

УДК 544.164:548.73:539.23

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ****В.Р. Шаяпов<sup>1</sup>, Л.В. Яковкина<sup>1</sup>, Н.В. Булина<sup>2</sup>, Н.А. Черникова<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: shayapov@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия**Статья поступила 25 апреля 2017 г.*

Методом химического осаждения при пониженном давлении из паров ацетилацетоната ванадила на подложках монокристаллического кремния Si(100) получены однофазные пленки диоксида ванадия, содержащие моноклинную фазу M1. Методом рентгеновской дифракции проведено исследование изменения фазового состава пленок при нагревании до 90 °С. Установлено, что в области температур 60–70 °С моноклинная фаза переходит в тетрагональную R. При более высоких температурах наблюдается только тетрагональная фаза. Методами спектрофотометрии отражения и эллипсометрии определены температурные зависимости проявляющих гистерезис оптических свойств пленок. Спектры отражения в области длин волн менее 600 нм почти нечувствительны к изменениям температуры. Коэффициенты отражения и экстинкции после линейной нормировки хорошо согласуются с изменениями фазового состава.

DOI: 10.26902/JSC20170806

**Ключевые слова:** диоксид ванадия, пленки, химическое осаждение из газовой фазы, рентгенофазовый анализ, фазовый переход, оптические свойства.

**ВВЕДЕНИЕ**

С момента открытия в 1959 г. фазового перехода полупроводник—металл (ППМ) в диоксиде ванадия [ 1 ] к этому материалу сохраняется значительный интерес. В силу того, что ванадий имеет ряд степеней окисления, существует множество оксидов ванадия, объединенных в ряды Вадсли и Магнели [ 2, 3 ]. Для большинства из них, включая VO<sub>2</sub>, характерен фазовый переход, сопровождаемый изменением электропроводности на несколько порядков величины. В монокристалле VO<sub>2</sub> при нагревании до 68 °С происходит обратимый фазовый переход с превращением моноклинной фазы M1 в тетрагональную R (структурный тип рутила) [ 4 ]. Предполагается, что этот переход является электронным переходом Мотта [ 5 ] и относится к типу мартенситных фазовых переходов. Характерной особенностью таких переходов является существование гистерезиса на температурной зависимости концентрации новой фазы при нагревании и последующем охлаждении. В связи с этим на температурных зависимостях всех физико-химических свойств будет проявляться гистерезис. Объемный монокристалл VO<sub>2</sub> разрушается при прохождении ППМ из-за огромных механических напряжений, сопровождающих его. В связи с этим интерес для исследований представляют тонкие пленки VO<sub>2</sub> на подложках, так как они допускают многократное прохождение перехода без разрушения. Диоксид ванадия обладает не самым резким переходом по проводимости в сравнении с другими оксидами ванадия,

но его критическая температура наиболее привлекательна для исследований и приложений. Изменение проводимости и другие электрофизические явления, сопровождающие ППМ, используются при применении пленок в качестве элементов памяти для записи оптической информации, электронных ключей, болометров [6—8].

Очевидно, что при фазовом переходе будут наблюдаться существенные изменения не только проводимости, но и оптических свойств. Эти изменения особенно интересны с точки зрения прикладных применений. При переходе в тетрагональную фазу значительно увеличивается поглощение света в инфракрасной области спектра. Это явление применяется во множестве устройств, начиная от "умных" окон и заканчивая системами переключения и нелинейно-оптического ограничения мощных инфракрасных и терагерцовых источников, лазеров [9—12]. Таким образом, применения пленок  $\text{VO}_2$  в оптоэлектронике и фотонике весьма значительны, поэтому температурные исследования оптических свойств этих пленок представляют собой важнейшую задачу. Оптические свойства определяются фазовым составом пленки  $\text{VO}_2$ , для определения которого используется рентгенофазовый анализ. С помощью рентгеновской дифракции подтверждается наличие или отсутствие в пленках других фаз, помимо  $\text{VO}_2$ , определяются концентрации фаз. В [13] методом рентгеновской дифракции исследованы пленки  $\text{VO}_2$ , полученные импульсным лазерным осаждением. Рентгенофазовый анализ при двух температурах (до и после ППМ) применялся для доказательства того, что получены однофазные пленки с фазой M1, переходящей при ППМ в фазу R. Существует небольшое число работ, где рассмотрена эволюция фазового состава при изменении температуры пленок  $\text{VO}_2$  [13, 14], в то же время множество публикаций посвящено исследованию их оптических спектров [3, 10, 16—21]. Тем не менее в литературе практически отсутствуют данные по взаимосвязи оптических свойств и фазового состава пленок  $\text{VO}_2$ .

