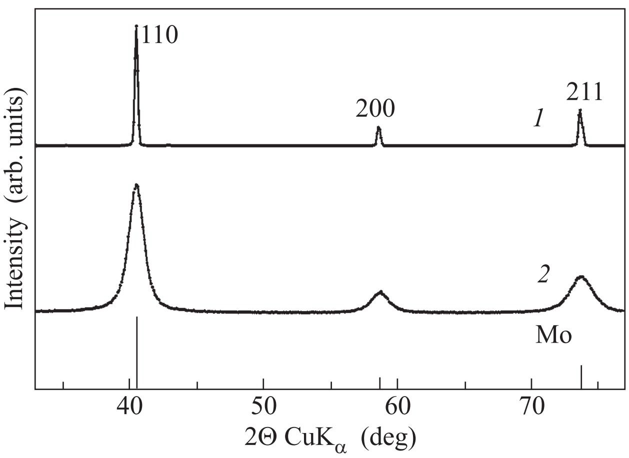

Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы: *1* – исходный ОЦК Mo/O; *2* – образец Mo/O + ^{57}Fe$_1$ после МС в течение $t_{\mathrm{mil}} = 16$ ч

туры с параметрами решетки 0.31470 ± 0.00005 нм. Полученное значение хорошо согласуется с принятым значением для чистого Mo. Принимая во внимание факт, что кислород практически не растворяется в Mo [18], можно утверждать, что исходный порошок Mo перед МС представляет собой композит Mo/O, в котором O преимущественно локализован на границах зерен ОЦК Mo. При предположении сорбирования O только на поверхности частиц соотношение $I(\mathrm{O})/I(\mathrm{Mo})$ должно значительно уменьшаться с увеличением толщины стравливаемого слоя. Выше было показано отсутствие такого уменьшения.

На всем протяжении процесса МС образцов без добавления Fe (образец Mo/O) и с добавлением Fe (образец Mo/O+^{57}Fe$_1$) сохранялась ОЦК структура (см. рис.2, кривая *2* для образца Mo/O+^{57}Fe$_1$ с временем механической обработки $t_{\mathrm{mil}} = 16$ ч). Из сравнения кривых *1* и *2* на рис.2 видно, что с увеличением t_{mil} рефлексы ОЦК структуры значительно уширяются. Зависимости параметра ОЦК решетки $a(t_{\mathrm{mil}})$ приведены на рис.3а, кривые *1* и *2* для образцов Mo/O и Mo/O+^{57}Fe$_1$, соответственно. При

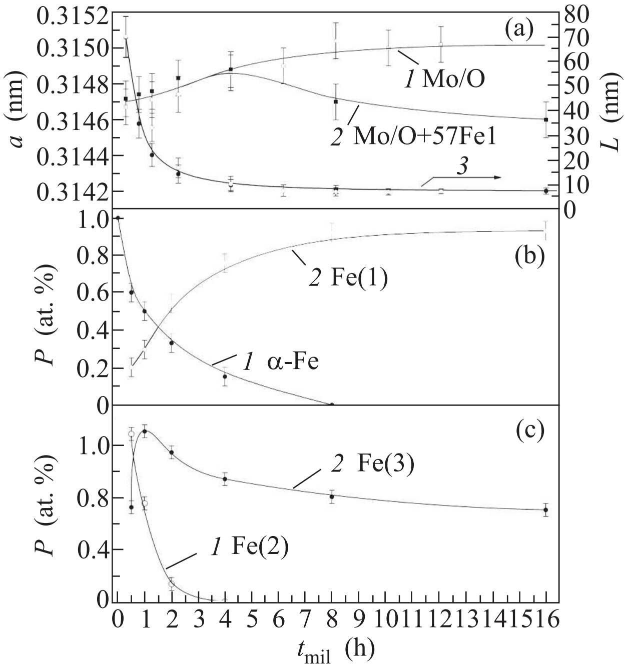

Рис.3. Параметры процесса МС от t_{mil}: (a) параметр решетки ОЦК Mo/O без добавления ^{57}Fe – *1*, с добавлением ^{57}Fe$_1$ – *2*; кривая *3* – размер зерна ОЦК Mo/O без ^{57}Fe$_1$ (•), с ^{57}Fe$_1$ (○); (b) количество фазы α-Fe в образце Mo/O + ^{57}Fe$_1$ – кривая *1*; концентрация атомов Fe в ОЦК фазе Mo-O-Fe – кривая *2*; (c) концентрация атомов Fe в ядрах дислокаций приграничной искаженной зоны – кривая *1*; концентрация атомов Fe в границах зерен – кривая *2*

