

PACS: 71.70.-d, 75.10.Dq, 75.30.Et, 76.30.-v

А.А. Прохоров<sup>1</sup>, Л.Ф. Черныш<sup>2</sup>, А.Д. Прохоров<sup>2</sup>

ИОН  $\text{Co}^{2+}$  В МОНОКРИСТАЛЛАХ  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  И  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$

<sup>1</sup>Institute of Physics AS CR, Prague, Czech Republic

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2018 года

*Получены новые данные о состоянии примесных ионов кобальта в монокристаллах  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при изучении спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Установлено, что кобальт находится в двухвалентном состоянии, замещая трехвалентные ионы алюминия, и образует систему из трех магнитно-неэквивалентных спектров, развернутых друг относительно друга на  $120^\circ$ . Определены параметры ромбического спинового гамильтониана, описывающего анизотропную угловую зависимость спектра для двух кристаллов. Угол, на который ось  $Z$  спектра отклонена от оси  $C_3$ , в кристалле  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  равен  $9.3^\circ$ , а в кристалле  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  –  $6^\circ$ . Сильное уширение линий ЭПР обусловлено комбинационными процессами спин-решеточной релаксации.*

**Ключевые слова:** спектр ЭПР, редкая земля, алюмоборат, спиновый гамильтониан, ванфлековский парамагнетик

### Введение

Бораты с общей формулой  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  (где R – редкоземельный ион или иттрий, а M – трехвалентные ионы Al, Fe, Ga, Cr) обладают рядом свойств, которые делают их привлекательными для исследований и практического использования. Они отличаются хорошими люминесцентными и нелинейными свойствами. В алюмоборатах при большой концентрации примесных ионов отсутствует концентрационное тушение, что наряду с отличными физическими и химическими свойствами делает эти кристаллы перспективными средами для твердотельных лазеров. На монокристаллах редкоземельных боратов можно производить эффективное преобразование частот лазерного излучения, намного превышающее аналогичные параметры известных сред. При легировании ионами иттербия получены лазерные импульсы фемтосекундной длительности. Использование примеси эрбия позволяет достигать длину волны лазерного излучения  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ , которое применяется в медицине и характеризуется малыми потерями при прохождении через атмосферу [1–6].

Взаимодействие между ионами железа в квазиодномерных цепочках  $\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (где Re – редкоземельный элемент) приводит к антиферромаг-

нитному упорядочению в области 30–37 К [7]. Слабое спин-спиновое взаимодействие между ионами  $Tb^{3+}$  создает магнитное упорядочение в кристалле  $TbAl_3(BO_3)_4$  при температуре 0.68 К [8]. К важным результатам следует отнести обнаружение в некоторых кристаллах боратов магнитоэлектрического эффекта с рекордной для мультиферроиков электрической поляризации в магнитном поле [9–11].

Электронный парамагнитный резонанс является весьма информативным методом, позволяющим определить симметрию активного центра, его зарядовое состояние, направление магнитных осей и в ряде случаев – расположение компенсатора, если заряд примеси не совпадает с зарядом замещенного иона хозяйской решетки. Известен ряд работ, посвященных исследованиям спектров ЭПР в алюмоборатах,  $Ru^{3+}$  [12],  $Cr^{3+}$  [13–16],  $Mn^{2+}$  [17,18],  $Ti^{3+}$  [19]. Из редкоземельного ряда ЭПР наблюдали на ионах  $Ce^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  [20],  $Er^{3+}$  и  $Nd^{3+}$  [21],  $Gd^{3+}$  [22–24],  $Dy^{3+}$  [25].

В настоящей работе показаны результаты исследования основного состояния иона двухвалентного кобальта в кристаллах  $YAl_3(BO_3)_4$  и  $EuAl_3(BO_3)_4$  методом ЭПР с целью определения его местоположения в решетках алюмоборатов и изучения особенностей анизотропии, а также установления релаксационных процессов, определяющих уширение линий ЭПР.