В настоящей работе проведено исследование изменений при ППМ оптических спектров отражения, показателей преломления, коэффициентов экстинкции, а также фазового состава в пленках  $\text{VO}_2$ , полученных методом химического осаждения при пониженном давлении из смеси кислорода и паров ацетилацетоната ванадила.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки  $\text{VO}_2$  синтезировали методом химического осаждения из газовой фазы в двухзонном горизонтальном кварцевом реакторе при давлении 2 мм рт. ст. Реактор состоит из двух зон: зоны размещения прекурсора и зоны осаждения. В качестве прекурсора использовали ацетилацетонат ванадила  $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$  (чистота 98 %, компания Aldrich). Пары прекурсора подавали в зону роста пленок потоком газа-носителя (аргон 99,999 об.%). Окислителем служил кислород 99,995 об.%. Отношение потоков аргона и кислорода равнялось пяти. Осаждение проводили на подложки монокристаллического кремния Si(100). В данной работе однофазные пленки  $\text{VO}_2$ , содержащие единственную кристаллическую фазу M1, осаждали при температуре подложки 440 °С и температуре прекурсора 140 °С. Более подробно условия осаждения описаны в [22].

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия), оснащенном высокотемпературной камерой НТК 1200 N (Anton Paar, Австрия). Регистрацию дифрактограмм проводили в интервале углов  $2\theta$  от 20 до 60° при нагревании образцов от комнатной температуры до 90 °С со скоростью 12 град./ч и выдержкой 2 мин на каждой заданной температуре. Полученные дифрактограммы использовали для расчета параметров кристаллической решетки и концентраций наблюдаемых фаз методом Ритвельда в программе для полнопрофильного структурного анализа Topas 4.2 (Bruker, Германия). При описании профиля дифракционной линии инструментальный вклад рассчитывали методом фундаментальных параметров [23]. Уширение рефлексов за счет размера кристаллитов моделировали методом Double-Voigt [24].

Измерения спектров отражения проводили с использованием спектрофотометрической системы, состоящей из спектрометра "Колибри-2" (ВМК "Оптоэлектроника", Россия), зонда отражения/обратного рассеяния QR-400-7 (Ocean Optics, США), дейтерий-вольфрамовой лампы AvaLight-DHS (Avantes, Нидерланды) и цилиндрической резистивной печи. В эксперименте тем-

пература изменялась от комнатной до 100 °С и затем снова до комнатной со скоростью 60 град./ч. Спектры отражения записывали 5 раз в минуту в спектральном диапазоне 380—1200 нм.

Толщины и оптические константы (показатель преломления  $n$  и коэффициент экстинкции  $k$ ) пленок  $\text{VO}_2$  определяли из эллипсометрических измерений, которые проведены на нулевом лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М с нагреваемой приставкой. Источником света служил гелий-неоновый лазер с длиной волны излучения 632,8 нм. Сначала были измерены эллипсометрические углы  $\psi$  и  $\Delta$  на шести углах падения света (45—70° с шагом 5°) при комнатной температуре (23 °С). Затем на угле падения 60° проводили температурные измерения с шагом по температуре 1—2°. Проводили нагревание от комнатной температуры до 80 °С и охлаждение до комнатной температуры со скоростью 10 град./ч. Многоугловое измерение использовали для решения обратных задач по модели однослойной поглощающей пленки на известной подложке. Искомые параметрами были толщина, показатель преломления  $n$  и коэффициент экстинкции  $k$  пленок. Для определения начального приближения толщины использовали изображения сканирующей электронной микроскопии, полученные на поперечном сечении образца (сколе). Температурные зависимости  $n$  и  $k$  восстанавливали из температурных измерений  $\psi$  и  $\Delta$  на угле падения 60°, при этом толщину пленки фиксировали на значении, полученном из обработки многоугловых измерений.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированные пленки  $\text{VO}_2$  имеют моноклинную структуру (пространственная группа  $P2_1/c$ ), преимущественно ориентированную в направлении (011) (рис. 1). Положение рефлексов соответствует карточке PDF 040-05-4338 из порошковой базы данных ICDD PDF-4 (2011 г.).

