

Влияние потенциала смещения на фазовый состав, структуру, субструктуру и механические характеристики многослойной системы TiN/ZrN, полученной вакуумно-дуговым испарением

О.В. Соболев^{1,*}, А.А. Андреев², В.Ф. Горбань³, В.А. Столбовой², Н.В. Пинчук¹, А.А. Мейлехов¹

¹ НТУ «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина

² ННЦ «Харьковский физико-технический институт», ул. Академическая, 1, 61108 Харьков, Украина

³ Институт проблем материаловедения НАН Украины, вул. Кржижановського, 3, 03142 Киев, Украина

(Получено 10.12.2014; опубликовано online 10.06.2015)

Изучено влияние постоянного и импульсного отрицательного потенциалов смещения, подаваемых на подложку в процессе осаждения на фазовый состав, структуру, субструктуру и механические характеристики многослойных покрытий ZrN/TiN с толщиной бислоя 50-200 нм. Установлена двухфазность получаемого покрытия из ZrN и TiN фаз с ГЦК решеткой структурного типа NaCl, без существенного перемешивания и потери планарности слоев. Использование высоковольтных импульсов позволяет в значительной степени изменять структуру и свойства при $U_b < 100$ В. При большем значении U_b , постоянный потенциал становится определяющим для структурной инженерии покрытия. Показано, что наибольшая твердость присуща покрытиям полученным при $U_b = -140...-150$ В, при этом H/E достигает большой величины 0,14, что сложно получить в однослойных покрытиях.

Ключевые слова: Вакуумно-дуговой метод, Давление, Потенциал смещения, ZrN, TiN, Текстура, Субструктура, Микродеформация, Размер кристаллитов, Твердость, Модуль упругости.

PACS numbers: 81.07.Bc, 61.05.cp, 68.55.jm, 61.82.Rx

1. ВВЕДЕНИЕ

Износ и коррозия, являются критическим фактором работоспособности в таких устройствах, как, например, агрегаты насосов и лопасти турбин [1, 2]. Чтобы уменьшить в этих случаях разрушительное воздействие факторов износа и коррозии применяются твердые покрытия, которые нашли широкое внедрение в таких областях промышленного использования, как металлообработка, авиастроение, горнодобывающая промышленность и в нефтепереработке [3]. К методам нанесения покрытий, получивших в этих областях использования наибольшую востребованность – относится физическое осаждение из паровой фазы (PVD) и, в частности, вакуумно-дуговое испарение в реактивной (в основном азотной) среде. Полученные таким образом керамические покрытия с высокой температурой плавления на основе переходных металлов (TiN, ZrN, Mo₂N, CrN) [4-15] нашли в настоящее время большое применение в качестве внешнего слоя на лезвийном инструменте и деталях из быстрорежущей стали, твердого сплава, а в последние годы и сверхтвердого инструмента на основе нитрида бора [16-20]. Такое широкое использование обусловлено рядом присущим этим покрытиям высоким функциональным свойствам:

- а) высокая твердость и высокая износостойкость при низком коэффициенте трения, что способствует лучшему скольжению под нагрузкой при резании;
- б) высокая устойчивость к коррозии и хорошая химическая и термическая стабильность при высоких температурах;
- в) высокая теплопроводность и хорошая адгезия с подложкой.

Тем не менее, дальнейшее совершенствование физико-механических свойств из этих нитридных

покрытий ограничено. Это стало причиной для разработки и использования многокомпонентных и многослойных покрытий [16, 17, 21]. Благодаря значительному повышению универсальности многослойные покрытия, которые еще называют гетероструктурами или сверхрешетками, обладают рядом уникальных функциональных (и прежде всего механических) свойств из-за того, что межслоевые границы не позволяют развиваться трещинам, рассеивая энергию и повышая вязкость. Кроме того изменение периода модуляции (в большинстве случаев – бислоя) служит возможностью повышения твердости, значительно увеличивая ее за счет синергетических эффектов по сравнению с твердостью исходных составляющих многослойного покрытия.

Эта статья представляет собой исследование TiN/ZrN многослойного покрытия, которое, как показывают исследования, является одним из наиболее перспективных для защиты от абразивного износа и экстремальных влияний облучения и температуры [22-25]. В качестве основного физико-технологического параметра, используемого в работе для инженерии структурного состояния покрытий, использовался отрицательный потенциал смещения, подаваемый на подложку во время осаждения.

2. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Многослойные двухфазные наноструктурные покрытия TiN/ZrN осаждались в вакуумно-дуговой установке «Булат-6» [17]. В качестве материалов катодов использованы: титан ВТ 1-0; химически чистый цирконий; активный газ – азот особой чистоты (99,999 %). Покрытия наносились на поверхность образцов 20 × 20 × 2 мм из стали 18Н10Т, подготов-

* sool@kpi.kharkov.ua

ленную стандартными методами шлифования и полирования. Процедура осаждения многослойных покрытий включала следующие операции. Вакуумную камеру откачивали до давления 10^{-5} Торр. Затем на поворотное устройство с подложкодержателем подавали отрицательный потенциал 1 кВ, включали испаритель и производили очистку поверхности первой из двух подложек бомбардировкой ионами циркония в течение 3...5 мин. После этого подложкодержатель поворачивали на 180° , и производилась такая же очистка второй подложки. Далее включали одновременно оба испарителя, подавался в камеру азот, и осаждали первый слой с одной стороны ZrN, а с противоположной – TiN.

Процесс осаждения осуществлялся при следующих технологических условиях. После осаждения первого слоя оба испарителя отключали, поворачивали подложкодержатель на 180° и снова одновременно включали оба испарителя. Ток дуги в процессе осаждения составлял 100 А, давление азота (P_N) в камере при осаждении составляло около $3 \cdot 10^{-3}$ Торр, расстояние от испарителя до подложки – 250 мм, температура подложки (T_b) была в интервале 250...350 °С. Скорость осаждения слоев ZrN составляла около 3 нм/с, а TiN – 2 нм/с. Получали покрытия толщиной 12-17 мкм. При осаждении покрытий на подложку подавался отрицательный потенциал смещения величины $U_b = -30 \dots -200$ В.

Многослойные наноструктурные покрытия TiN/ZrN с одновременной ионной имплантацией в процессе осаждения осаждались при подаче на подложкодержатель наряду с отрицательным постоянным потенциалом импульсный потенциал с длительностью импульсов 10 мкс, частотой следования 7 кГц и амплитудой до 2000 В [6]. Основное преимущество данного метода плазменной ионной имплантации и осаждения (РВИ&D-метод) при синтезе двухфазных наноструктур TiN/ZrN состоит в существенном снижении температуры подложки (ниже 200 °С), что должно блокировать заметное диффузионное перемешивание компонентов системы.

Фазовый состав, структура и субструктурные характеристики изучались методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4) с использованием Cu-K α -излучения. Для монохроматизации регистрируемого излучения применялся графитовый монохроматор, который устанавливался во вторичном пучке (перед детектором). Изучение фазового состава, структуры (текстуры, субструктуры) производили с помощью традиционных методик рентгеновской дифрактометрии путем анализа положения, интенсивности и формы профилей дифракционных рефлексов. Для расшифровки дифрактограмм использовались таблицы международного центра дифракционных данных Powder Diffraction File. Субструктурные характеристики определялись методом аппроксимации [26].

Микроиндентирование проводили на установке «Микрон-гамма» при нагрузке до $F = 0,5$ Н алмазной пирамидой Берковича с углом заточки 65° , с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 секунд.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования микроструктуры изломов – многослойные покрытия даже при подаче большого потенциала смещения – 200 В (см. рис 1), приводящего к высокой энергии заряженных пленкообразующих частиц, сохраняет хорошую планарность осаждаемых слоев без явно выраженных больших капельных внутренних (между слоями и внутри слоев) дефектов.

