

ФТТ 10(5), 1383 (1968)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КАРБИДА КРЕМНИЯ И НИТРИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ УЛЬТРАМЯГКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И. И. Жукова, В. А. Фомичев, А. С. Виноградов и Т. М. Зимкина

Получены $L_{II,III}$ -спектры эмиссии и квантового выхода внешнего фотоэффекта кремния в кубическом и гексагональном карбиде кремния SiC и нитриде кремния в Si_3N_4 . Изучены также аналогичные К-спектры азота в Si_3N_4 .

$L_{II,III}$ -спектры кремния в кубической и гексагональной модификациях SiC мало отличаются по форме. Значение ширины по основанию эмиссионной $L_{II,III}$ -полосы кремния в кубическом карбиде кремния (18.2 эв) согласуется с расчетной шириной валентной зоны этого кристалла, так же как расстояние между «концом» эмиссионной полосы и началом поглощения излучения (2.6 эв) соответствует теоретической величине запрещенной зоны. Из факта, что ширины эмиссионных $L_{II,III}$ - и К-полос кремния в SiC близки, делается вывод о гибридизации s - и p -состояний в валентной зоне этого кристалла.

По спектрам обоих компонентов нитрида кремния построена энергетическая схема Si_3N_4 . Валентная зона состоит из двух подзон. Верхняя подзона выявляется и в $L_{II,III}$ -спектре кремния и в К-спектре азота, причем ширина ее близка к значению 12.5 эв. Нижняя подзона, которой в $L_{II,III}$ -спектре кремния соответствует длинноволновый сателлит, связывается в своем происхождении с $L_I(2s)$ уровнями азота. Величина запрещенной зоны Si_3N_4 , полученная при сопоставлении спектров эмиссии и квантового выхода, близка к 5.0 эв.

Карбид кремния кристаллизуется в кубической и нескольких гексагональных модификациях. Для кристаллов кубической симметрии есть теоретические расчеты зонной структуры методом ортогонализированных плоских волн (ОПВ) Кобаяси [1] и Бассани и Йошимайн [2]. Но экспериментально исследовались в основном гексагональные модификации. Недавно появились работы по оптическому поглощению и отражению кубического и гексагонального карбида кремния [3-5].

Рентгеновские эмиссионные К-полосы углерода и $L_{II,III}$ -спектр кремния в SiC были получены О'Брайеном и Скиннером в 1940 г. с фотографической регистрацией [6]. Эмиссионный К-спектр кремния в SiC изучался Керном [7] и Бауном и Фишером [8].

Рентгеновские спектры поглощения карбида кремния не изучались. Интерес к изучению кристаллов карбида кремния методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии обусловлен возможностью сопоставить спектры эмиссии и поглощения кубического кристалла карбида кремния с теоретически рассчитанной зонной структурой этого кристалла и сравнить спектры различных модификаций (кубической и гексагональной) одного вещества.

В настоящей работе получены эмиссионные $L_{II,III}$ -спектры кремния в кубическом и гексагональном кристаллах карбида кремния. Высокая температура испарения SiC не позволила получить методом вакуумного испарения свободные тонкие слои этого вещества, необходимые для изучения поглощения методом пропускания в ультрамягкой области рентгеновского спектра, поэтому были изучены спектры квантового выхода внешнего фотоэффекта, структура которых, как

было показано в ряде работ [9-11], повторяет структуру спектров поглощения.

Кроме того, в настоящей работе получены К-спектры эмиссии и квантового выхода азота и $L_{II, III}$ -спектры эмиссии и квантового выхода кремния в нитриде кремния Si_3N_4 .

1. Экспериментальная часть

Спектры были получены на ультрамягком рентгеновском спектрометре конструкции А. П. Лукирского [12]. Методика эксперимента применялась та же, что и в работах [9, 13, 14]. Эмиссионные спектры получались первичным методом возбуждения при напряжении на аноде рентгеновской трубки 4 кв и токе от 6 до 40 ма. Для регистрации излучения использовался пропорциональный счетчик с метилалевым наполнением [15]. Полученные эмиссионные спектры исправлялись на эффективность счетчика и дифракционной решетки.