При нагревании пленки до температуры 90 °С в районе температуры 65 °С обнаружен фазовый переход из моноклинной фазы M1 в тетрагональную фазу R (пространственная группа  $P4_2/mnm$ , карточка PDF 040-04-3064). На рис. 2 показано изменение дифрактограммы с ростом

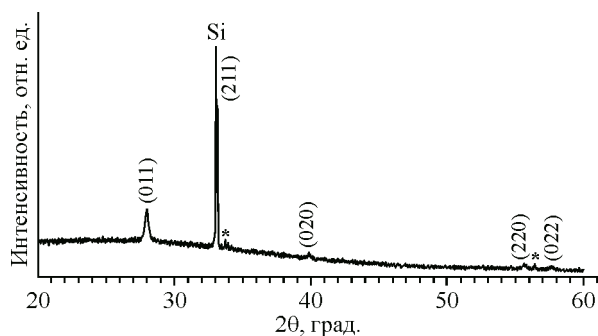
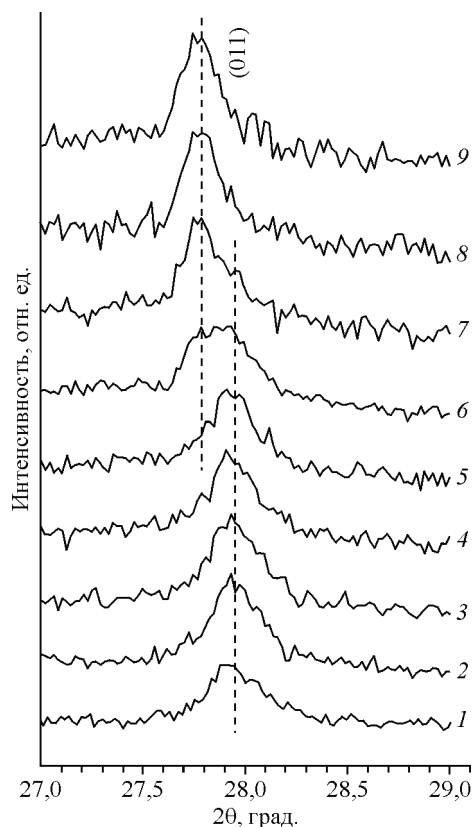


Рис. 1 (слева). Дифрактограмма пленки  $\text{VO}_2$ .  
\* — рефлексы держателя образца, Si — рефлекс подложки

Рис. 2 (справа). Изменение дифрактограммы пленки  $\text{VO}_2$  в области рефлекса (011) при ее нагревании. Номер дифрактограммы соответствует температуре образца (в °С): 27 (1), 40 (2), 50 (3), 55 (4), 60 (5), 65 (6), 70 (7), 80 (8), 90 (9)



Изменение параметров решетки  $\text{VO}_2$  и концентраций присутствующих фаз при переходе из моноклинной M1 в тетрагональную фазу R

$T, ^\circ\text{C}$	Фаза M1						Фаза R			
	Концентрация, мас. %	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta$ , град.	ОКР, нм	Концентрация, мас. %	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	ОКР, нм
25	100	5,74(1)	4,52(3)	5,35(4)	122,4(8)	41(2)				
40	100	5,72(1)	4,54(2)	5,35(2)	122,3(5)	39(3)				
50	100	5,73(1)	4,54(3)	5,35(3)	122,2(5)	37(2)				
55	100	5,72(1)	4,53(3)	5,35(2)	122,2(4)	37(3)				
60	~70*	5,72(1)	4,53(3)	5,35(2)	122,2(4)	47(10)	~30*	4,55	2,84	21(10)
65	~52*	5,77(2)	4,52(4)	5,36(4)	122,5(6)	53(10)	~48*	4,55(1)	2,84(5)	76(24)
70	~10*	5,72	4,53	5,35	122,2	36	~90*	4,55(1)	2,85(5)	72(18)
80							100	4,55(1)	2,85(4)	60(6)
90							100	4,55(1)	2,85(1)	56(5)

\* Величины концентраций фаз определены приблизительно из-за низкой интенсивности рефлексов.

