### УДК 533.9.924+621.793.18

# МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

### С.Н. МЕЛЬНИКОВ

## (Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск); д-р техн. наук, проф. С.П. КУНДАС (Международный государственный экологический университет им. А.Д. Сахарова, Минск)

Предложена математическая модель, позволяющая рассчитывать формирование тонкопленочных покрытий при магнетронном распылении материалов и объединяющая математическое описание магнитных полей ионно-плазменных устройств, движения электронов и распыляемого вещества в электромагнитном поле, конденсации его на подложке. Модель применима для анализа и проектирования осесимметричных магнетронных распылительных систем.

Магнитное поле магнетронной распылительной системы, его форма, распределение, магнитная индукция оказывают влияние на характеристики магнетронного разряда, на коэффициент распыления мишени. Если известно распределение магнитного поля магнетрона, то можно заранее определить его рабочие характеристики и, как результат, получить магнетронную распылительную систему с требуемыми параметрами и разрядными характеристиками.

**Введение.** Магнетронное распыление позволяет получать покрытия практически из любых металлов, сплавов, полупроводников и диэлектриков без нарушения стехиометрии или исходного соотношения компонентов распыляемой мишени [1]. Используя смеси рабочего и реакционных газов (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, SO<sub>2</sub> и др.), распыляемые мишени из металлов или сплавов, возможно наносить покрытия из окислов, нитридов, карбидов, сульфидов металлов и других соединений, в том числе и тех, которые невозможно получить методами обычного термического испарения, а также осуществлять перед покрытием обработ-ку поверхностей в плазме тлеющего разряда с целью их ионной очистки и активации. Существует и ряд других перспективных применений этого метода (проводящие и изолирующие покрытия, покрытия деталей оптических систем, упрочняющие, защитные и защитно-декоративные покрытия в машиностроении и др.).

Для анализа, разработки и оптимизации процессов магнетронного распыления перспективным является применение методов компьютерного моделирования, которые позволяют получить требуемые результаты при минимальных затратах времени и материальных средств [2]. Однако существующие на сегодняшний день модели этого процесса не учитывают все физические процессы, протекающие при магнетронном распылении, что снижает достоверность результатов моделирования. Поэтому в настоящей работе ставилась задача комплексного подхода к анализу и математическому описанию процесса магнетронного распыления.

Анализ магнетронной распылительной системы как объекта моделирования. Схема магнетронной распылительной системы приведена на рисунке 1, основные элементы которой: плоский катод, изготовленный из напыляемого материала; анод, устанавливаемый по периметру катода; магнитная система (обычно на основе постоянных магнитов) и система водоохлаждения. Силовые линии магнитного поля, замыкаясь между полюсами, пересекаются с линиями электрического поля. Принцип действия магнетрона основан на торможении электронов в скрещенных электрических и магнитных полях.



Рис. 1. Схема магнетронной системы ионного распыления с плоским катодом: 1 – изолятор; 2 – магнитопровод; 3 – система водоохлаждения; 4 – корпус катодного узла; 5 – постоянный магнит; 6 – стенка вакуумной камеры; 7 – силовые линии магнитного поля; 8 – кольцевой водоохлаждаемый анод; 9 – зона эрозии распыляемого катода

Известно, что на заряженную частицу, движущуюся в электромагнитном поле, действует сила Лоренца, направление которой по правилу сложения сил зависит от направления ее составляющих. При этом часть силы Лоренца, обусловленная действием магнитного поля, не совершает работы, а лишь искривляет траекторию движения частицы, заставляя ее двигаться по окружности в плоскости, перпендикулярной V и **B**.

Таким образом, в магнетронных устройствах при одновременном действии электрических и магнитных полей изменяется траектория движения электрона. Электроны, эмитированные катодом и образующиеся в результате ионизации, под действием замкнутого магнитного поля локализуются непосредственно над поверхностью распыляемого материала; попадают в ловушку, образуемую, с одной стороны, действием магнитного поля, заставляющего двигаться электроны по циклоидальной траектории вблизи поверхности, с другой – отталкиванием их электрическим полем катода в направлении к аноду. Вероятность и количество столкновения электронов с молекулами аргона и их ионизация резко возрастают. Из-за неоднородности действия электрических и магнитных полей в прикатодной зоне интенсивность ионизации в различных участках различна. Максимальное значение наблюдается в области, где линии индукции магнитного поля перпендикулярны вектору напряженности электрического поля, минимальное – где их направления совпадают.