Фотоэлектрические спектры изучались на непрерывном спектре вольфрамового анода с помощью вторичного электронного умножителя (ВЭУ) открытого типа с фотокатодом из исследуемого вещества. Фотокатод приготавливался нанесением на стеклянную пластинку водной суспензии карбида кремния, причем после испарения воды слой порошка SiC оставался на пластинке.

Все экспериментальные результаты в настоящей работе получены в условиях отсутствия влияния излучения высших порядков дифракции на исследуемые спектры. С этой целью использовались:

а) для изучения $L_{II, III}$ -спектров кремния ($\lambda \approx 130 \text{ \AA}$) — фильтр-отражатель с полистироловым покрытием, установленный под углом скольжения $7^\circ 10'$ к падающему излучению и подавляющий излучение с длиной волны короче $\approx 70 \text{ \AA}$ [16];

б) для изучения К-спектров азота ($\lambda \approx 31 \text{ \AA}$) — отражатель с золотым покрытием, установленный под углом скольжения $2^\circ 10'$ к излучению, в этом случае коротковолновая граница работы спектрометра ($\lambda \approx 20 \text{ \AA}$) определялась отражательными свойствами применяемой дифракционной решетки.

Разрешающая способность спектрометра, выраженная в электрон-вольтах, приводится на рис. 1 и 3.

Во всех случаях эмиссионные полосы приводятся в виде $\frac{N}{\sqrt{\nu}}$ (в произвольном масштабе), где N — скорость счета квантов, ν — частота излучения. Это соответствует величине $\frac{I_\nu}{\sqrt{\nu}}$, которая по теории рентгеновских спектров [17] может быть представлена в виде

$$\frac{I_\nu(E)}{\sqrt{\nu}} \sim N(E) P(E), \quad (1)$$

где $I_\nu(E)$ — распределение по энергии интенсивности эмиссионной полосы, $N(E)$ — плотность электронных состояний, $P(E)$ — вероятность переходов.

2. Результаты

а) Карбид кремния. На рис. 1 приведены $L_{II, III}$ -спектры эмиссии (кривые 1) и квантового выхода κ (кривые 2) кремния в кубической (β) и гексагональной (α) модификациях карбида кремния. Энергетические положения характерных точек спектра, указанных на рисунках буквами, даны в табл. 1. Штриховые кривые (3) на рисунке — экспериментальные кривые спектров квантового выхода. Эти кривые были исправлены на искажения, вносимые аппаратурой (0.5 эв) и шириной внутреннего

L_{III} -уровня (0.1 эв) [18],¹ следующим образом. Начальный участок спектра удалось разложить без остатка на три дисперсионные кривые, сумма которых описывала экспериментальную кривую. Затем из полуширин этих кривых вычиталась полуширина функции суммарного искажения (0.6 эв)² и полученные значения использовались для построения новых дисперсионных кривых; при этом соблюдалось правило равенства площадей под дисперсионными кривыми до и после вычитания полуширины функции искажения. Суммарные кривые полученных таким образом дисперсионных кривых приводятся на том же рис. 1 (сплошные кривые 2).

