

Кинетика начальной стадии фазового перехода первого рода в тонких пленках

© В.Н. Децик, Е.Ю. Каптелов*, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, И.П. Пронин*

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 28 июня 1996 г.)

Экспериментально и теоретически изучен процесс зарождения и роста островков новой фазы на поверхности твердых тел на примере фазового перехода из пироклорной фазы в перовскитовую в тонкой пленке сегнетоэлектрика цирконата-титаната свинца. Данное превращение выбрано потому, что островки новой фазы в этом случае имеют устойчивую круглую форму, относительно большие размеры (10^{-5} – 10^{-4} м), позволяющие вести за ними наблюдения в оптическом микроскопе, и низкую скорость роста (10^{-8} – 10^{-9} м/с). Проведен теоретический анализ этого процесса на основе предложенной ранее кинетической теории фазовых переходов первого рода, вычислены зависимости от времени всех основных характеристик фазового превращения: скорости зародышеобразования, концентрации островков новой фазы, их распределения по размерам и относительного перегрева. Эти же зависимости измерены экспериментально, что впервые позволило провести подробное сравнение теоретических и экспериментальных данных по кинетике фазовых переходов первого рода. Установлено хорошее соответствие их друг другу.

Как известно, процессы, протекающие при фазовых переходах первого рода, носят универсальный характер [1,2] и представляют большой научный и практический интерес [1,3–5]. Тем не менее кинетика этих процессов в большинстве случаев изучена недостаточно как с теоретической точки зрения, так и с экспериментальной. Это вызвано, во-первых, существенно нелинейным характером фазового превращения [6], во-вторых, большими трудностями, возникающими при непосредственном наблюдении зародышей новой фазы и измерении различных параметров фазового перехода [7]. Образование и эволюция зародышей новой фазы на начальной стадии фазового перехода первого рода с учетом нелинейных эффектов описана недавно в рамках кинетической модели [1,8–10] и теории возмущений [11]. Проведение подробного количественного сравнения этой теории с экспериментом сделано, к сожалению, не было ввиду отсутствия методики соответствующей обработки экспериментальных данных (имеющей целью сопоставление с теорией) и невозможностью из-за этого оценить некоторые константы. Поэтому разработка такой методики является актуальной задачей. Объектом исследований удобно выбрать такой фазовый переход, при котором зародыши новой фазы имели бы одинаковую морфологически устойчивую форму [12], большие размеры и маленькую скорость роста. Одним из таких объектов является фазовый переход из пироклорной фазы в перовскитовую фазу [13], наблюдаемый в процессе формирования сегнетоэлектрических тонких пленок цирконата-титана свинца $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (ЦТС) и происходящий путем образования и роста зародышей новой фазы [14,15]. Отметим, что изучение процессов формирования и физических свойств

тонких сегнетоэлектрических пленок ЦТС представляет огромный практический интерес, поскольку эти пленки в ближайшее время могут получить широкое распространение в микроэлектронике для создания неразрушаемой памяти с высокой плотностью записи информации, в качестве пироэлектрических детекторов инфракрасного излучения, пьезоэлектрических преобразователей, в электрооптике и т.д. В этой связи исследование кинетики фазового перехода пироклор-перовскит важно как для формирования той или иной кристаллической структуры перовскитовой фазы, оказывающей непосредственное влияние на электрические параметры пленок, так и для выработки оптимальных технологических режимов образования фазы перовскита, и, в частности, для снижения температуры отжига пленок [14]. Таким образом, целью настоящей работы является всестороннее исследование кинетики фазовых переходов первого рода на примере превращения пироклорной фазы в перовскитовую в пленках ЦТС и детальное сопоставление полученных экспериментальных данных с теорией.