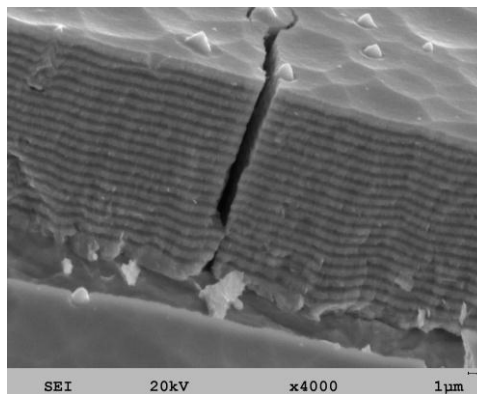


Рис. 1 – Микроструктура излома многослойного покрытия TiN/ZrN, полученного при $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр и действии $U_b = -200$ В

По данным рентгеновской дифрактометрии для всех используемых в работе режимов характерно формирование двухфазного состояния из TiN и ZrN фаз с кристаллическими решетками структурного типа NaCl [6, 8]. Подача высоковольтных импульсов во время осаждения, даже при самом малом $U_b = -30$ В не меняет ни структурного типа покрытий, ни двухфазного состояния, характерного для чередующихся слоев TiN и ZrN (рис. 2). Однако подача высоковольтных импульсов влияет на развитие уровня ориентации кристаллической структуры. Так без подачи высоковольтных импульсов происходит формирование текстуры с осью [111] невысокого совершенства (рис. 2, спектр 1). Подача высоковольтных импульсов приводит к принципиальной смене текстуры и формированию битекстурного состояния с осями [100] и [110] перпендикулярными плоскости роста. На спектре 2 (рис. 2) это видно по относительному увеличению интенсивности пиков от плоскостей (200) и (220), как в TiN, так и ZrN фазах. Период решетки при этом под действием импульсной стимуляции уменьшается в обеих фазах. В ZrN период уменьшается от 0,4609 до 0,4583 нм, а в TiN от 0,4259 до 0,4248 нм. На субструктурном уровне подача импульсного потенциала приводит к небольшому росту микрорелаксации и уменьшению среднего размера кристаллитов. Такие структурные изменения несколько увеличивают твердость покрытия от 33 ГПа без импульсного влияния до 34 ГПа при подаче во время осаждения высоковольтных импульсов.

Изменение постоянного потенциала смещения без импульсного воздействия для многослойной системы с самой малой толщиной бислоя около 50 нм и числом бислоев 262 также приводит к формированию преимущественной ориентации кристаллитов с осью [111] и усилению этой текстуры, как в TiN, так и в ZrN слоях при увеличении U_b (рис. 3).

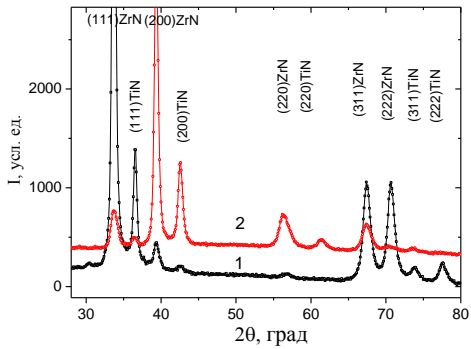


Рис. 2 – Участки дифракционных спектров покрытий TiN/ZrN, полученных при постоянном $U_b = -30$ В и числе бислоев 134 без импульсного высоковольтного влияния (1) и при подаче высоковольтных импульсов ($U_{ip} = -1200$ В) в процессе формирования покрытия (2)

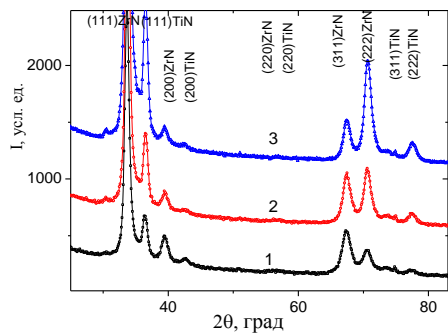


Рис. 3 – Участки дифракционных спектров покрытий TiN /ZrN, полученных при числе бислоев 162 без импульсного высоковольтного влияния при постоянном потенциале U_b : 1) – 70 В, 2) – 140 В, 3) – 200 В

На субструктурном уровне повышение постоянного потенциала смещения без импульсного влияния приводит к снижению микродеформации и уменьшению размера кристаллитов в TiN составляющей и увеличению размеров в ZrN составляющей (рис. 4).

Причина наблюдаемых неоднородных изменений может быть связана с более сильной радиационной повреждаемостью ZrN слоев из-за большой массы Zr атомов, бомбардирующих поверхность при росте этих слоев. Уменьшение микродеформации и увеличение среднего размера кристаллитов при наибольшем $U_b = -200$ В можно связать с большей средней энергией осаждаемых частиц и температурой нагрева поверхности. И первое, и второе – позволяет увеличить поверхностную диффузию и соответственно способствует более равномерному заполнению мест, что и определяет увеличение среднего размера кристаллитов. В этом случае, как видно из рисунка 5 в результате уплотнения покрытия уменьшается период решетки, как в ZrN, так и в TiN слоях.