$t_{\mathrm{mil}} < 4$ ч эти кривые практически совпадают, показывая незначительное увеличение a в связи с переходом систем в наноструктурное состояние (рис.3а, кривая *3*). Для $t_{\mathrm{mil}} > 2$ ч параметр ОЦК решетки образца Mo/O продолжает увеличиваться и выходит на насыщение при $t_{\mathrm{mil}} = 8$ ч со значением $a = 0.3150 \pm 0.0001$ нм. Для образца Mo/O+^{57}Fe$_1$ при $t_{\mathrm{mil}} \geq 4$ ч параметр ОЦК решетки уменьшается, достигая значения $a = 0.3146 \pm 0.0001$ нм. Из полученных результатов следует вывод, что при МС образца Mo/O образуется ОЦК пересыщенный твердый раствор внедрения состава Mo$_{92}$O$_8$, а в образце Mo/O+^{57}Fe$_1$ формируется ОЦК пересыщенный твердый раствор, в котором кислород находится в позициях внедрения, а железо – в позициях замещения. Различие в параметрах решетки на конечной стадии МС составляет $\Delta a = 0.0004 \pm 0.0001$ нм. Из известной концентрационной зависимости a для механически сплавленной системы Mo-Fe [19] изменение a на 1 ат.% Fe составляет $\Delta a = 0.0003$ нм. Удовлетворительное совпадение величин Δa свидетельствует о полном растворении Fe в системе Mo-O-Fe на конечной стадии МС и отсутствии значительного загрязнения исследуемых образцов продуктами износа материала сосуда и шаров.

На рис.4 приведены мёссбауэровские спектры образцов Mo/O+^{57}Fe$_1$ для $t_{\mathrm{mil}} \leq 4$ ч. Для наибольшей

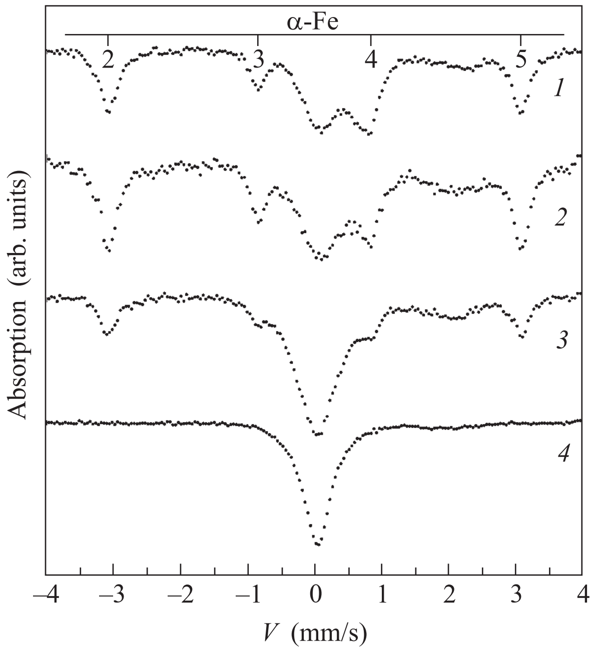

Рис.4. Мёссбауэровские спектры образцов Mo/O + ^{57}Fe$_1$ для t_{mil}: *1* – 0.5 ч; *2* – 1 ч; *3* – 2 ч; *4* – 4 ч

наглядности линии 1 и 6 α-Fe не показаны. С увеличением t_{mil} происходит интенсивное расходование α-Fe (рис.3b, кривая *1*) и появление новых компонент вблизи нуля и +2 мм/с скоростной шкалы, в которой за нуль взят центр тяжести спектра α-Fe. Для анализа немагнитных компонент на первом этапе производили вычитание спектра α-Fe для образцов с $t_{\mathrm{mil}} \leq 4$ ч. При $t_{\mathrm{mil}} > 4$ ч составляющая от

α-Fe в спектрах отсутствовала. На рис.5 представлены спектры после вычитания (спектры *1 – 3*), а также спектр *4* для образца с $t_{\mathrm{mil}} = 16$ ч. В спектре *1* можно однозначно выделить три компоненты: Fe(1) вблизи нуля скорости, Fe(2) при $\sim$ 0.6 мм/с и Fe(3) при $\sim$ 2.0 мм/с. В модельном представлении (каждая из компонент представляет собой одиночную линию) были найдены зависимости их интенсивности $P(t_{\mathrm{mil}})$, приведенные на рис.3b, кривая *2* для Fe(1), рис.3c, кривые *1* и *2* для Fe(2) и Fe(3), соответственно. Они показывают совершенно различное качественное поведение, то есть являются отражением различных областей наноструктурированной системы Mo/O.