### Кристаллическая структура и детали эксперимента

Кристаллы семейства боратов  $RM_3(BO_3)_4$  кристаллизуются в структуре хантита  $CaMg_3(BO_3)_4$  с пространственной группой  $R32$  [26].

Кристаллы  $ReAl_3(BO_3)_4$  были получены в результате спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. В качестве растворителя использовали молибдат калия  $K_2Mo_3O_{10}$ , в который добавляли предварительно синтезированный борат алюминия. Кроме того, в смесь добавляли избыточное количество (10%)  $B_2O_3$  и соответствующую добавку  $CoO$  [23]. Рост осуществляли путем охлаждения раствора от 1150 до 900°C со скоростью 2 deg/h. Получены прозрачные, хорошо ограненные кристаллы с размерами 2–3 mm.

В элементарной ячейке  $ReAl_3(BO_3)_4$  содержатся  $Z = 3$  формульные единицы. Координационными полиэдрами  $Re^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $B^{3+}$  являются соответственно тригональные призмы, октаэдры и треугольники, образованные ионами кислорода. Редкоземельные ионы располагаются на поворотных осях  $C_3$  в слегка искаженных призмах, в которых верхний и нижний треугольники немного развернуты друг относительно друга.

Ионы  $Al^{3+}$  находятся в кислородных октаэдрах, которые, сочленяясь по ребрам, образуют закрученные колонки, вытянутые вдоль оси  $C$ . Атомы  $B_1$  расположены в кислородных треугольниках, перпендикулярных тройным осям и чередующихся с  $Y$ -призмами, а  $B_2$  – в треугольниках, развернутых осью  $3_1$  и связывающих между собой витые колонки из  $Al$ -октаэдров [27].

Измерение спектров ЭПР проводили на радиоспектрометре в X- и Q-диапазонах в широком температурном интервале.

### Сверхтонкая структура спектра ЭПР иона $\text{Co}^{2+}$

При измерениях длин волн в двух диапазонах был обнаружен спектр, характерный для иона  $\text{Co}^{2+}$ . Электронная конфигурация иона  $\text{Co}^{2+} 3d^7$ , эффективный электронный спин  $S = 1/2$ , ядерный спин  $I = 7/2$ , поэтому спектр поглощения состоит из восьми линий сверхтонкой структуры. На рис. 1,а показан спектр иона  $\text{Co}^{2+}$  в кристалле  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  на частоте 33.585 GHz, когда магнитное поле направлено вдоль оси  $C_3$ . Записи спектров в экстремальных ориентациях X, Y, Z на частоте 9.875 GHz представлены на рис. 1,б. Наблюдаются три магнитно-неэквивалентных спектра. Для исследуемого кристалла были измерены угловые зависимости спектра в трех плоскостях. На рис. 2,а показана угловая зависимость в плоскости  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  без учета сверхтонкой структуры. Отчетливо видно, что экстремум не совпадает с направлением кристаллографической оси. Угловая зависимость в плоскости (0001) перпендикулярно оси  $C_3$  приведена на рис. 2,б. Положение линий повторяется через  $120^\circ$ .