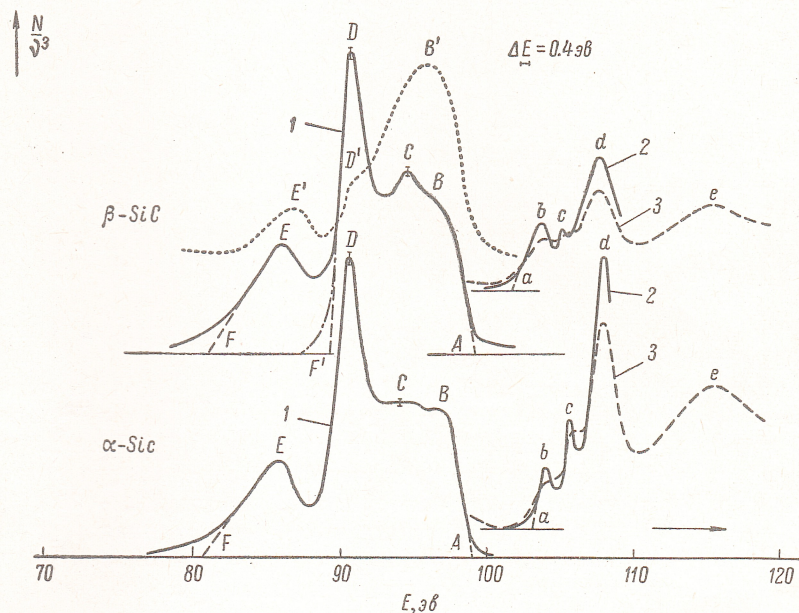


Рис. 1. L_{II} , L_{III} -спектры эмиссии (1) и квантового выхода (2, 3) кремния в β -SiC и α -SiC.

2 — исправленные на вносимые искажения кривые, 3 — экспериментальные кривые. Пунктирная кривая — K-эмиссионная полоса кремния в SiC, по Керну [7]; штрих-пунктирная линия — условное выделение основной L_{II} , L_{III} -полосы кремния в β -SiC.

Из рис. 1 видно, что спектры различных модификаций мало отличаются друг от друга, можно отметить только небольшое перераспределение интенсивности между максимумами B и C в эмиссионных полосах. Структура спектра квантового выхода гексагонального карбида кремния несколько резче, чем кубического кристалла; то же наблюдалось и при сопоставлении спектров гексагонального и кубического нитрида бора [20].

Появившиеся в последнее время экспериментальная [4] и теоретическая [21] работы показали, что структура энергетических зон в кубическом и гексагональном кристаллах с одинаковым порядком ближайшего окружения центрального атома мало отличается. В данном случае, по-видимому, та же причина большого сходства спектров кубического

¹ Ни на одном из полученных спектров кремния не наблюдается спин-дублетного расщепления L_{II} — L_{II} -уровней, которое, согласно [19], составляет 0.6 эв, поэтому предполагается, что вклад L_{II} -поглощения мал и все спектры представляют собой поглощение в основном электронами L_{III} -уровня Si. То же относится и к спектрам эмиссии.

² В работе [19] было показано, что форма функции аппаратного искажения используемого спектрометра является дисперсионной, поэтому операция простого сложения указанных полуширин является допустимой.

Таблица 1

Энергетическое положение (в эв) характерных точек $L_{II,III}$ -спектров эмиссии и квантового выхода кремния в карбиде, нитриде и окисле кремния

	α -SiC	β -SiC	Si_3N_4	SiO_2
F	80.8 ± 0.2	80.9 ± 0.2	76.7	—
E	85.8	85.9	81.7	76.0
F'	88.8	89.0	86.6	86.6
D	90.5	90.6	89.5	89.0
C	94.5	94.5	94.8	92.3
B	96.8	~ 97.0	—	94.5
A	99.0 ± 0.1	99.1 ± 0.1	99.2	99.4
a	103.1 ± 0.2	101.7 ± 0.1	104.2	104.8
b	104.1	103.7	105.6	106.1
c	105.8	105.1	—	108.5
d	108.0	107.7	114.3	115.0
e	115.8	115.7	—	—

и гексагонального карбида кремния, в которых структура ближнего окружения атомов кремния одинакова.

По дипольным правилам отбора эмиссионная $L_{II,III}$ -полоса отражает плотность состояний s - и d -симметрии в заполненной зоне, а K -полоса — плотность состояний p -типа. В этом смысле K - и $L_{II,III}$ -полосы дополняют друг друга в описании энергетического распределения состояний по симметрии в заполненной валентной зоне. На рис. 1, кроме $L_{II,III}$ -полосы, приведена K -полоса кремния в SiC (пунктирная кривая) из работы Керна [7], совмещенная по энергии с $L_{II,III}$ -полосой с учетом энергии K_{α_1} -линии, которая была измерена в той же работе [7]. Учтя сказанное выше, можно из спектров сделать вывод, что в низкоэнергетической части заполненной зоны β -SiC преобладают состояния s -симметрии, а в высокоэнергетической части доминируют состояния p -симметрии.