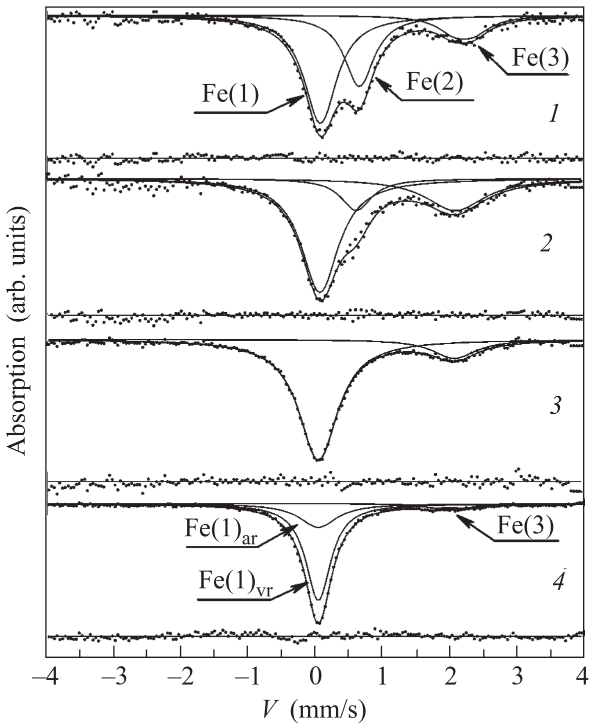

Рис.5. Мёссбауэровские спектры образца Mo/O + ^{57}Fe$_1$ после вычитания линий α-Fe для t_{mil}: *1* – 0.5 ч; *2* – 1 ч; *3* – 2 ч; *4* – 16 ч; Fe(1) – спектр для атомов Fe в ОЦК фазе Mo-O-Fe; Fe(2) – спектр для атомов Fe в ядрах дислокаций ПЗ; Fe(3) – спектр для атомов Fe в ГЗ; Fe(1)$_{ar}$ – спектр для атомов Fe в ПЗ; Fe(1)$_{vr}$ – спектр для атомов Fe в недеформированном объеме зерна

Обнаруженные в мёссбауэровских спектрах образцов с $t_{\mathrm{mil}} \leq 2$ ч немагнитные компоненты Fe(1), Fe(2) и Fe(3) могут быть отнесены к атомам Fe, локализованным в ГЗ и в смежных с границами областях (приграничных искаженных зонах). При $t_{\mathrm{mil}} \leq 2$ ч параметр решетки остается практически неизменным (рис.3a), то есть отсутствует растворение атомов O и Fe в объеме зерна. Изомерный сдвиг компоненты Fe(3) $\delta = 2.00 \pm 0.05$ мм/с хорошо согласуется с изомерным сдвигом компоненты (W) $\delta \simeq$ $\simeq 1.8$ мм/с по отношению к α-Fe в эмиссионном мёссбауэровском спектре рекристаллизованной фольги вольфрама, подвергнутой зернограничному диффузионному отжигу с радиоактивным изотопом ^{57}Co при различных концентрациях O в ГЗ [11]. Таким образом, компонента Fe(3) может быть однозначно приписана атомам Fe, локализованным непосредственно в ГЗ ОЦК Mo. Можно представить, что большое количество O в ГЗ Mo формирует необычную зернограничную фазу, в которой примесные атомы Fe в ГЗ экранированы от Mo “шубой” из атомов O. Особые тонкие зернограничные фазы наблюдались в последние годы во многих системах (см., например, [20 – 25]). Полученное большое значение ширины компоненты Fe(3) $\Gamma = 0.96 \pm 0.05$ мм/с обусловлено широким распределением величин квадрупольного взаимодействия, которое не учитывалось в рамках используемой модельной схемы математической обработки спектров.