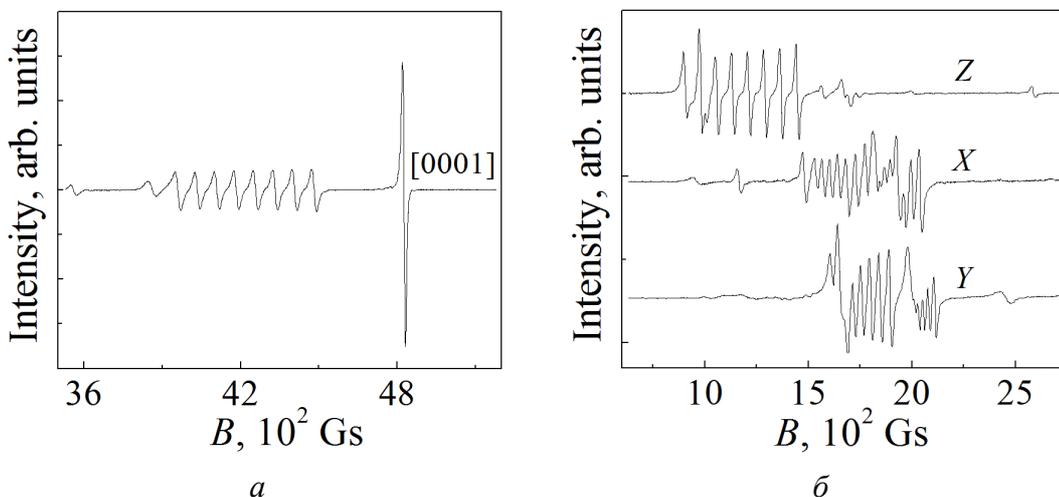


Рис. 1. Спектры иона  $\text{Co}^{2+}$  в кристалле  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ : а – на частоте  $f = 33.585$  GHz в ориентации  $B \parallel C_3$  (Z), б – на частоте  $f = 9.875$  GHz в ориентациях Z, X, Y

Качественно спектры ЭПР в кристаллах  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  одинаковые, отличаются лишь их численные характеристики. Наблюдаемый спектр ЭПР иона  $\text{Co}^{2+}$  во всей исследованной температурной области с достаточной точностью описывается ромбическим спиновым гамильтонианом [28]:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} g \hat{S} + \hat{S} A \hat{I}, \quad (1)$$

где  $\beta$  – магнетон Бора;  $\mathbf{B}$  – вектор индукции магнитного поля;  $g$  – тензор спектроскопического расщепления;  $\hat{S}$ ,  $\hat{I}$  – операторы соответственно элек-

тронного и ядерного спинов;  $A$  – параметр сверхтонкого взаимодействия. Параметры спектров для обоих кристаллов представлены в таблице.

Таблица

Параметры спинового гамильтониана при  $T = 15$  К

Кристалл	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$A_x$	$A_y$	$A_z$	$\theta$ , deg
				mGz			
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	3.839(2)	3.094(2)	5.677(2)	248.6(5)	46(1)	620.7(5)	$9.3 \pm 0.5$
$\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$	3.936(2)	3.257(2)	5.666(2)	212.5(5)	77(1)	608.8(5)	$6 \pm 0.5$