Осаждение материалов методом ионно-плазменного распыления можно разделить на четыре этапа: - формирование в тлеющем разряде потока частиц распыляющих мишень – катод;

- формирование в плеющем разряде потока частиц распыляющих мишень катод,
- физическое распыление поверхности катода-мишени ускоренными ионами и атомами;
- перенос распыленных атомов (молекул, кластеров) через рабочий газ к подложке;

- процессы конденсации распыленных атомов и роста пленок на подложках.

Анализ первой стадии предполагает определение вида частиц, распыляющих мишень (которые могут являться одно- и многозарядными ионами, нейтральными атомами различных составляющих рабочего газа), и определение их распределения по энергиям и углу падения на мишень. В свою очередь, вид, энергия и угол падения бомбардирующей частицы однозначно определяют количество энергии и углы вылета частиц, распыляемых с поверхности мишени.

Таким образом, зная характеристики потока частиц, бомбардирующих мишень, можно определить характеристики распыленного потока.

Основной характеристикой процесса распыления является коэффициент ионного распыления, представляющий собой отношение числа выбитых атомов, приходящихся на один падающий ион (атом). К настоящему времени проведено большое количество экспериментальных исследований коэффициента распыления для различных материалов ионными пучками различного сорта и в диапазоне энергий [3]. Использование этих результатов для расчета коэффициентов катодного распыления требует учета энергических спектров распыляющих частиц, формирующихся в результате резонансной перезарядки.

Покинув мишень, распыленные частицы могут испытывать соударения с частицами рабочего газа в процессе транспорта в пространстве мишень – подложка (рис. 2). В результате изменяется энергия и импульс распыленных частиц, часть из них может вернуться обратно на мишень. Поэтому для оценки величины потока распыленных частиц, достигающих подложки, их распределения по энергии и углам падения необходимо проведение анализа процесса переноса распыленных атомов через газовую среду от мишени к подложке.



Рис. 2. Схема процессов в системах ионно-плазменного распыления

Зная энергетические и пространственные характеристики потока распыленных атомов, осаждающихся на подложку, можно корректно задать исходные данные для моделирования зародышеобразования и роста тонкопленочной структуры.

Исходя из вышеизложенного, комплексная математическая модель процесса получения тонких пленок магнетронным распылением должна включать математическое описание магнитных полей ионноплазменных устройств, процесса распыления мишени, движение электронов, ионов и распыляемого вещества в электромагнитном поле и конденсацию его на подложке.

### Комплексная модель процесса магнетронного распыления

Магнитное поле ионно-плазменных устройств. Магнитное поле магнетронной распылительной системы, его форма, распределение, магнитная индукция оказывают влияние на характеристики магнетронного разряда, на коэффициент распыления мишени. Таким образом, если известно распределение магнитного поля магнетрона, то можно заранее определить его рабочие характеристики и, как результат, получить магнетронную распылительную систему с требуемыми параметрами и разрядными характеристиками.

Задачу магнитостатики можно решить в линейной и нелинейной постановке. Источником поля могут служить сосредоточенные и распределенные токи и токовые слои, постоянные магниты (рис. 3, a), а также внешние магнитные поля. При решении этих задач используется уравнение Пуассона для векторного магнитного потенциала **A** (**B** = rot **A**, где **B** – вектор магнитной индукции). В рассматриваемой задаче вектор индукции **B** всегда лежит в плоскости модели, а вектор плотности тока **j** и векторный потенциал **A** перпендикулярны к ней. Отличны от нуля только компоненты  $j_z$  и  $A_z$  в плоскопараллельном случае или  $j_{\theta}$  и  $A_{\theta}$  – в осесимметричных задачах, и соответственно их обозначение будет *j* и *A*. Для плоскопараллельных задач уравнение имеет вид [1]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{\mu_y} \frac{\partial A}{\partial x} \right) + \frac{d}{dy} \left( \frac{1}{\mu_x} \frac{\partial A}{\partial y} \right) = -j + \left( \frac{\partial H_{cy}}{\partial x} - \frac{\partial H_{cx}}{\partial y} \right).$$
(1)