1. Экспериментальное наблюдение кинетики роста

Пленки ЦТС были получены путем ВЧ магнетронного распыления керамической мишени состава $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$. Осаждение пленок осуществлялось на ситалловые подложки с подслоем платины. Подробно процесс осаждения этих пленок описан в [16]. Толщина исследованных слоев составляла $(1.5\text{--}2.5) \times 10^{-7}$ м. Осажденные при низких тем-

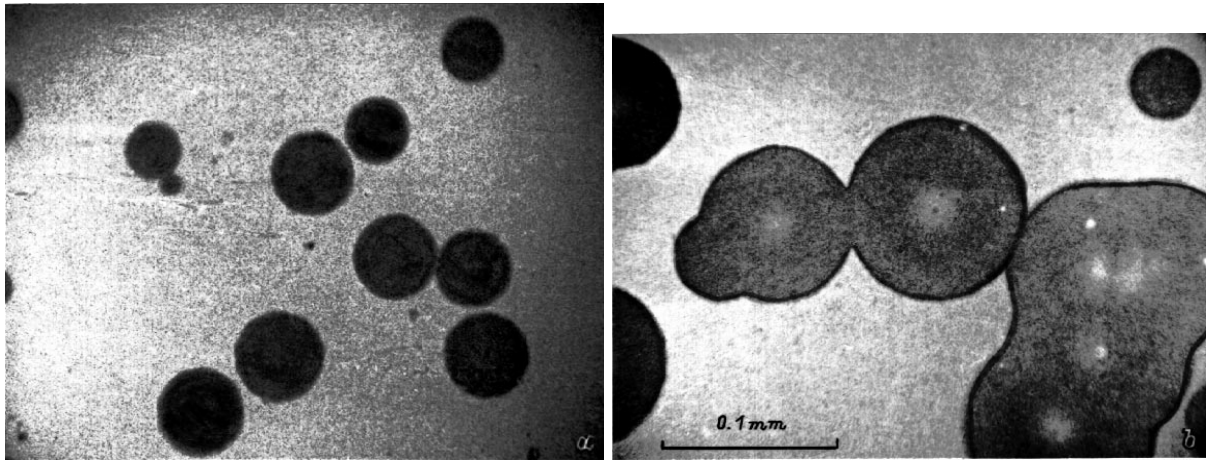


Рис. 1. Зародыши перовскитовой фазы в пленке цирконата-титаната свинца при $T = 790$ К и $t = 10^3$ (a) и $3 \cdot 10^3$ s (b).

пературах подложки пленки ЦТС имеют аморфную структуру. Образование перовскитовой фазы со структурой типа ABO_3 в пленках в ходе последующего отжига обычно наблюдают при 700–850 К [13,14]. Формированию перовскитовой фазы, как правило, предшествует промежуточная пироклорная фаза типа $A_2B_2O_6$, кристаллизующаяся при температурах 600–700 К [15]. При увеличении температуры подложки можно непосредственно получать пироклорную фазу и таким образом исключать в ходе последующей термообработки этап образования фазы пироклора из аморфной фазы. В настоящей работе ЦТС пленки получали в аморфной фазе (при температуре подложки 400 К). В ходе последующего отжига выше 580 К, согласно данным рентгеноструктурного анализа, происходило образование мелкокристаллической пироклорной структуры, а при 700–800 К проводились наблюдения по фазовой трансформации из пироклорной в перовскитовую фазу. Рентгеноструктурный анализ перовскитовой фазы пленки показал наличие поликристаллической структуры без каких-либо следов текстуры. Кристаллизация перовскитовой фазы происходила путем возникновения и разрастания перовскитовых зародышей, имеющих дискообразную форму. Эти зародыши можно было наблюдать в обычном оптическом микроскопе, поскольку размер зародышей в начальной стадии образования перовскитовой фазы составлял $(1-3) \cdot 10^{-6}$ м, а в ходе дальнейшего роста их размер достигал $(1-2) \cdot 10^{-4}$ м в диаметре (рис. 1). Аналогичная форма зародышей перовскитовой фазы наблюдалась в целом ряде работ [13,14,17], хотя наиболее распространенной формой являются так называемые розетки [15]. В большинстве исследований перовскитовые зародыши были различимы только при использовании электрического микроскопа. Образование крупных зародышей авторами [17] связывается с понижением температуры осаждения ЦТС пленок. Этот факт находит