Коротковолновая граница эмиссионной полосы определялась путем линейной экстраполяции спадающего участка полосы до уровня фона (точка A на рис. 1). Структура длинноволновой части полосы не позволила аппроксимировать длинноволновый хвост зависимостью $E^{1/2}$ [17], поэтому низкоэнергетическая граница спектра тоже была определена линейной экстраполяцией нарастающего участка эмиссионной кривой до уровня фона (точка F). Ширина эмиссионной полосы, т. е. расстояние между точками F и A для β -SiC и для α -SiC, одинакова и равна 18.2 ± 0.3 эв.

За начало поглощения излучения электронами $L_{II,III}$ -уровня кремния в SiC была принята точка пересечения линии, экстраполирующей нарастающий участок исправленной кривой спектра квантового выхода, с уровнем «фона» (точка a на рис. 1).

Расстояние от конца эмиссии (точка A) до начала поглощения составляет для β -SiC 2.6 ± 0.2 эв³ и для α -SiC 4.1 ± 0.3 эв.

Интересно сопоставить полученные результаты с теоретическими расчетами зонной структуры β -SiC [1, 2]. Заметим, что такое сопоставление весьма ограничено по следующим причинам. Во-первых, расчеты зонной структуры твердого тела обычно ограничиваются получением дисперсионных кривых $E(k)$, т. е. зависимостей энергии электронов

³ Здесь указана ошибка измерения, связанная с погрешностью экстраполяции нарастающих (спадающих) участков спектров.

в кристалле от волнового вектора $\mathbf{k}$. Рентгеновские же спектры эмиссии (а также — и поглощения), согласно выражению (1), непосредственно связаны с функцией плотности состояний $N(E)$, которая определяется выражением

$$N(E) \sim \int_S \frac{ds}{|\text{grad } E(\mathbf{k})|}, \quad (2)$$

где S — изоэнергетическая поверхность в $\mathbf{k}$ -пространстве. По этой причине форма рентгеновских эмиссионных полос (а также и форма абсорбционных спектров вблизи краев поглощения) непосредственно не может быть сопоставлена с расчетами зонной структуры твердого тела. Во-вторых, в работе [1] расчеты зонной структуры β -SiC выполнены лишь для трех, а в работе [2] — для двух направлений векторов $\mathbf{k}$, в то время как в эксперименте, в частности, в образовании рентгеновской эмиссионной полосы принимают участие электроны валентной зоны кристалла, имеющие всевозможные направления волновых векторов $\mathbf{k}$. И, в-третьих, как было показано в работе [22], вероятность перехода в выражении (1) в ряде случаев в значительной мере определяет форму и ширину эмиссионных полос.

Все вышесказанное заставляет нас при сравнении теоретических и экспериментальных результатов ограничиться лишь сопоставлением ширины заполненной (валентной) и запрещенной зон β -SiC. Согласно расчетам [1, 2], валентная зона в β -SiC состоит из двух подзон, разделенных энергетической «щелью»; численные значения ширины этих подзон, ширины энергетической «щели» между ними, полной ширины валентной зоны и ширины запрещенной зоны, по данным этих авторов, приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Теоретические и экспериментальные параметры валентной зоны в β -SiC (в эВ)

	По [1]	По [2]	Данные настоящей работы
Ширина верхней валентной подзоны . .	9.4	7.8	10.0
Ширина нижней валентной подзоны . .	4.4	3.7	—
Энергетическая «щель» между подзонами	6.8	4.4	—
Полная ширина валентной зоны	20.6	15.9	18.2
Ширина запрещенной зоны	2.2	2.8	2.6