В рассматриваемой осесимметричной модели уравнение может быть записано в цилиндрической системе координат (*zr*θ):

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r\mu_z} \frac{\partial \left( rA_{\theta} \right)}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{1}{\mu_r} \frac{\partial A_{\theta}}{\partial z} \right) = -j_{\theta} + \left( \frac{\partial H_{cr}}{\partial z} - \frac{\partial H_{cz}}{\partial r} \right), \tag{2}$$

где  $A_{\theta} - \theta$  компонента потенциала A. Компоненты тензора магнитной проницаемости  $\mu_x$  и  $\mu_y$  ( $\mu_z$  и  $\mu_r$ ), составляющие коэрцитивной силы  $H_{cx}$  и  $H_{cy}$  ( $H_{cz}$  и  $H_{cr}$ ), а также плотность тока  $j_{\theta}$  – постоянные величины в пределах каждого из блоков.

Компоненты индукции магнитного поля *B<sub>z</sub>* и *B<sub>r</sub>* для осесимметричного поля находим из уравнений:

$$B_r = -\frac{\partial A_\theta}{\partial z}; \quad B_z = \frac{1}{r} \frac{\partial (rA_\theta)}{\partial r}.$$
(3)

Постоянный магнит может быть описан как с помощью задания коэрцитивной силы, так и с помощью неоднородных граничных условий Неймана на его границах. Выбор того или иного способа определяется соображениями удобства.

Пример результатов расчета силовых линий магнетронной распылительной системы с помощью описанной выше модели показан на рисунке 3, б.



Рис. 3. Магнетронная распылительная система:

а – схематическое представление моделируемой системы; б – результат расчета магнитного поля

**Движение электронов в электромагнитных полях ионно-плазменных устройств.** В общем виде движение электронов в электромагнитных полях может быть описано с помощью уравнений [1]:

$$m\frac{d\upsilon}{dt} = q(E+\upsilon B) + F_{\kappa o \pi}; \tag{4}$$

$$\frac{dX}{dt} = v, \tag{5}$$

где E(V/m) – вектор электрического поля; B(T) – вектор плотности магнитного потока; U(m/s) – вектор скорости; X(m) – вектор координаты; t(c) – время; q(K) – электрический заряд частицы;  $m(\kappa r)$  – масса заряженной частицы.

Уравнение (4) – это уравнение движения, которое включает силы Кулона и Лоренца. Решение уравнений (4), (5) в рассматриваемой задаче осуществлялось с помощью метода Рунге – Кута – Гилла [4]:

Параметр  $F_{\kappa \alpha n}$  может быть описан выражением [5]:

$$F_{_{\kappa o \pi}} = m \frac{\Delta \upsilon}{\Delta \tau} , \qquad (6)$$

где Δυ – изменение вектора скорости во время столкновения; Δτ – временной интервал между столкновениями.

При вычислении столкновения учитываются три возможные их типа: с ионизацией, с возбуждением и упругие. Во время упругого столкновения энергия не теряется. Для определения времени столкновения в разработанной модели используется метод Монте-Карло [6].

Пример результатов расчета траектории движения электронов в электромагнитном поле магнетронной распылительной системы показан на рисунке 4. Темные точки отображают места столкновений. Электроны движутся по спиралеобразной траектории вдоль силовых линий магнитного поля в течение временного интервала между столкновениями, а затем за счет потенциала и магнитного зеркала начинают движение в обратную сторону.



Рис. 4. Траектории движения электронов и места их столкновения в магнетронной распылительной системе

Движение и термолизация распыленного потока в промежутке мишень – подложка. В предлагаемой модели использован подход, принятый в кинетической теории газов и основанный на разбиении траектории движения частиц на области столкновений и участки между столкновениями. При таком подходе в области столкновений не учитывается влияние внешних полей, а на участках между столкновениями – силы взаимодействия частиц.