подтверждение и в настоящей работе: снижение температуры подложки при осаждении пленок приводило к уменьшению центров зародышеобразования и увеличению размеров самих перовскитовых зародышей. Возможность наблюдения роста зародышей перовскита в оптическом микроскопе связано с различным окрашиванием перовскитовых зародышей и пироклорной матрицы вследствие интерференции белого цвета на субмикронных пленках из-за различных величин коэффициентов преломления пироклорной и перовскитовой фаз. Сравнение интерференционных цветов этих фаз при различных толщинах ЦТС пленок с табличными данными интерференционных цветов для пленок SiO_2 [18] дал следующие значения коэффициентов преломления пироклорной (Ру) и перовскитовой (Ре) фаз: $n_{Pu} = 1.90$ и $n_{Pe} = 2.55$ соответственно. Последнее значение достаточно хорошо согласуется с результатами, полученными на ЦТС пленках состава $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ с помощью эллипсометрических измерений ($n_{Pe} = 2.561$) [19]. Медленность фазового превращения в тонких пленках ЦТС обусловлена тем, что эффективное значение скрытой теплоты фазового перехода очень велико, что, по-видимому, связано с наличием барьера Шоттки на границе раздела сегнетоэлектрика с металлическим электродом [20]. Согласно [21], высота барьера не зависит от материала электрода, и величина электрического поля в приповерхностной области составляет 10^6 В/м. Аналогичная оценка величины электрического поля приводится и в других работах [22]. Отжиг подложек с нанесенными пленками проводился на воздухе в нагревательной системе, в которой поддерживалась температура с точностью не ниже 0.5 К. Непосредственное наблюдение роста зародышей перовскита проводилось с использованием оптического микроскопа МВТ-71, имеющего длиннофокусный объектив, с фиксацией результатов наблюдения на фотопленке. Определялись зависимости

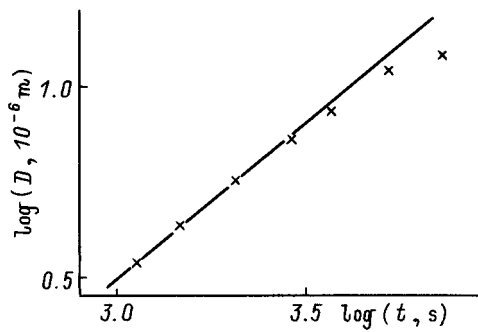


Рис. 2. Зависимость диаметра изолированного островка от времени при $\xi_0 = 0.096$. Сплошная линия соответствует теоретическому результату (20), точки — эксперименту.

основных параметров перехода от времени и температуры. Преобразованные в относительные величины экспериментальные данные представленные на рис. 2–7. Сопоставление с теорией этого процесса, изложенной в следующем разделе, приведено в разделе 3.

2. Теория

Перейдем теперь к теоретическому описанию фазового перехода из пироклорной в перовскитовую фазу в тонких пленках. Будем считать, что теплоемкость c , приходящаяся на одну молекулу и выраженная в единицах постоянной Больцмана k_B , одинакова для обеих фаз и не зависит от температуры пленки T . Пусть T_0 — температура фазового перехода, q — скрытая теплота фазового перехода, приходящаяся на одну молекулу ЦТС и выраженная в единицах $k_B T_0$, λ — коэффициент температуропроводности ЦТС, κ — коэффициент теплопроводности ЦТС ($\lambda = \kappa w / k_B c$), w — объем, приходящийся на одну молекулу в ЦТС (λ, κ, w также считаются одинаковыми для обеих фаз), h — толщина пленки ЦТС, L — толщина подложки, через которую осуществляется нагревание пленки ($h \ll L$), κ_s — коэффициент теплопроводности подложки, T_s — температура границы раздела пленка-подложка. Будем считать, что все зародыши новой фазы имеют форму диска высотой h . Тогда можно ввести функцию распределения стабильных зародышей $g(D, t)$ по диаметрам D в момент времени t , с которой связаны все основные характеристики фазового перехода: концентрация островков новой фазы $N(t) = \int g(D, t) dD$, скорость зародышеобразования $I(t) = dN/dt$, степень заполнения пленки новой фазой $Z(t) = (\pi/4) \int D^2 g(D, t) dD$ и т.д. Поскольку движущей силой данного фазового перехода является перегрев пленки по отношению к температуре T_0 , кинетика фазового превращения будет определяться

законом сохранения тепла в пленке ЦТС

$$k_B c \frac{h}{w} \frac{dT}{dt} = \kappa_s \frac{T_s - T}{L} - q k_B T_0 \int_0^\infty \frac{\pi}{2} \frac{Dh}{w} w_D g(D, t) dD, \quad (1)$$