При этом средняя величина потенциала смещения – 140 В при которой достигаются наименьший период, размер кристаллитов и микродеформация - приводит к максимальной твердости 43 ГПа. Следует отметить, что в этом случае отношение твердости (H) к модулю упругости (E) составляет величину $H/E = 0,14$. Такое большое значение отвечает высоким упругим характеристикам материала и практически не достижимо в однослойных покрытиях.

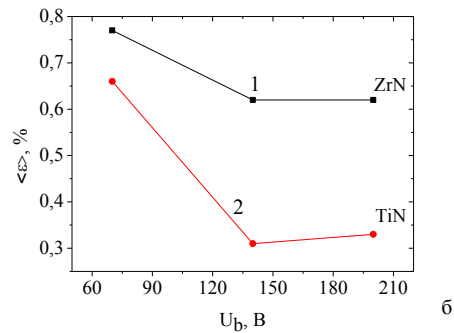
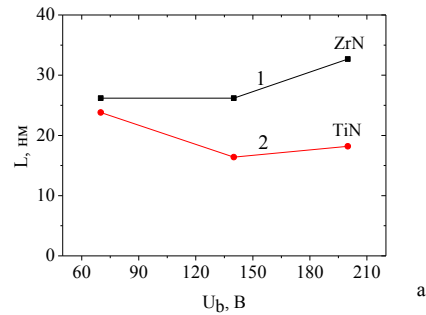


Рис. 4 – Изменение субструктурных (размера кристаллитов, L (а) и микродеформации, $\langle \epsilon \rangle$ (б)) характеристик от величины подаваемого потенциала смещения U_b . 1 – относится к слоям ZrN, а 2 – к слоям TiN

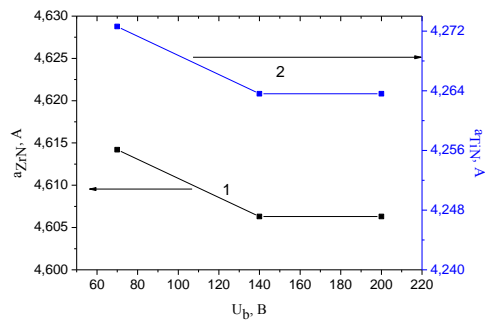


Рис. 5 – Зависимости изменения периодов решетки от величины подаваемого потенциала смещения U_b . 1 – относится к слоям ZrN, а 2 – к слоям TiN

Таким образом, подача постоянного отрицательного потенциала смещения в интервале величин $U_b = -30...-200$ В не приводит к заметной потери планарности и перемешиванию слоев, что позволяет достигать высокие механические характеристики.

Подача импульсного высоковольтного потенциала смещения с амплитудой – 2000 В приводит к изменениям, как на структурном, так и на субструктурном уровнях. На структурном уровне это проявляется в разориентирующем действии при формировании преимущественной ориентации.

Из рис. 6 видно, что в случае подачи высоковольтного импульсного потенциала при осаждении и относительно невысоком $U_b = -70$ В нет явно выраженной текстуры. Сравнение с эталонными значениями для соответствующих порошковых рентгенограмм и определение относительной интенсивности пиков от разных плоскостей по методу Харриса [8] показывает (рис. 7), что при малом потенциале – 70 В в обоих типах слоев наблюдается преимуще-

ственная ориентация с осью [110] перпендикулярной плоскости роста (рис. 7, зависимости 3 и 3-эталон). Повышение потенциала приводит к развитию характерной для покрытий без импульсного влияния – текстуры с осью [111].