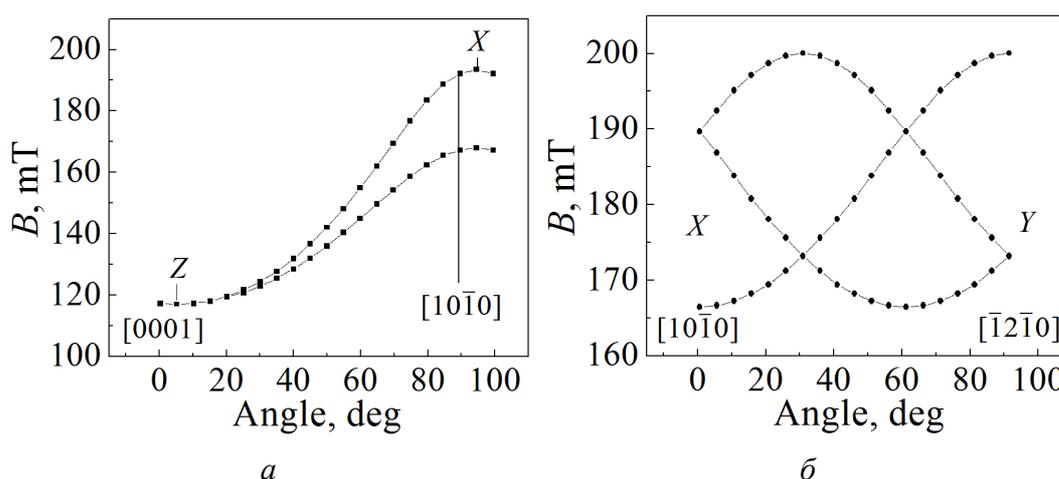
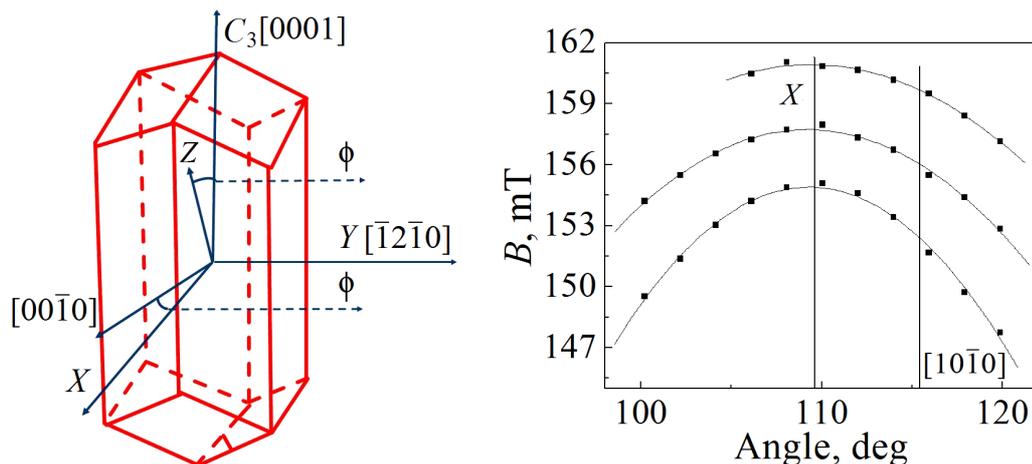


Рис. 2. Угловая зависимость величин магнитного поля, соответствующих  $g$ -факторам трех магнитно-неэквивалентных ионов  $\text{Co}^{2+}$  для кристалла  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ :  $a$  – в плоскости  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  (оси спектра  $X$  и  $Z$  отклонены от кристаллографических осей на  $6^\circ$ ),  $b$  – в плоскости  $(0001)$

Для наглядности на рис. 3 изображена огранка кристалла алюмобората и показано направление осей спектра иона  $\text{Co}^{2+}$ . Ось  $Y$  совпадает с осью второго порядка  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  и перпендикулярна грани кристалла, оси  $X$  и  $Z$  лежат в плоскости  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  и не совпадают с кристаллографическими осями. Угловые зависимости отдельных линий сверхтонкой структуры для кристаллов  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  в ориентациях  $X$  и  $Z$  показаны на рис. 4 и 5. Значения углов приведены в таблице.

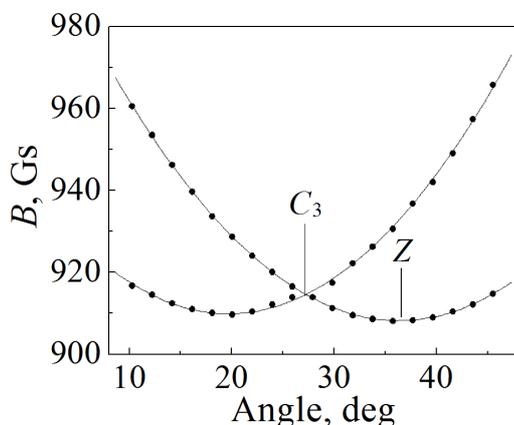
На основании представленных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что ион  $\text{Co}^{2+}$  в решетке алюмоборатов замещает ион  $\text{Al}^{3+}$ . Таким образом, ближайшее окружение иона  $\text{Co}^{2+}$  представляет собой слегка искаженный октаэдр [27]. Для иона с конфигурацией  $d^7$  основным в октаэдрическом поле является орбитальный триплет  $\Gamma_4$ . Он расщепляется за счет спин-орбитального взаимодействия, а если октаэдр искажен, то и за счет на-