Как видно из табл. 2, теоретические значения полной ширины валентной зоны β -SiC близки к полной ширине эмиссионной $L_{II, III}$ -полосы Si в β -SiC. Это обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что энергетические состояния s -симметрии, которые отображаются в $L_{II, III}$ -спектре, распределены по всей валентной зоне β -SiC. Однако такой же вывод, но относительно состояний p -симметрии можно сделать из рассмотрения K -спектра Si в SiC (рис. 1). Следовательно, в кристалле β -SiC имеет место sp^3 -гибридизация для всех электронных состояний в валентной зоне. Перераспределение же интенсивности K - и $L_{II, III}$ -эмиссионных полос, о котором говорилось выше, свидетельствует, по-видимому, о том, что весовые доли s - и p -состояний в sp^3 -гибридном состоянии меняются вдоль зоны.

Далее максимум E в эмиссионной полосе естественно связывать с нижней подзоной валентной зоны в β -SiC, в то время как максимумы B , C и D — с верхней подзоной. Проэкстраполировав спадающий участок максимума D до уровня фона (точка F'), мы получили оценку

ширины верхней подзоны — ≈ 10.0 эв, которая, как видно из табл. 2, согласуется теоретическими оценками. Как видно из рис. 1, экспериментальная кривая $L_{II, III}$ -полосы Si в β -SiC не выявляет энергетической щели между подзонами. Это могло произойти по той же причине, что энергетические состояния в нижней части валентной зоны кристалла «размываются» из-за повышенной вероятности Оже-процесса [23, 24]. Кроме того, следует помнить, что расчеты в [1, 2] выполнены для 2—3 направлений волновых векторов k ; в принципе не исключено, что для других направлений энергетическая щель между подзонами может быть меньше.

Запрещенная зона в β -SiC, по данным [1], составляет 2.2 эв, по данным [2] — 2.8 эв. Оптические измерения [4] запрещенной зоны в β -SiC дают значения 2.2 эв. В настоящей работе полученное расстояние $A - a$ (рис. 1) в спектрах β -SiC (2.6 эв) близко к этим значениям, свидетельствуя о том, что «конец» $L_{II, III}$ -эмиссионной полосы Si в SiC (точка A) соответствует вершине валентной зоны, а начало поглощения (точка a) — дну зоны проводимости. Для α -SiC оптические измерения [4] дают для ширины запрещенной зоны значение 2.86 эв, в то время как расстояние $A - a$ (рис. 1) в спектрах α -SiC составляет 4.1 эв. Возможно, что в данном случае некоторые состояния вблизи дна зоны проводимости не проявились в $L_{II, III}$ -спектре поглощения α -SiC или некоторые состояния вблизи вершины заполненной зоны не проявились в $L_{II, III}$ -эмиссионном спектре α -SiC. Однако ввиду некоторого произвола в определении положения точки a в спектре поглощения (рис. 1) утверждать это с определенностью нельзя.

Информация об энергетической структуре SiC могла бы быть более полной, если бы, кроме спектров кремния, были получены спектры второго компонента — углерода — в этом веществе. Наличие K -скачка поглощения углерода в пленке окна пропорционального счетчика и в его наполнителе, а также углеродное загрязнение анода рентгеновской трубки не позволили с достаточной надежностью получить K -спектры эмиссии и поглощения углерода в карбиде кремния.

б) Нитрид кремния. На рис. 2 приведены $L_{II, III}$ -спектры эмиссии и квантового выхода χ кремния в нитриде кремния Si_3N_4 (кривые 1 и 2), а также для сравнения спектры кремния в SiO_2 [25] и в β -SiC. Энергетические положения характерных точек спектров даны в табл. 1.

С высокоэнергетической стороны от основной полосы кремния в Si_3N_4 наблюдается небольшое возрастание интенсивности при $E \approx 104.5$ эв. Как видно из рис. 2, в этом же районе спектра располагается $L_{II, III}$ -край поглощения Si в Si_3N_4 и, по-видимому, указанное возрастание интенсивности в эмиссионном спектре связано с эффектом самопоглощения тормозного излучения в Si_3N_4 .