Для получения аналитических зависимостей, описывающих закономерности процесса переноса распыленных атомов в качестве первого приближения рассмотрим одномерное распределение потока распыленных атомов в пространстве дрейфа мишень – подложка. Такой подход справедлив в случае плоскопараллельной геометрии распылительной системы. В этом приближении будем считать расстояние дрейфа мишень – подложка значительно меньшим их линейных размеров.

Для описания взаимодействия потока распыленных атомов с атомами рабочего газа можно использовать моменты кинетического уравнения Больцмана. Запишем уравнения моментов первого порядка (уравнения непрерывности и плотности потока импульса) [7]:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho V) = -\rho v_i; \tag{7}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho V) + v_m \rho V + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \frac{kT}{m}\right) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho V^2) = 0, \qquad (8)$$

где n – концентрация распыленных атомов; m – масса распыленного атома;  $\rho$  – плотность массы распыленных атомов ( $\rho = nm$ );  $v_i$  – частота, с которой распыленные атомы покидают поток в результате соударений с атомами рабочего газа;  $v_m$  – частота соударений.

Уравнения (7) и (8) можно преобразовать в следующую систему уравнений для скорости и потока распыленных атомов:

$$\frac{dK}{dX} = \frac{K^2 - \frac{1}{\alpha^2} + \frac{K}{2}(1 - K^2)\frac{1}{T}\frac{dT}{dX}}{1 - K^2}; \quad \frac{d}{dx}\ln\left(\Phi K\sqrt{T}\right) = -\frac{1}{Ka^2}.$$
(9)

Полученные уравнения описывают процесс переноса распыленных атомов как процесс диффузии и позволяют рассматривать поток распыленных атомов как изменяющийся по законам нелинейной диффузии через хаотическую решетку атомов рабочего газа в пространстве дрейфа мишень – подложка. Члены этих уравнений, содержащие *T*, необходимы в том случае, когда температура является строгой функцией координаты или когда диффузионная длина и параметр рассеяния являются функциями температуры.

Термолизация потока происходит за счет столкновений распыленных атомов с атомами рабочего газа с частотой  $v_m$ . В этом случае в диапазоне координат от 0 до  $X_T$  (от катода до границы термолизации) поток распыленных атомов остается постоянным, плотность потока растет пропорционально 1/V и достигает максимального значения при  $X_T$ , а скорость при этом уменьшается до тепловой.

Конденсация распыленных атомов на подложке. Процесс образования тонких пленок проходит через несколько стадий:

- зарождение частиц новой фазы;
- рост размера частиц без изменения их числа;
- дальнейшее увеличение размеров островков при одновременном уменьшении их плотности;
- стадия коалесценции;
- слияние островков в сплошную пленку.

Каждый из указанных этапов характеризуется своими условиями, которые могут быть различными для разных материалов пленки и подложки.

На первом этапе происходит столкновение атомов из газовой фазы с поверхностью подложки, после чего атомы могут прочно закрепиться на подложке либо через некоторое время повторно испариться, либо упруго отразиться от поверхности.

Вероятность упругого отражения может быть оценена как [8]

$$a_i = \frac{E_k - E_d}{E_k - E_t},\tag{10}$$

где  $E_k$  – кинетическая энергия атома, падающего на подложку;  $E_d$  – энергия десорбированного атома до установления термодинамического равновесия с подложкой;  $E_t$  – энергия десорбированного атома после установления равновесия с подложкой.

Величина  $a_i$  может быть приближенно определена из решения уравнения Шредингера для случая столкновения налетающего атома с одномерной полубесконечной цепью упруго связанных атомов подложки. Решение этого уравнения показало, что отражением падающих частиц можно пренебречь, если их энергия меньше, чем 25  $E_d$ , где  $E_d$  – потенциальная энергия десорбции, что справедливо практически при всех методах получения пленок [8]. Можно принять также, что установление термодинамического равновесия атомов с подложкой происходит мгновенно.