где $v_D = dD/dt$ — скорость роста отдельного островка новой фазы. Согласно общей теории фазовых переходов первого рода [8] это уравнение необходимо замкнуть уравнением неразрывности в пространстве размеров

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial D}(v_D g) = 0, \quad (2)$$

$$g(D_0 t) = I(t)/v_D|_{D=D_0}, \quad g(D, 0) = 0 \quad (D > D_0). \quad (3)$$

Здесь D_0 — граница между прикритической и закритической областями [8]. Для того, чтобы решить систему уравнений (1), (2) и найти из нее $T(t)$ и $g(D, t)$, необходимо конкретизировать функции $I(t)$ и $v_D(D, t)$. Функция $I(t)$ легко вычисляется в рамках капиллярной модели зарождения [1] считая, что образование новой фазы происходит на границе раздела пленка-подложка (точнее, пленка — промежуточный слой пластины), а сами зародыши на начальной стадии являются трехмерными: $I(t) = I(\xi(t))$, где

$$I(\xi) = I_0 \exp - \frac{a}{\xi^2}, \quad (4)$$

I_0, a — предэкспоненциальная и экспоненциальная константа зарождения [1,8], $\xi = (T - T_0)/T_0$ — относительный перегрев пленки. Функция v_D вычисляется из распределения температуры вокруг островков новой фазы. В частности, если температура на границе островка радиуса R равна T_0 , а на бесконечном удалении от него — T , то решение стационарного уравнения теплопроводности вне и внутри зародыша

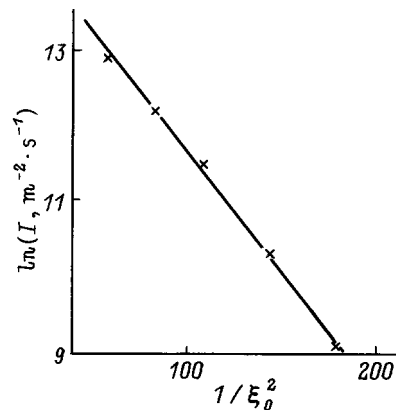


Рис. 3. Зависимость скорости зародышеобразования от перегрева пленки. Сплошная линия соответствует формуле (18), точки — экспериментальным значениям.

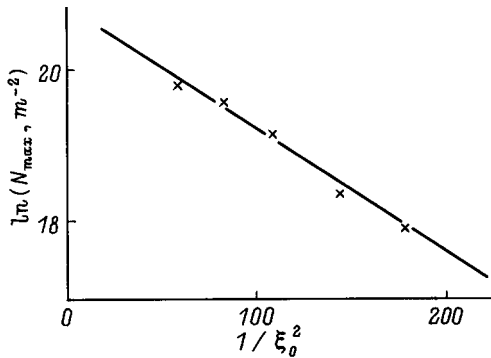


Рис. 4. Зависимость максимальной концентрации островков новой фазы от перегрева. Сплошная линия — формула (19), точки — экспериментальные значения.

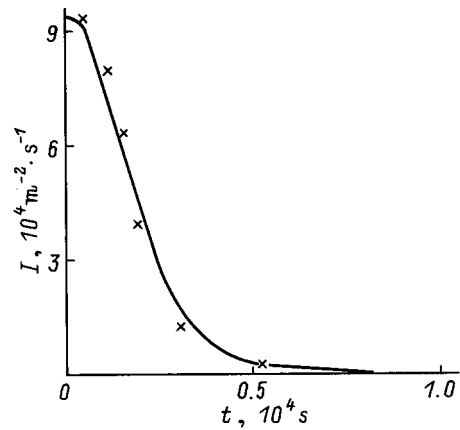


Рис. 5. Зависимость скорости зародышеобразования от времени. Сплошная кривая соответствует формуле (15), точки — экспериментальным значениям.