С низкоэнергетической стороны от основной полосы Si в Si_3N_4 наблюдаются два близко расположенных спутника — E и G . Максимум G по своему энергетическому положению совпадает с положением длинноволнового спутника в $L_{II, III}$ -эмиссионном спектре кремния в SiO_2 , что свидетельствует, по-видимому, о том, что в исследуемом образце Si_3N_4 присутствовала некоторая примесь SiO_2 .

На рис. 2 видно, что с уменьшением атомного номера второго компонента соединений кремния спутник E приближается к основной полосе. Расстояние $F' - E$ равно 10.6 эв в SiO_2 , 4.9 эв в Si_3N_4 и 3.1 эв в β -SiC. Вопрос об аналогичных спутниках в K -эмиссионных спектрах центральных атомов соединений кремния и других элементов третьего периода рассматривался в работе [26]. Было показано, что эти спутники в своем происхождении связаны с нижней валентной подзоной кристалла, генетически произошедшей из $2s$ (L_I)-уровней атомов второго компонента соединения, в то время как основные полосы связаны с верхней валентной подзоной, в которую велик вклад $2p$ ($L_{II, III}$)-уровней атомов второго компонента. Тогда становится понятным сближение спутника

с основной полосой при уменьшении атомного номера второго компонента соединения: в ряду $O \rightarrow N \rightarrow C$ расстояние между атомными уровнями $2s-2p$ уменьшается [27] и, очевидно, эта тенденция сохраняется для подполос в твердых телах. То же самое можно сказать и в отношении $L_{II, III}$ -эмиссионных спектров кремния в соединениях рис. 2: длинноволновые сателлиты в этих спектрах соответствуют подзоне кристалла, связанной в своем происхождении с L_I ($2s$)-уровнями кислорода, азота и углерода.

Ширина основной $L_{II, III}$ -полосы кремния в Si_3N_4 составляет 12.6 эв, а всей полосы вместе с сателлитом — 22.5 эв. Расстояние от конца эмиссии (A) до начала поглощения (a) составляет 5.0 эв.

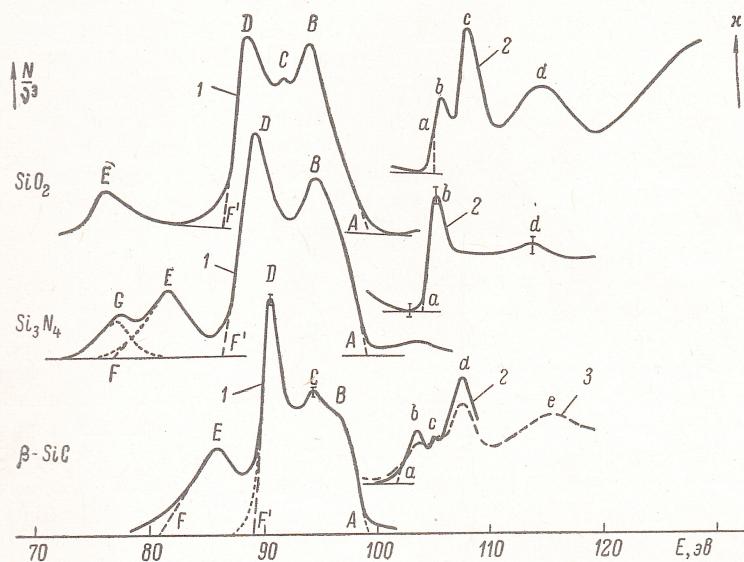


Рис. 2. $L_{II, III}$ -спектры эмиссии (1) и квантового выхода (2) кремния в Si_3N_4 и β -SiC, а также $L_{II, III}$ -спектры эмиссии (1) и поглощения (2) кремния в SiO_2 по данным работы [25].

Вольтовое разрешение спектрометра при исследовании спектров Si_3N_4 составляло 0.3 эв.

На рис. 3 приводится K -эмиссионная полоса (кривая 1) и K -спектр квантового выхода (кривая 2) азота в Si_3N_4 . Положения характерных точек спектров даны в табл. 3.