Принимая во внимание, что в диапазоне размеров зерен $L \leq 10$ нм в зерне не наблюдаются какие-либо дефекты [4 – 7], компонента Fe(2) с резким уменьшением интенсивности (рис.3c, кривая *1*) при достижении размера зерен в ОЦК Mo $L \sim 10$ нм (рис.3a, кривая *3*) соответствует атомам Fe, локализованным в ядрах дислокаций приграничной искаженной зоны (ПЗ). Однако ширина и изомерный сдвиг линии Fe(2) $\Gamma = 0.59 \pm 0.02$ мм/с; $\delta = 0.62 \pm 0.02$ мм/с существенно отличаются от значений Γ и δ, полученных в работе [10] для подобной компоненты в эмиссионном мёссбауэровском спектре фольги Mo после диффузионного отжига с целью насыщения границ зерен изотопом ^{57}Co. В [10] были получены значения $\Gamma = 0.30$ мм/с и $\delta \simeq -0.64$ мм/с. Значение δ из работы [10] пересчитано относительно α-Fe. Такое расхождение можно объяснить локализацией в ядре дислокаций не только атома Fe, но и атома O, то есть образованием комплекса Fe-O. Можно предположить, что O находится в зоне сжатия ядра дислокации, а Fe – в зоне растяжения. В [10] одним из предположений наблюдаемого знака δ является локализация атома Fe в зоне сжатия ядра дислокации. Компоненту Fe(1) для образцов с $t_{\mathrm{mil}} \leq 2$ ч следует, таким образом, приписать атомам Fe, локализованным в ПЗ, формируя в этой области вместе с O твердый раствор Mo-O-Fe. Из-за упругих деформаций в ПЗ и наличия O ширина линии Fe(1) составляет $\Gamma = 0.66$ и 0.69 мм/с для $t_{\mathrm{mil}} = 1$ и 2 ч, соответственно. При $t_{\mathrm{mil}} > 2$ ч ширина линии Fe(1) уменьшается, достигая значения $\Gamma = 0.50 \pm 0.02$ мм/с при $t_{mil} = 16$ ч. Уменьшение Γ означает растворение Fe и O в недеформированном объеме зерна ОЦК Mo.

Для конечного состояния ($t_{mil} = 16$ ч) рассчитаем объемную долю границ зерен

$$P_{gb}(\text{эксп.}) = P_{\text{Fe}(3)}/(P_{\text{Fe}(1)} + P_{\text{Fe}(3)}). \quad (1)$$

Из приведенных на рис.3b и с значений находим $P_{gb}(\text{эксп.}) = 0.07$. Предполагая равномерное распределение Fe по всему объему образца и кубическую форму зерен, оценим ширину границы зерен d_{gb} при $L = 7$ нм ($t_{\text{mil}} = 16$ ч) из соотношения

$$d_{gb} = P_{gb} \cdot L/3, \quad (2)$$

при получении которого пренебрегали членами второго и третьего порядков малости. Оценка составила $d_{gb} = 0.16$ нм. На рис.4b работы [8] приведено полевое ионное изображение поверхности субмикрокристаллического Ni после интенсивной пластической деформации. Из выявленных границ зерен на этом рисунке можно утверждать, что ширина границ не превышает 0.2 нм. При сделанных достаточно грубых предположениях полученная в настоящей работе оценка d_{gb} является вполне удовлетворительной. Для дальнейших оценок примем $d_{gb} = 0.2$ нм. Из мёссбауэровских данных для немагнитных составляющих спектров при $t_{\text{mil}} \leq 2$ ч найдем ширину интерфейсов d_{if} по соотношению

$$d_{if} = d_{gb} \cdot (P_{\text{Fe}(1)} + P_{\text{Fe}(2)} + P_{\text{Fe}(3)})/P_{\text{Fe}(3)}. \quad (3)$$

Среднее значение для $t_{\text{mil}} = 0.5$, 1 и 2 ч составляет $d_{if} = 1$ нм. Отметим, что полученное значение хорошо совпадает с толщиной интерфейсов в керамических материалах [20], металл-керамических системах [21, 22].

Меньшая ширина линии Fe(1) при $t_{\text{mil}} = 16$ ч свидетельствует о том, что она является суперпозицией двух линий: $\text{Fe}(1)_{vr}$ для атомов Fe, локализованных в недеформированном объеме зерна, и $\text{Fe}(1)_{ar}$ для атомов Fe в приграничных искаженных зонах. При задании ширины линии $\text{Fe}(1)_{ar}$ $\Gamma = 0.69$ мм/с (максимальное значение ширины линии $\text{Fe}(1)_{ar}$ при $t_{\text{mil}} = 2$ ч) спектр образца для $t_{\text{mil}} = 16$ ч был обработан в модели трех подспектров, как это показано на рис.5, спектр *4*. При одинаковом изомерном сдвиге для линий $\text{Fe}(1)_{ar}$ и $\text{Fe}(1)_{vr}$ $\delta = 0.04 \pm 0.02$ мм/с ширина линии $\text{Fe}(1)_{vr}$ оказалась равной $\Gamma = 0.45 \pm 0.02$ мм/с. Из найденных при обработке интенсивностей линий была сделана оценка объемной доли интерфейсов в образце при $t_{mil} = 16$ ч по соотношению

$$P_{if}(\text{эксп.}) = \frac{P_{\text{Fe}(1)_{\text{ar}}} + P_{\text{Fe}(3)}}{P_{\text{Fe}(1)} + P_{\text{Fe}(3)}}. \quad (4)$$

Для $L = 7$ нм и $d_{if} = 1$ нм была рассчитана объемная доля интерфейсов $P_{if}(\text{расч.})$. Полученные значения составили 0.40 и 0.37, соответственно.