Примечания. ОКР — область когерентного рассеяния. В скобках после числовых значений указаны погрешности. Например, 5,74(1) означает  $5,74 \pm 0,01$ . Отсутствие скобок означает, что соответствующий параметр был зафиксирован на значении, полученном путем подбора, или применялось значение из карточек PDF.

температуры в области наиболее интенсивного рефлекса (011). Видно, что при температуре  $65^\circ\text{C}$  рефлекс значительно уширяется, что объясняется появлением тетрагональной фазы R. Далее рефлекс моноклинной фазы постепенно исчезает.

Результаты моделирования дифрактограмм методом Ритвельда (см. таблицу) показывают, что фазовый переход  $M1 \rightarrow R$  происходит плавно. Совместное сосуществование фаз наблюдается в области температур  $60\text{—}70^\circ\text{C}$ , при этом при  $65^\circ\text{C}$  наблюдается примерно равное соотношение обеих фаз. Параметры решетки для фаз M1 и R, приведенные в таблице, хорошо согласуются с данными соответствующих карточек PDF.

Спектры отражения пленок  $\text{VO}_2$  при температурах  $26$  и  $100^\circ\text{C}$  показаны на рис. 3. При нагревании пленок до  $100^\circ\text{C}$  в спектральной области  $600\text{—}1000$  нм наблюдается увеличение размаха между экстремумами спектров, а также их сдвиг по длине волны. Эти изменения обусловлены наложением нескольких явлений. На интерференционные эффекты накладывается немонотонный характер изменения оптических констант — показателя преломления и коэффициента экстинкции пленок [3, 16, 19]. Образуется сложная картина взаимного расположения спектров с многократным взаимным пересечением, но можно отметить некоторые закономерности. Изменения коэффициентов отражения с изменением температуры до  $\lambda = 600$  нм незначительны, при больших длинах волн спектры отличаются более явно, при  $\lambda = 800$  нм их отличие максимально, затем становится меньше, а около  $\lambda = 1000$  нм коэффициент отражения высокотемпературной тетрагональной фазы становится выше. Похожие зако-

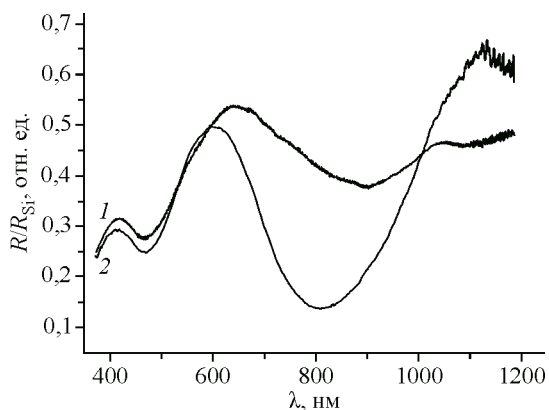


Рис. 3. Спектры отражения пленок  $\text{VO}_2$  при температурах  $26$  (1) и  $100^\circ\text{C}$  (2)