имеет вид

$$T(r) = \begin{cases} T - (T - T_0) \frac{I_0(r\sqrt{\lambda\tau})}{I_0(R\sqrt{\lambda\tau})}, & r < R, \\ T - (T - T_0) \frac{K_0(r\sqrt{\lambda\tau})}{K_0(R\sqrt{\lambda\tau})}, & r \geq R. \end{cases} \quad (5)$$

Здесь K_0, I_0 — функции Макдональда и Бесселя нулевого порядка соответственно, $\tau = hLk_{вс}/w\chi_s$ — время температурной релаксации пленки. Длина "теплового" пробега поэтому равна

$$\sqrt{\lambda\tau} = \sqrt{hL\chi/\chi_s}. \quad (6)$$

Отсюда легко находится скорость роста островков

$$v_D = \frac{2\chi w}{qk_B T_0} \left(\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R+0} - \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R-0} \right) = \frac{2\chi w}{qk_B T_0 \sqrt{\lambda\tau}} (T - T_0) \left(\frac{K_1}{K_0} + \frac{I_1}{I_0} \right). \quad (7)$$

Аргументы всех функций Макдональда и Бесселя равны здесь $R/\sqrt{\lambda\tau}$. Используя приближенное равенство $K_1/K_0 + I_1/I_0 = 2$, пригодное при $R/\sqrt{\lambda\tau} > 0.4$, отсюда нетрудно получить

$$v_D = \frac{\sqrt{\lambda\tau}}{t_0} \xi, \quad t_0 \equiv \frac{q}{4c}. \quad (8)$$

Введем параметр $\xi_0(T_s - T_0)/T_0$, имеющий смысл максимально достижимого относительного перегрева пленки ЦТС, и будем считать, что $\xi = \xi_0$ в момент времени $t = 0$. Тогда в уравнении (1) можно пренебречь слагаемым с dT/dt и, кроме того, устремить D_0 к нулю [8]. Система (1)–(3) примет в этом случае

следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\xi_0}{\xi(t)} - 1 &= 2\pi\sqrt{\lambda\tau} \int_0^\infty D_g(D, t) dD, \\ \frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\sqrt{\lambda\tau}}{t_0} \xi(t) \frac{\partial g}{\partial D} &= 0, \\ g(0, t) &= \frac{I_0 t_0}{\xi \sqrt{\lambda\tau}} \exp - \frac{a}{\xi^2(t)}, g(D, 0) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Данная система является основной системой уравнений кинетики фазового превращения в пленках ЦТС. Методы решения подобных нелинейных систем разработаны в рамках кинетической теории фазовых переходов первого рода [1,8–10]. Применяя их к системе (9), получим

$$\xi(t) = \frac{\xi_0}{\sqrt{1 + 2\xi_0^2 a^{-1} \ln \text{ch}(t/t_*)}}, \quad (10)$$

$$g(D, t) = \begin{cases} \frac{I(\xi_0)t_0/\xi_0\sqrt{\lambda\tau}}{\text{ch}^2 \{ [y(t) - D]t_0/\xi_0 t_* \sqrt{\lambda\tau} \}}, & D \leq y(t), \\ 0, & D > y(t), \end{cases} \quad (11)$$

$$y(t) = (\sqrt{\lambda\tau} \xi_0/t_0) \int_0^{t/t_*} [1 + (2a/\xi_0^2) \ln \text{ch}x]^{-1/2} dx, \quad (12)$$

$$t_* = \sqrt{\frac{\xi_0 q}{8\pi a c \lambda I(\xi_0)}}, \quad (13)$$

$$I(\xi_0) = I_0 \exp(-a/\xi_0^2). \quad (14)$$

Параметр t_* , очевидно, имеет смысл характерного времени стадии зародышеобразования. Из (10), (11) с той же степенью точности [8] находим

$$I(t) = I(\xi_0) \text{ch}^{-2}(t/t_*), \quad (15)$$

$$N(t) = I(\xi_0)t_* \text{th}(t/t_*). \quad (16)$$

Из (16), в частности, вытекает, что максимальное число стабильных островков новой фазы в процессе превращения равно

$$N_{\max} = I(\xi_0)t_* = \sqrt{\frac{\xi_0 q I(\xi_0)}{8\pi a c \lambda}}. \quad (17)$$

Температурная зависимость величин максимальных скорости зародышеобразования и концентрации островков легко находится из (14), (17)

$$\ln I = \ln I_0 - a/\xi_0^2, \quad (18)$$

$$\ln N_{\max} = \frac{1}{2} \ln \frac{\xi_0 q I_0}{8\pi a c \lambda} - \frac{a}{2\xi_0^2}. \quad (19)$$