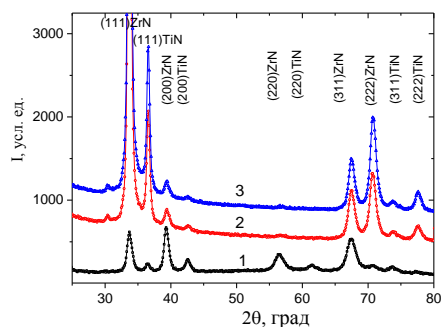


Рис. 6 – Участки дифракционных спектров покрытий TiN / ZrN, полученных при числе бислоев 162 при импульсной высоковольтной стимуляции с амплитудой подаваемого отрицательного потенциала 2000 В при действии постоянного потенциала смещения U_b : 1) – 70 В, 2) – 140 В, 3) – 200 В

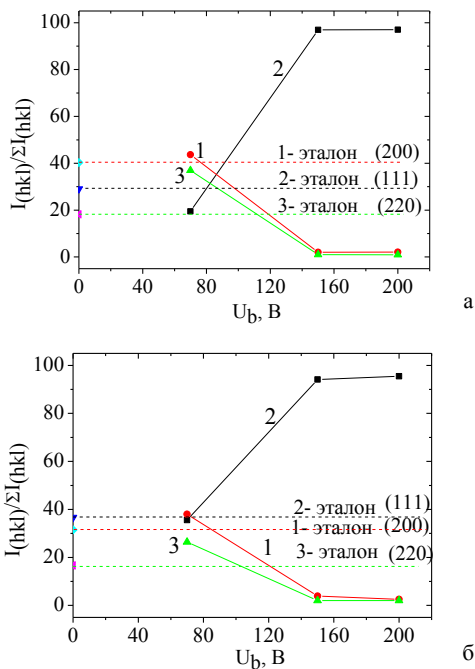


Рис. 7 – Распределение интенсивностей дифракционных пиков при разном потенциале смещения для TiN (а) и ZrN (б) в многослойных покрытиях TiN / ZrN: 1 – (200), 2 – (111), 3 – (220) и соответствующие уровни табличных эталонных значений

На субструктурном уровне в этом случае происходит характерное и для образцов без импульсного влияния – уменьшение микродеформации и увеличение среднего размера кристаллитов при повышении U_b . Из чего следует, что подача относительно большого постоянного отрицательного потенциала смещения является определяющим фактором воздействия на субструктурном уровне. А существенное влияние импульсного потенциала ска-

зывается при сравнительно невысоком $U_b < 100$ В.

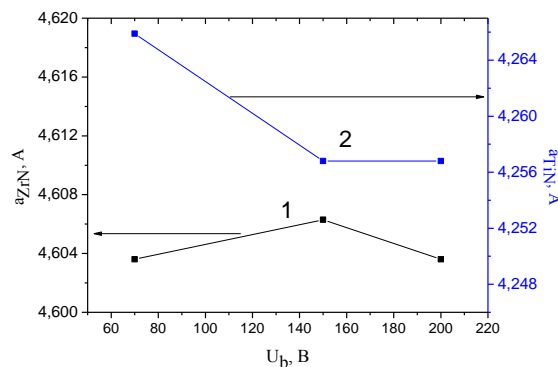


Рис. 8 – Зависимости изменения периодов решетки от величины подаваемого потенциала смещения U_b . 1 – относится к слоям ZrN, а 2 – к слоям TiN

Период решетки для TiN составляющей меняется аналогично безимпульсному режиму – уменьшаясь с увеличением U_b (рис. 8). В тоже время для ZrN составляющей изменение периода не монотонно и отличается от аналогичного параметра для покрытий, полученных в безимпульсном режиме (зависимость 1 на рис. 8).

Зависимость твердости от постоянного потенциала смещения при импульсном воздействии имеет сходный вид с аналогичной кривой для покрытий без импульсного влияния. В случае импульсного воздействия максимальное значение твердости 39 ГПа также достигается при $U_b = -140...-150$ В.

4. ВЫВОДЫ

1. Подача отрицательного постоянного потенциала смещения в процессе осаждения покрытия во всем диапазоне величин $U_b = -30...-200$ В не приводит к заметному перемешиванию слоев, оставляя их планарными, что обеспечивает высокие механические характеристики ZrN / TiN многослойных покрытий.

2. Подача высоковольтного (1200...2000) В импульсного отрицательного потенциала во время осаждения сопровождается приповерхностным каскадообразованием с формированием радиационно-стимулированной текстуры роста кристаллитов с осью [110] при наименьшем $U_b = -30$ В или разориентацией кристаллитов при $U_b = -70$ В.

3. При U_b более 100 В действие импульсного высоковольтного потенциала, в основном, сказывается на изменении периода кристаллической решетки, связанным с напряженно-деформированным состоянием.