Адсорбированные атомы могут двигаться по поверхности (поверхностная диффузия) и при столкновении образовывать более устойчивые образования – начальные зародыши. Диффузия зародышей по поверхности, как правило, на много порядков меньше диффузии отдельных атомов и уменьшается по мере роста размеров зародыша [8]. Поэтому считается, что зародыши на поверхности неподвижны. При достижении зародышами определенного размера, соответствующего максимуму свободной энергии образования зародыша, он уже не распадается на отельные атомы, а растет, образуя устойчивый конденсат.

После образования начальных устойчивых зародышей могут возникнуть три возможных режима роста тонких пленок: послойный, островковый и смешанный. Реализация в конкретной системе того или иного механизма роста определяется соотношением удельных свободных энергий границ раздела «пар – конденсат» ( $\sigma_1$ ), «конденсат – подложка» ( $\sigma_2$ ) и поверхности подложки ( $\sigma_3$ ). В случае  $\sigma_1 + \sigma_2 <= \sigma_3$  происходит послойный рост, т.е. последовательное заполнение подложки моноатомными слоями. При этом необходимо, чтобы указанное условие удовлетворялось после образования первого слоя, т.е. когда  $\sigma_3$  – свободная энергия поверхности пленки. При  $\sigma_1 + \sigma_2 > \sigma_3$  происходит островковый рост. В этом случае связь атомов в островках больше, чем с атомами поверхности подложки, что приводит к преимущественному росту островков вверх.

Процесс образования и эволюции зародышей основан на классическом подходе [9]. В основе этого подхода лежит положение Гиббса о том, что движущей силой любого процесса является разность термодинамических потенциалов системы начального и конечного состояний. Она определяется термодинамическими параметрами, характеризующими большие области рассматриваемых фаз. Малые флуктуации относительно исходного состояния могут приводить к увеличению или уменьшению термодинамического потенциала системы и, соответственно, к понижению или повышению ее стабильности.

Классическая теория зародышеобразования оперирует такими флуктуациями, которые могут приводить к радикальным атомным перегруппировкам в пределах малых локальных объемов. На начальном этапе можно определить области, где превращения уже произошли – образовались зародыши новой фазы. Два фактора определяют понятие критического зародыша: с одной стороны, образование новой, более стабильной фазы ведет к снижению термодинамического потенциала системы; с другой – появление межфазовой границы ведет к его повышению. Максимальное значение термодинамического потенциала определяет минимальный размер критического зародыша и энергетический барьер зародышеобразования.

Классическая теория полагает, что зародыш имеет некую равновесную форму, соответствующую минимуму поверхностной энергии при данном размере и описывает его с помощью макроскопических и термодинамических параметров. Область раздела между исходной фазой и зародышем представляется геометрической поверхностью и характеризуется поверхностной энергией  $\sigma_1$ .

При образовании зародыша на подложке изменение термодинамического потенциала может быть задано выражением:

$$\Delta \Phi = (\mu_{\kappa} - \mu_{\epsilon})g + \sigma_1 \xi g^{2/3} [\xi' \sigma_1 + \xi'' (\sigma_3 - \sigma_2)], \qquad (11)$$

где  $\mu_{\kappa}$  и  $\mu_{\epsilon}$  – химический потенциал кристаллической фазы и исходной (жидкой, газовой) фазы;  $\xi'$  и  $\xi'' - \phi$ акторы формы границ раздела «исходная фаза – зародыш» и «зародыш – подложка»;  $\xi' g^{2/3}$  и  $\xi'' g^{2/3}$  – площади указанных границ соответственно.

Для плоской поверхности подложки и изотропной поверхностной энергии границы раздела исходной и новой фаз зародыш имеет форму части сферы с углом смачивания *q*. Условие статического равновесия для него можно записать как [9]

$$\sigma_3 = \sigma_2 + \sigma_1 \cos q , \ 0 \le q \le p. \tag{12}$$

Из (11) следует, что в случае, когда ( $\mu_{\kappa} - \mu_{\epsilon}$ ) >0 (ненасыщенный пар), зависимость  $\Delta\Phi(g)$  не имеет максимума и растет с увеличением числа атомов g. Это означает, что любой кристаллический зародыш, образовавшийся в результате флуктуации, будет растворяться. Если ( $\mu_{\kappa} - \mu_{\epsilon}$ ) <0 (пересыщенный пар) зависимость  $\Delta\Phi(g)$  имеет максимум при некотором размере зародыша  $g_{\kappa p}$ .