**Рис. 3.** Габитус кристаллов  $Y(Eu)Al_3(BO_3)_4$  в виде вытянутой шестигранной призмы. Показаны кристаллографические направления и расположение осей спектра ЭПР иона  $Co^{2+}$

**Рис. 4.** Угловая зависимость некоторых линий сверхтонкой структуры иона  $Co^{2+}$  в кристалле  $EuAl_3(BO_3)_4$  вблизи оси  $X$  спектра. Ось  $X$  отклонена от кристаллографической оси  $[10\bar{1}0]$  на  $6^\circ$

личия в потенциале кристаллического поля тригональной и более низкосимметричных компонент, что приводит к существенной анизотропии  $g$ -фактора. Впервые проблема была изучена Абрагамом и Прайсом [29], которые показали, что в чисто ионном приближении  $g_{||} + 2g_{\perp} = 13$ . Полученные нами величины ( $g_x + g_y + g_z$ ) равны 12.61 для  $YAl_3(BO_3)_4$  и 12.85 для  $EuAl_3(BO_3)_4$ . Незначительное отличие от 13 можно объяснить наличием ковалентных связей иона  $Co^{2+}$  с ближайшим кислородным окружением.



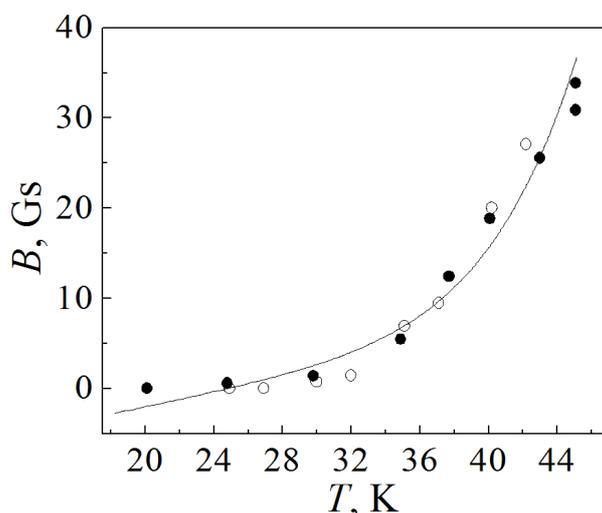
**Рис. 5.** Угловая зависимость низкополевой линии сверхтонкой структуры иона  $Co^{2+}$  в кристалле  $YAl_3(BO_3)_4$  вблизи кристаллографической оси  $C_3$ . Ось спектра  $Z$  отклонена от оси  $C_3$  на  $9.3^\circ$

При повышении температуры выше 20 К происходит уширение спектральных линий за счет увеличения скорости спин-решеточной релаксации. На рис. 6 показан выделенный спин-фононный вклад в ширину линии, который одинаков для кристаллов  $YAl_3(BO_3)_4$  и  $EuAl_3(BO_3)_4$ . Основным являет-

ся комбинационный процесс релаксации, имеющий степенную зависимость от температуры [30]:

$$T_1^{-1} = cT^9 f\left(\frac{\Theta}{T}\right), \quad f\left(\frac{\Theta}{T}\right) = f(z) \equiv \frac{J_8(z)}{J_8(\infty)}, \quad J_8(z) = \int_0^z \frac{x^8 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2)$$

где  $\Theta$  – температура Дебая. Поскольку для исследуемых кристаллов  $\Theta \sim 400$  К, при температурах, гораздо меньших, чем величина  $\Theta$ , функция  $f\left(\frac{\Theta}{T}\right) = 1$ .