Таким образом, процесс МС начинается с формирования наноструктуры в ОЦК Mo, проникновения атомов Fe по границам зерен Mo, насыщенных кислородом, образования в границах сложных комплексов Mo-O-Fe, растворения O и Fe в приграничных искаженных зонах. При размере зерна $L > 15$ нм часть атомов O и Fe локализуется в ядрах дислокаций приграничных искаженных зон. На следующем этапе МС ($L \leq 10$ нм) происходит растворение атомов O и Fe в объеме зерен Mo с локализацией атомов O в позициях внедрения и атомов Fe в позициях замещения.

Атомам Fe в границе зерна соответствует компонента в мёссбауэровском спектре с необычно большим изомерным сдвигом 2 мм/с, обусловленным наличием O в границах. Комплексы ^{57}Fe-O можно рассматривать в качестве нового зонда для изучения границ зерен порошковых нанокристаллических материалов.

При рассмотрении процессов механического сплавления и измельчения в металлических наносистемах экспериментально обоснованными являются оценки ширин границ зерен и интерфейсов в 0.2 и 1 нм, соответственно.

Авторы выражают благодарность Д.В. Сурнину за помощь в проведении Оже-спектрометрических исследований, Г.А. Дорофееву за проведение химического анализа содержания O в исходном ОЦК Mo и В.М. Колоскову за полезные замечания при обсуждении работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 10-03-00077).

1. H. Gleiter, Nanostructered Mater. **6**, 3 (1995).
2. U. Herr, J. Jing, R. Birringer et al., Apl. Phys. Lett. **50(8)**, 472 (1987).
3. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **60**, 391 (1948).
4. M. Trudeau and R. Schulz, Mater. Sci. Eng. A **134**, 1361 (1991).
5. R. R. Korznikov and R. R. Mulyukov, Mater. Sci. Eng. A **68**, 141 (1993).
6. Z. Horita, D. J. Smith, M. Furakawa et al., Mater. Charact. **37**, 285 (1996).
7. X. L. Wa and E. Ma, Appl. Phys. Lett. **88**, 231991 (2006).
8. В. А. Ивченко, Б. М. Эфрос, Е. В. Попова и др., ФТДВ **13(3)**, 109 (2003).
9. Р. З. Валиев, И. В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*, М.: Логос, 2000.

10. В. Н. Кайгородов, С. М. Клоцман, В. М. Колосков и др., ФММ **66**, 958 (1988).
11. В. М. Колосков, ФММ **77(6)**, 88 (1994).
12. В. В. Попов, Г. П. Грабовецкая, А. В. Сергеев и др., ФММ **106**, 507 (2008).
13. G. Rixecker, R. Birringer, U. Gonser et al., Phys. Stat. Sol. (a) **173**, 305 (1999).
14. G. Rixecker, Sol. St. Comm. **122**, 299 (2002).
15. А. Н. Зеликман, *Молибден*, М.: Металлургия, 1970.
16. Н. П. Дьяконова, Е. В. Шелехов, Т. А. Свиридова, Заводская лаборатория **63(10)**, 17 (1997).
17. Г. А. Дорофеев, *Механизмы, кинетика и термодинамика механического сплавления в системах железо с sp – элементами*, Дис. д-ра физ.-мат. наук, ФТИ УрО РАН, Ижевск, 2006.
18. *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, Ed. T. B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
19. J. Kuyama, K. N. Ishihara, and P. H. Shingu, J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy **38(7)**, 910(72) (1991).
20. D. R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc. **70**, 15 (1987).
21. A. Avishai, C. Schou, and W. D. Kaplan, Acta Mater. **53**, 1559 (2005).
22. M. Baram and W. D. Kaplan, J. Mater. Sci. **41**, 7775 (2006).
23. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, O. A. Kogtenkova et al., Phil. Mag. Lett.**87(6)**, 423 (2007).
24. B. Straumal, R. Valiev, O. Kogtenkova et al., Acta Mater. **56**, 6123 (2008).
25. Б. Б. Страумал, А. А. Мятиев, П. Б. Страумал и др., Письма в ЖЭТФ **92**, 438 (2010).