Размер критического зародыша и энергия его образования будут определяться следующим образом:

$$g_{\kappa p} = \left[\frac{2\xi\sigma_1}{3(\mu_e - \mu_\kappa)}\right]; \ \Delta\Phi_{\kappa p} = \frac{4\xi\sigma^3}{27(\mu_e - \mu_\kappa)^2}.$$
(13)

Зародыши размером  $g > g_{\kappa p}$  устойчивы и имеют тенденцию к росту, размером  $g < g_{\kappa p}$ , – к растворению. Необходимое условие образования пленки – возникновение закритического зародыша.

Стационарное распределение докритических зародышей рассмотрено в [10] и имеет вид:

$$N(g) = N_0 \exp\left[\frac{-\Delta\Phi(g)}{kT}\right],\tag{14}$$

где N(g) – число зародышей размером g;  $N_0$  – число одиночных атомов в системе;  $\Delta \Phi(g)$  определяет вероятность появления флуктуационным путем комплексов из g атомов и отождествляется с изменением термодинамического потенциала.

Скорость образования критических зародышей определяется по формуле [11]:

$$I = -D^* \exp\left(-\frac{\Delta\Phi_p}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial g} \left[F_{g,t} \exp\left(\frac{\Delta\Phi}{kT}\right)\right],\tag{15}$$

где *D*<sup>\*</sup> является формальным аналогом коэффициента диффузии в пространстве размеров, но зависит от *g*. Основным параметром в уравнении для скорости образования критических зародышей (15) явля-

ется функция распределения числа зародышей ( $F_{g,t}$ ) размером g в момент времени t.

Если известна функция распределения, то известны и все основные параметры, характеризующие дисперсные системы.

Заключение. Предложена комплексная математическая модель ионно-плазменного магнетронного распыления, которая описывает все основные стадии процесса: формирование электромагнитного поля магнетрона; движение частиц в скрещенных электрическом и магнитных полях; движение и термолизацию распыленного потока; его осаждение на подложку.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Свадковский, И.В. Ионно-плазменные методы формирования тонкопленочных покрытий: монограф. / И.В. Свадковский; под ред. А.П. Достанко. Минск: Бестпринт, 2002. 242 с.
- Кундас, С.П. Компьютерное моделирование технологических систем: учеб. пособие в 2 ч. / С.П. Кундас, Т.А. Кашко. – Минск: БГУИР, 2004. – Ч. 1. – 164 с.
- 3. Распыление под действием бомбардировки частицами / Р. Бериш [и др.]; пер. с англ. Л.Л. Балашовой и др.; под ред. В.А. Молчанова. М.: Мир, 1998. 551 с.
- 4. Мудров, А.Е. Численные методы для ПЭВМ на языках Паскаль, Фортран и Бейсик / А.Е. Мудров. Томск: Раско, 1991. 263 с.
- 5. Ido, S. Computational simulations on electron orbits in the magnetron sputtering plasmas / S. Ido, K. Nakamura // Vacuum. 1996. Vol. 47, № 6 8. P. 1035 1038.
- 6. Monte Carlo simulation of ions in a magnetron plasma / J. Matthew [et al.] // IEEE transactions on plasma science. 1991. Vol. 19, № 2. P. 301 308.
- 7. Ландау, Л.Д. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. М.: Наука, 1988. 536 с.
- 8. Хирс, Д. Образование зародышей при кристаллизации тонких пленок / Д. Хирс, К.Л. Моазед // Физика тонких пленок: сб. – М.: Мир, 1970. – Т. 4. – С. 123 – 166.
- 9. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. М.: Наука, 1986. 206 с.
- Volmer, V. Keimbildung in uebersaetigen Daempfen / V. Volmer, A. Weber // Z. Phys. Chem. 1926. P. 277 – 301.
- 11. Becker, R. Kinetische Behandlung der Keimbildung in uebersaetigen Daempfen / R. Becker, W. Doering // Ann. der Phys. 1935. Folge 5. P. 712 752.

Поступила 18.01.2008