**Рис. 6.** Температурная зависимость ширины линии спектра ЭПР иона  $\text{Co}^{2+}$  в кристаллах  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (○) и  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (●) на частоте  $f = 9.4$  GHz:  $\Delta B = C + AT + BT^9$ ,  $C = 8.32 \pm 1.04$ ,  $A = 0.3$ ,  $B = (3.44 \pm 0.26) \cdot 10^{-14}$ ; — — подгоночная кривая

### Заключение

В кристаллах  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , допированных кобальтом, были обнаружены ионы  $\text{Co}^{2+}$ . Как следует из угловых зависимостей спектра ЭПР, ион двухвалентного кобальта замещает в решетке алюмоборатов трехвалентный алюминий, образуя низкосимметричные парамагнитные центры. Одна из осей магнитного центра  $Y$  направлена вдоль  $[\bar{1}2\bar{1}0]$ , оси  $Z$  и  $X$  лежат в плоскости  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ . Ось  $Z$  отклонена от оси  $C_3$  на угол  $9.3^\circ$  в кристалле  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и на угол  $6^\circ$  – в  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . Спектр ЭПР описывается ромбическим спиновым гамильтонианом с параметрами, представленными в таблице. При нагревании выше 20 К происходит сильное уширение линий ЭПР иона  $\text{Co}^{2+}$ , вызванное спин-фононным взаимодействием, основной вклад в которое дают комбинационные процессы.

1. J. Liu, Y. Wan, X. Tian, Z. Zhou, W. Han, J. Li, H. Zhang, J. Wang, Appl. Phys. **B111**, 233 (2013).
2. D. Jaque, J. Capmany, J. García Solé, Appl. Phys. Lett. **75**, 325 (1999).

3. *W. Liang, X.H. Zhang, J. Xia, G.Y. Jin, L.J. Xu, G.C. Sun, Z.M. Zhao*, Laser Phys. Lett. **8**, 286 (2011).
4. *P. Wang, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper*, Opt Commun. **174**, 467 (2000).
5. *P.A. Burns, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper, J. Li, J.Y. Wang*, Opt Commun. **207**, 315 (2002).
6. *N.I. Leonyuk, V.V. Maltsev, E.A. Volkova, O.V. Pilipenko, E.V. Koporulina, V.E. Kisel, N.A. Tolstik, S.V. Kurilchik, N.V. Kuleshm*, Opt Mater. **30**, 161 (2007).
7. *Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi*, J. Solid State Chem. **172**, 438 (2003).
8. *V.A. Bedarev, M.I. Paschenko, M.I. Kobets, K.G. Dergachev, E.N. Khatsko, S.L. Gnatchenko, A.A. Zvyagin, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, M.U. Gutowska, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov*, Low Temp. Phys. **41**, 534 (2015).
9. *A.I. Begunov, A.A. Demidov, I.A. Gudim, E.V. Eremin*, JEPT Lett. **97**, 528 (2013).
10. *R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu*, Phys. Rev. **B81**, 220402 (2010).
11. *A.M. Kadomtseva, Y.F. Popov, G.P. Vorob'ev, N.V. Kostyuchenko, A.I. Popov, A.A. Mukhin, V.Y. Ivanov, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin*, Phys. Rev. **B89**, 014418 (2014).
12. *A.A. Prokhorov, A.D. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A. Dejenka*, Physica Scripta **90**, 065804 (2015).
13. *A.M. Vorotynov, G.A. Petrakovskii, Y.G. Shiyan, L.N. Bezmaternykh, V.E. Temerov, A.F. Bovina, P. Aleshkevych*, Phys. Solid State **49**, 463 (2007).
14. *A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A.D. Prokhorov*, J. Magn. Magn. Mater. **420**, 285 (2016).
15. *V.A. Atsarkin, V.B. Kravchenko, I.G. Matveeva*, Soviet Physics Solid State, USSR **9**, 2646 (1968).
16. *J.P.R. Wells, M. Yamaga, T.P.J. Han, M. Honda*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 539 (2003).
17. *A.D. Prokhorov, E.E. Zubov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, Phys. Status Solidi **B250**, 1331 (2013).
18. *A.A. Prokhorov*, J. Mater. Sci. **51**, 4762 (2016).
19. *G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, B. Henderson, M. Yamaga, T. Yosida*, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1649 (1997).
20. *A. Watterich, P. Aleshkevych, M.T. Borowiec, T. Zayarnyuk, H. Szymczak, E. Beregi, L. Kovács*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 3323 (2003).
21. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak*, J. Magn. Magn. Mater. **326**, 162 (2013).
22. *A.D. Prokhorov, I.N. Krygin, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak*, Phys. Status Solidi **A206**, 2617 (2009).
23. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 1546 (2011).
24. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, Phys. Status Solidi **B251**, 201 (2014).
25. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, E.E. Zubov, L.F. Chernysh, V. Dyakonov, H. Szymczak*, Low Temp. Phys. **40**, 730 (2014).
26. *N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk*, Prog. Cryst. Growth. Ch. **31**, 179 (1995).