4. Изменение твердости в зависимости от U_b в многослойных покрытиях ZrN / TiN (с толщиной бислоя 50-100 нм) имеет немонотонный характер с максимумом при $U_b = -140...-150$ В, при котором достигается наивысшая твердость 45 ГПа. При этом в наиболее твердых покрытиях отношение H/E достигает 0,14, что отвечает высоким релаксационным характеристикам материала.

The Influence of the Bias Potential on the Phase Composition, Structure, Substructure and Mechanical Properties of Multilayer TiN / ZrN System Obtained by Vacuum Arc Evaporation

O.V. Sobol¹, A.A. Andreev², V.A. Stolbovoy², V.F. Gorban'³, N.V. Pinchuk¹, A.A. Meylekhov¹

¹ National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 21, Frunze Str., 61002 Kharkiv, Ukraine

² National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology,
1, Akademicheskaya Str., 61108 Kharkiv, Ukraine

³ Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, 3, Krzhizhanovskiy Str., 03680 Kyiv-142, Ukraine

Influence of constant and pulsed negative bias potential applied to the substrate during the deposition on the phase composition, structure, substructure and mechanical properties of multilayer ZrN / TiN coatings with a bilayer thickness of 50-200 nm was studied. Two-phase coating obtained from ZrN and TiN phases of the fcc structure of NaCl type without a significant loss of planarity and mixing layers is established. The use of high-voltage pulses would greatly change the structure and properties at $U_b < 100$ V. At larger value of U_b , constant potential becomes crucial for the structural engineering of the coating. It is shown that the greatest hardness is inherent to the coatings obtained by $U_b = -140...-150$ V, and H/E reaches a large value of 0.14, which is difficult to obtain in the single-layer coatings.

Keywords: Vacuum-arc method, Pressure, Bias potential, ZrN, TiN, Texture, Substructure, Microdeformation, Crystallite size, Hardness, Modulus of elasticity.

Вплив потенціалу зміщення на фазовий склад, структуру, субструктуру і механічні характеристики багат шарової системи TiN / ZrN, отриманої вакуумно-дуговим випаровуванням

О.В. Собо́ль¹, А.О. Андреев², В.А. Столбовий², В.Ф. Горбань³, Н.В. Пінчук¹, А.О. Мейлехов¹

¹ НТУ «Харківський політехнічний інститут», вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна

² ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут», вул. Академічна, 1, 61108 Харків, Україна

³ Інститут проблем матеріалознавства НАН України, вул. Кржижановського, 3, 03142 Київ, Україна

Вивчено вплив постійного та імпульсного негативного потенціалів зсуву, що подаються на підкладку в процесі осадження на фазовий склад, структуру, субструктуру і механічні характеристики багат шарових покриттів ZrN/TiN з товщиною бішару 50-200 нм. Встановлена двофазність одержуваного покриття з ZrN і TiN фаз з ГЦК решіткою структурного типу NaCl, без істотного перемішування і втрати планарності шарів. Використання високовольтних імпульсів дозволяє в значній мірі змінювати структуру і властивості при $U_b < 100$ В. При більшому значенні U_b , постійний потенціал стає визначальним для структурної інженерії покриття. Показано, що найбільша твердість притаманна покриттям отриманим при $U_b = -140...-150$ В, при цьому H/E досягає великої величини 0,14, що складно отримати в одношарових покриттях.