К сожалению, из-за малой абсолютной величины квантового выхода Si_3N_4 исследование фотоэлектрического спектра Si_3N_4 вблизи K -края поглощения азота ($\lambda \approx 31 \text{ \AA}$) проводилось при сравнительно широких щелях спектрометра (30 мк). При этом минимальный разрешаемый интервал длин волн составлял $\Delta\lambda_{\text{анн.}} = 0.6 \text{ \AA}$, что соответствует вольтовому разрешению $\Delta E_{\text{анн.}} \approx 7.8 \text{ эв}$. Ширина внутреннего K -уровня азота оценивается $\Delta E_K = 0.25 \text{ эв}$ [14]. Таким образом, спектр квантового выхода азота в Si_3N_4 получен с плохим вольтовым разрешением: $\Delta E \approx 8 \text{ эв}$. Из рис. 3 видно, что ширина нарастающего участка в спектре квантового выхода практически равна указанной полуширине функции искажения. Тогда можно ожидать, что в результате исправления экспериментальной кривой на вносимые искажения исправленная кривая будет почти вертикальной на этом участке и проходить вблизи точки перегиба экспериментальной кривой. Эти соображения и позволили нам принять точку a на рис. 3 за начало K -поглощения азота в Si_3N_4 . Расстояние $A-a$ составляет тогда 6.5 эв. Ширина эмиссионной K -полосы азота в Si_3N_4 составляет 12.5 эв.

Полученные результаты позволяют по спектрам обоих компонентов построить энергетическую схему Si_3N_4 , которая приведена на рис. 4. Там же для наглядности приводятся и сами спектры. При этом делалось, как и в ранних работах [9, 13, 14], предположение, что дно зоны проводимости в кристалле Si_3N_4 является общим для обоих компонентов и выявляется в спектрах соответствующим краем поглощения. Эти края и были совмещены при построении схемы на рис. 4.

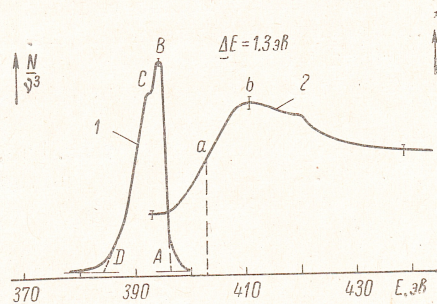


Рис. 3. К-спектры эмиссии (1) и квантового выхода (2) азота в Si_3N_4 .

Отсюда следует, что, во-первых, состояния в валентной зоне (точнее, в верхней валентной подзоне) сильно гибридизированы и, во-вторых, очевидно, значение 12.5 эВ близко к истинному значению ширины верхней валентной подзоны Si_3N_4 . Что же касается нижней валентной подзоны Si_3N_4 , то факт отсутствия ее в спектре азота в Si_3N_4 можно объяснить тем, что в эту зону основной вклад дают 2s-состояния азота, и по дипольным правилам отбора переходы электронов этой подзоны на К-уровень азота запрещены.

Как было показано в [22], совокупность рентгеновских спектров различных серий и различных компонентов одного и того же соединения позволяет оценить верхнюю границу возможных значений ширины запрещенной зоны кристалла. Исходя из этого, мы можем сказать, что запрещенная зона в Si_3N_4 не больше 5.0 эВ и, по-видимому, близка к этому значению, поскольку сделанный выше вывод о гибридизации состояний в Si_3N_4 позволяет предположить, что в $L_{II, III}$ -эмиссионном спектре кремния в Si_3N_4 выявились все состояния валентной зоны вплоть до ее вершины, а $L_{II, III}$ -край поглощения кремния в Si_3N_4 соответствует переходам электронов с $L_{II, III}$ -уровня Si на дно зоны проводимости.