27. E.L. Belokoneva, A.V. Azizov, N.I. Leonyuk, M.A. Simonov, N.V. Belov, J. Struct. Chem. **22**, 476 (1981).
28. S.A. Altshuler, B.M. Kozyrev, Electronic Paramagnetic Resonance, Nauka, Moscow (1972).
29. A. Abragam, M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **206**, 173 (1951).
30. A. Abragam, B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford (1970).

A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, A.D. Prokhorov

## ION OF $\text{Co}^{2+}$ IN THE $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ AND $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ SINGLE CRYSTALS

New data on the state of impurity cobalt ions in the  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  and  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystals have been obtained in studies of electron paramagnetic resonance (EPR) spectra. It has been found that cobalt is in a divalent state. It replaces trivalent aluminum ions and forms a system of three magnetically nonequivalent spectra, which are  $120^\circ$  apart relative to each other. The parameters of the orthorhombic spin Hamiltonian describing the anisotropic angular dependence of the spectrum for two crystals are determined. The angle of deflection of the  $Z$ -axis of the spectrum from the  $C_3$  axis is  $9.3^\circ$  in the  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal, and  $6^\circ$  in the  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal. Strong broadening of the EPR lines is due to the combination processes of spin-lattice relaxation.

**Keywords:** EPR spectrum, rare-earth, aluminum borates, spin Hamiltonian, Van Vleck paramagnet

**Fig. 1.** Spectra of the  $\text{Co}^{2+}$  ion in the  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal:  $a$  – at the frequency of  $f = 33.585$  GHz in the orientation of  $B \parallel C_3$  ( $Z$ ),  $b$  – at the frequency of  $f = 9.875$  GHz in the orientations of  $Z, X, Y$

**Fig. 2.** Angular dependence of the magnetic field values corresponding to the  $g$  factors of three magnetically nonequivalent  $\text{Co}^{2+}$  ions in the  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal:  $a$  – in the  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  plane (the  $X$  and  $Z$  axes of the spectrum are deviated from the crystallographic axes by  $6^\circ$ ),  $b$  – in the  $(0001)$  plane

**Fig. 3.** The habit of the  $\text{Y}(\text{Eu})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  crystals is an elongated hexagonal prism. The crystallographic directions and location of the axes of the EPR spectrum of the  $\text{Co}^{2+}$  ion are shown

**Fig. 4.** Angular dependence of some lines of hyperfine structure of the  $\text{Co}^{2+}$  ion in the  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal near the  $X$  axis of the spectrum. The axis of the  $X$  spectrum is deflected from the crystallographic axis  $[10\bar{1}0]$  by  $6^\circ$

**Fig. 5.** Angular dependence of the low-field line of hyperfine structure of the  $\text{Co}^{2+}$  ion in the  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal near the  $C_3$  axis. The axis of the  $Z$  spectrum is deviated from the  $C_3$  crystallographic axis by  $9.3^\circ$

**Fig. 6.** Temperature dependence of the line width of EPR spectrum of the  $\text{Co}^{2+}$  ion in the  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\circ$ ) and  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\bullet$ ) crystals at the frequency of  $f = 9.4$  GHz:  $\Delta B = C + AT + BT^9$ ,  $C = 8.32 \pm 1.04$ ,  $A = 0.3$ ,  $B = (3.44 \pm 0.26) 10^{-14}$ ; — — fitting curve