Следовательно, угол наклона прямой $\ln I$ от $1/\xi_0^2$ в два раза больше, чем $\ln N_{\max}$ от $1/\xi_0^2$. Это — результат, имеющий принципиальное значение. Согласно общей теории [8], с помощью данного отношения можно определить механизм роста островков новой фазы. В данном случае оно равно двум, что означает линейную зависимость D от t при постоянном ξ . Действительно, при $t < t_*$ можно считать $\xi = \xi_0$, тогда из [8] вытекает

$$\log D = \log(\sqrt{\lambda\tau}\xi_0/t_0) + \log t, \quad t < t_*, \quad (20)$$

т. е. угол наклона прямой $\log D$ от $\log t$ равен 1 (при $t > t_*$ ξ начинает уменьшаться, соответственно начинает уменьшаться и данный угол наклона). В общем случае, если отношение угла наклона $\ln N_{\max}$ от $1/\xi_0^2$ к углу наклона $\ln I$ от $1/\xi_0^2$ равно $m/(m-1)$, то угол наклона $\log D$ от $\log t$ при $t < t_*$ должен быть равен m/d [8], где d — размерность островка новой фазы (для данной системы $m = d = 2$). Экспериментальная проверка данного обстоятельства косвенно подтвердит применимость используемой модели роста

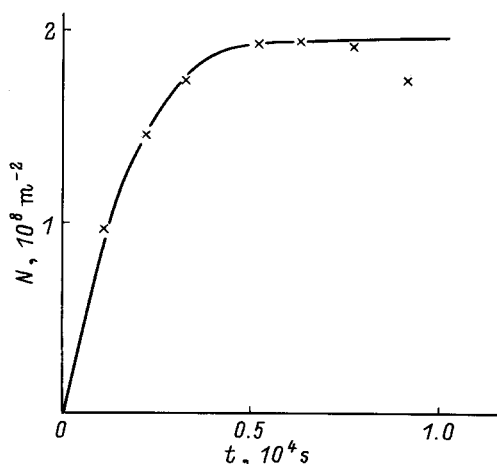


Рис. 6. Зависимость концентрации островков новой фазы от времени. Сплошная кривая — формула (16), точки — экспериментальные значения.

изолированных островков (в данном случае формулы (8)) и кинетической модели фазовых переходов первого рода. Для более подробного сопоставления необходимо сравнить теоретические зависимости (11), (15), (16), (18)–(20) с соответствующими экспериментальными кривыми. Константы I_0 и a при этом легко находятся из экспериментальной прямой $\ln I$ от $1/\xi_0^2$ (см. (18)).

3. Сравнение теории и эксперимента

Для исследуемых пленок цирконата-титаната свинца используемые константы имеют следующие значения: $T_0 = 710$ К, $c = 14$, $\lambda = 4.5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $q = 2 \cdot 10^7$, $h = 4 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, $L = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $w = 6.8 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$, $\kappa_s = 1.3 \text{ Дж/мК} \cdot \text{с}$, $a = 3.1 \cdot 10^{-2}$, $I_0 = 2.6 \cdot 10^6 \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, отсюда $\tau = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, $\sqrt{\lambda\tau} = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, $t_0 = 1.6 \cdot 10^3 \text{ с}$. Временные зависимости (11), (15), (16), (20) измерялись при $\xi_0 = 0.096$, что, как следует из (13), (14), (17), соответствует значениям $t_* = 2 \cdot 10^3 \text{ с}$, $I(\xi_0) = 9.4 \cdot 10^4 \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $N_{\max} = 1.9 \cdot 10^8 \text{ м}^{-2}$. Полученные экспериментальные данные вместе с соответствующими теоретическими зависимостями при указанных значениях констант представлены на рис. 2–7. Видно, что на начальной стадии зарождения теоретические результаты очень хорошо подтверждаются экспериментом. Отключение экспериментальных точек на рис. 2 от прямой (20) при $\log t > 3.5$, т. е. при $t > 1.6t_*$ вызвано уменьшением относительного перегрева пленки в процессе фазового перехода (см. формулу (10)). Уменьшение числа островков новой фазы при $t > 0.8 \cdot 10^4 \text{ с}$ (т. е. $t > 4t_*$) связано с их сливанием или жидкоподобной коалесценцией, кинетическая модель которой построена в работе [9]. Функция распределения островков по размерам (рис. 7) также хорошо совпадает с теоретической зависимостью (11). Угол наклона экспериментальной зависимости $\ln I$ от $1/\xi_0^2$ практически точно в два раза больше угла наклона $\ln N_{\max}$ от $1/\xi_0^2$.