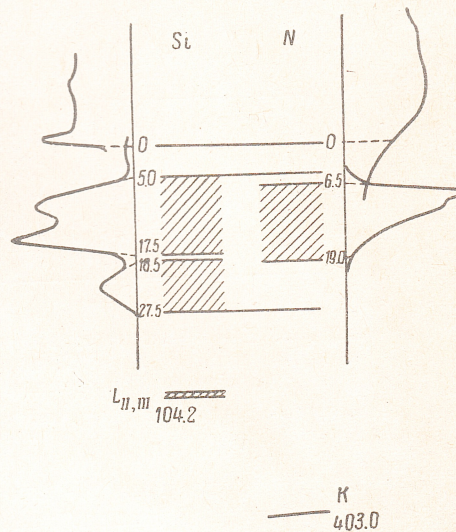


Рис. 4. Энергетическая схема Si_3N_4 . Энергии (в эВ) отсчитаны от дна зоны проводимости.

Таблица 3

Положение (в эВ) [характерных точек К-спектра азота в Si_3N_4

Эмиссия				Квантовый выход	
D	C	B	A	a]	b
384.0	392.5	394.5	396.5	403.0	411.0

Литература

- [1] S. Kobayasi. J. Phys. Soc. Japan, *13*, 261, 1958.
- [2] F. Bassani, M. Yoshimine. Phys. Rev., *130*, 20, 1963.
- [3] B. E. Wheeler. Sol. St. Comm., *4*, 173, 1966.
- [4] H. R. Philipp, E. A. Taft. Proc. Conf. on Silicon Carbide, p. 366. Pergamon Press, N. Y., 1960.
- [5] М. А. Белле, Н. К. Прокофьева, М. Б. Райфман. ФТП, *1*, 383, 1967.
- [6] H. M. O'Bryan, H. W. B. Skinner. Proc. Roy. Soc., *A176*, 229, 1940.
- [7] B. Kern. Zs. Phys., *159*, 178, 1960.
- [8] W. L. Baun, D. W. Fisher. Spectrochim. Acta, *21*, 1471, 1965.
- [9] А. П. Лукирский, И. А. Брытов. ФТТ, *6*, 43, 1964.
- [10] А. П. Лукирский, Т. М. Зимкина. Изв. АН СССР, сер. физ., *28*, 765, 1964.
- [11] В. А. Фомичев. ФТТ, *9*, 3034, 1967.
- [12] А. П. Лукирский. Изв. АН СССР, сер. физ., *25*, 913, 1961.
- [13] В. А. Фомичев. ФТТ, *8*, 2892, 1966.
- [14] В. А. Фомичев. Изв. АН СССР, сер. физ., *31*, 957, 1967.
- [15] А. П. Лукирский, И. А. Брытов. ПТЭ, *5*, 66, 1965.
- [16] А. П. Лукирский, Е. П. Савинов, О. А. Ершов, И. И. Жукова, В. А. Фомичев. Опт. и спектр., *19*, 425, 1965.
- [17] Д. Х. Томболиан. В сб. «Рентгеновские лучи». Под ред. М. А. Блохина. ИЛ, М., 1960.
- [18] О. А. Ершов, А. П. Лукирский. ФТТ, *8*, 2137, 1966.
- [19] А. П. Лукирский, Т. М. Зимкина. Изв. АН СССР, сер. физ., *27*, 330, 1963.
- [20] V. A. Fomichev, M. A. Rumsh. J. Phys. Chem. Sol., *29*, N 4, 1968.
- [21] U. Rössler, M. Lietz. Phys. Stat. Sol., *17*, 597, 1966.
- [22] В. А. Фомичев. Автореф. канд. дисс. ЛГУ, 1967.
- [23] Г. Скинер. Проблемы современной физики, *10*, 143, 1956.
- [24] М. А. Блохин, В. П. Саченко. Изв. АН СССР, сер. физ., *24*, 397, 1960.
- [25] О. А. Ершов, Д. А. Гоганов, А. П. Лукирский. ФТТ, *7*, 2355, 1965.
- [26] В. И. Нефедов. ЖСХ, *8*, 686, 1967.
- [27] Г. Грэй. Электроны и химическая связь, стр. 229. Изд. «Мир», М., 1967.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило в Редакцию
4 ноября 1967 г.