Ключові слова: Вакуумно-дугового метод, Тиск, Потенціал зсуву, ZrN, TiN, Текстура, Субструктура, Мікродеформація, Розмір кристалітів, Твердість, Модуль пружності.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- J. Gandra, H. Krohn, R.M. Miranda, P. Vilaça, L. Quintino, J.F. dos Santos, *J. Mater. Process. Tech.* **214**, 1062 (2014).
- W. Aperador, E. Delgado, J. Duque, *Int. J. Electrochem. Sci.* **9**, 3670 (2014).
- C.T. Kwok, F.T. Cheng, H.C. Man, *Mater. Sci. Eng.: A* **290**, 145 (2000).
- Ю.В. Кунченко, В.В. Кунченко, И.М. Неклюдов, Г.Н. Каргмазов, А.А. Андреев, *Вопросы атомной науки и техники № 2(90)*, 203 (2007) (Yu.V. Kunchenko, V.V. Kunchenko, I.M. Neklyudov, G.N. Kartmazov, A.A. Andreyev, *Problems of Atomic Science and Technology*, 90, 205 (2007)).
- M. Oden, J. Almer, G. Hakansson, M. Olsson, *Thin Solid Films* **377-378**, 407 (2000).
- O.V. Sobol', A.A. Andreev, S.N. Grigoriev, V.F. Gorban', M.A. Volosova, S.V. Aleshin, V.A. Stolbovoi, *Metal Sci. Heat Treatment* **54**, 195 (2012).
- O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.A. Stolbovoi, V.E. Fil'chikov, *Techn. Phys. Lett.* **38** No 2, 168 (2012).
- O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.A. Stolbovoi, V.F. Gorban', N.V. Pinchuk, A.A. Meylekhov, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 4, 04013 (2014).
- R.L. Boxman, S. Goldsmith, *Surf. Coat. Technol.* **52**, 39 (1992).
- S. Ulrich, C. Ziebert, M. Stuber, E. Nold, H. Holleck, M. Goken, E. Schweitzer, P. Schloßmacher, *Surf. Coat. Technol.* **188**, 331 (2004).
- X.M. Xu, J. Wang, J. An, Y. Zhao, Q.Y. Zhang, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 5582 (2007).
- Y.L. Su, S.H. Yao, Z.L. Leu, C.S. Wei, C.T. Wu, *Wear* **213**, 165 (1997).
- X.T. Zung, S. Zhang, C.Q. Sun, Y.C. Liu, *Thin Solid Films* **424**, 99 (2003).
- E. Martinez, J. Romero, A. Lousa, J. Esteve, *Surf. Coat. Technol.* **163-164**, 571 (2003).
- Y.C. Chim, X.Z. Ding, X.T. Zeng, S. Zhang, *Thin Solid Films* **517**, 4845 (2009).

16. *Nanostructured coatings* (Ed. by Cavaleiro Albano, De Hosson, Jeff Th. M.) (Springer – Verlag: 2006).
17. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев, *Вакуумно-дуговые покрытия* (Харьков: ННЦ ХФТИ: 2010) (A.A. Andreyev, L.P. Sablev, S.N. Grigor'yev, *Vakuumno-dugovyye pokrytiya* (Khar'kov: NNTS KHFTI: 2010)).
18. Siao-Fan Chen, Yu-Chu Kuo, Chaur-Jeng Wang, Sung-Hsiu Huang, Jyh-Wei Lee, Yu-Chen Chan, Hsien-Wei Chen, Jenq-Gong Duh, Tsung-Eong Hsieh, *Surf. Coat. Technol.* **231**, 247 (2013).
19. F. Lomello, M. Arab, Pour Yazdi, F. Sanchette, F. Schuster, M. Tabarant, A. Billard, *Surf. Coat. Technol.* **238**, 216 (2014).
20. A.D. Pogrebnjak, A.P. Shpak, N.A. Azarenkov, V.M. Beresnev, *Phys.-Usp.* **52** No 1, 29 (2009).
21. V.M. Beresnev, O.V. Sobol', A.D. Pogrebnjak, P.V. Turbin, S.V. Litovchenko, *Tech. Phys.* **55** No 6, 871 (2010).
22. O.A. Tokarev, A.V. Demchyshyn, G.A. Avtonomov, *Proc. Application of Ceram.* 1 No 1-2, 43 (2007).
23. M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, G. Pavelescu, A. Vladescu, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **5** No 5, 1399 (2003).
24. C.J. Tavaresa, L. Rebutaa, M. Andritschkya, S. Ramos, *J. Mater. Proc. Technol.* **92-93**, 177 (1999).
25. В.М. Анищик, В.В. Углов, С.В. Злоцкий, В.А. Емельянов, В.Н. Пономарь, В.А. Ухов, *Перспективные материалы* № 4, 75 (2003) (V.M. Anishchik, V.V. Uglov, S.V. Zlotskiy, V.A. Yemel'yanov, V.N. Ponomar', V.A. Ukhov, *Perspektivnyye materialy* No 4, 75 (2003)).
26. O.V. Sobol', *Phys. Solid State* **53** No 7, 1464 (2011).