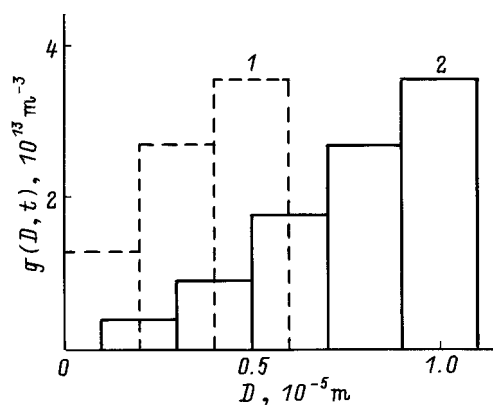


Рис. 7. Экспериментальная гистограмма распределения островков новой фазы по диаметрам при $t = 2 \cdot 10^3$ (1) и $4 \cdot 10^3 \text{ с}$ (2).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что кинетическая модель фазовых переходов первого рода [1,8–11] дает правильное качественное описание процессов зарождения и эволюции островков новой фазы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 96-03-32396).

Список литературы

- [1] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Prog. Surf. Sci.* **51**, 1, 1 (1996).
- [2] Ф.С. Зельцер, Т.К. Соболева, А.Э. Филиппов. *ЖЭТФ* **108**, 1, 356 (1995).
- [3] В.И. Трофимов, В.А. Осадченко. *Рост и морфология тонких пленок*. Энергоатомиздат. М. (1993). 272 с.
- [4] В.Г. Бойко, Х.-Й. Могель, В.М. Сысоев, А.В. Чалый. *УФН* **161**, 1, 77 (1991).
- [5] J.J. Kozak. *Adv. Chem. Phys.* **40**, 229 (1979).
- [6] A.V. Osipov. *J. Phys. D.; Appl. Phys.* **28**, 8, 1670 (1995).
- [7] S. Stoyanov, D. Kashchiev. *Curr. Top. Mater. Sci.* **7**, 69 (1981).
- [8] A.V. Osipov. *Thin Solid Films* **227**, 1/2, 111 (1993).
- [9] A.V. Osipov. *Thin Solid Films* **231**, 1/2, 173 (1995).
- [10] А.В. Осипов. *ФТТ* **36**, 5, 1213 (1994).
- [11] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **38**, 2, 443 (1996).
- [12] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Phys. Rev.* **E53**, 5, 4964 (1996).
- [13] C.K. Kwok, S.B. Desu. *J. Mater. Res.* **9**, 7, 1728 (1994).
- [14] К. Окадзаки. *Технология керамических диэлектриков*. Энергия. М. (1976). 336 с.
- [15] A.H. Carim, B.A. Tuttle, D.H. Doughty, S.L. Martinz. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 6, 1455 (1991).
- [16] В.П. Афанасьев, С.В. Богачев, Н.В. Зайцева, Е.Ю. Каптелов, Г.П. Крамар, А.А. Петров, И.П. Пронин. *ЖТФ* **66**, 6, 1831 (1996).
- [17] R.V. Khamankar, J.-Y. Kim, C. Sudhama, J.C. Lee. *Integrated Ferroelectrics* **5**, 169 (1994).
- [18] Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление. Диффузия. Эпитаксия / Под ред. Р. Бургера и Р. Донована. Мир, М. (1969). Т. 1. 451 с.
- [19] K. Nashimoto, S. Nakamura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **B33**, 9, 5147 (1994).
- [20] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Мир. М. (1981). 736 с.
- [21] R.C. Neville, C.A. Mead. *J. Appl. Phys.* **43**, 4657 (1972).
- [22] Н.К. Юшин, А.В. Сотников. *ФТТ* **22**, 9, 2772 (1980).