номерности наблюдали в [3, 17]. В ряде публикаций показано, что существует спектральная область, в которой коэффициент пропускания возрастает при переходе в тетрагональную фазу [12, 18, 20]. Наряду с увеличением размаха интерференции и уменьшением отражения это свидетельствует об уменьшении поглощения в металлической фазе по сравнению с полупроводниковой. Этот, парадоксальный на первый взгляд, вывод является показателем того, что обе фазы обладают сложной зонной структурой [25, 26]. Более того, термины полупроводник и металл здесь весьма условны. При изучении механизмов электропроводности показано, что моноклинная фаза не является полупроводниковой в классическом понимании [27], как и рутильная фаза не является классическим металлом [28]. Отметим, что оптические свойства в видимой и ближней инфракрасной областях спектра часто оказываются за рамками основного внимания исследователей. Обычно более детально исследуются инфракрасная область при  $\lambda > 1 \dots 2$  мкм и терагерцовый диапазон. В то же время закономерности температурного изменения оптических свойств в видимой области принципиально важны во многих задачах применения пленок  $\text{VO}_2$ , в частности, в технологии "умных окон", защитных очков с эффектом нелинейно-оптического ограничения, электрохромных дисплеев. Кроме того, в зависимости от задачи к пленке  $\text{VO}_2$  могут предъявляться совершенно разные требования. В "умных окнах" требуются резкие изменения в ИК области и минимально возможные в видимой. В дисплеях, наоборот, фазовый переход должен обеспечить максимально возможную контрастность, которую добиваются привлечением интерференционных явлений: подбором толщины пленки  $\text{VO}_2$  и нанесением дополнительных интерференционных слоев.

Температурные зависимости коэффициентов отражения пленок проявляют гистерезис. Гистерезисы построены для трех длин волн  $\lambda$  — 500, 800 и 1100 нм (рис. 4). Для  $\lambda = 1100$  нм оказалось невозможным получить гладкую температурную зависимость коэффициента отражения. Это связано с применением кремниевого детектора в спектрометре "Колибри-2" и кремниевой подложки. Кремний при этой длине волны становится почти прозрачным и плохо выполняет функцию фотодетектора. Гистерезис для  $\lambda = 1100$  нм является результатом сглаживания исходных данных путем усреднения десяти соседних измерений. Для определения критической температуры перехода ветви нагрева и охлаждения гистерезисов для длин волн 500 и 800 нм дифференцировали по температуре, затем отыскивали минимумы производных  $dR/dT$  (точки перегиба). Среднее значение этих минимумов считали критической температурой. Посредством такого вычисления определено значение критической температуры, равное  $66^\circ\text{C}$ ,

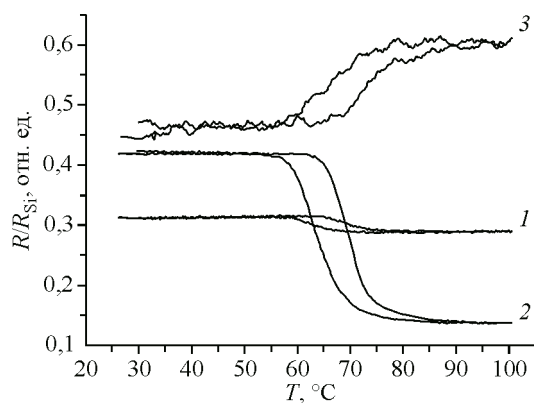


Рис. 4. Гистерезисы коэффициентов отражения пленок  $\text{VO}_2$  на длинах волн 500 (1), 800 (2) и 1100 нм (3)

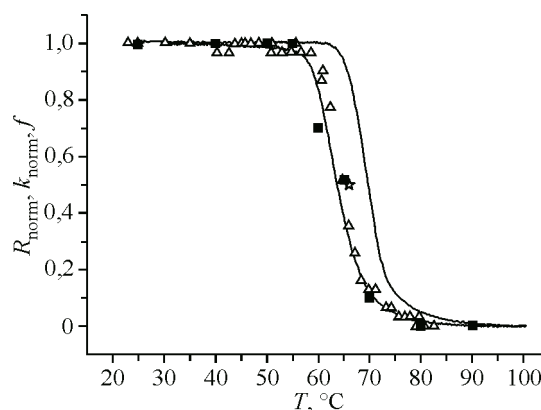


Рис. 5. Нормированные величины коэффициента отражения  $R_{norm}$  при  $\lambda = 800$  нм (сплошная линия), коэффициента экстинкции  $k_{norm}$  на ветви нагрева (треугольники), совмещенные с величиной объемной доли моноклинной фазы  $f$  (квадраты). Звездочкой обозначен центр гистерезиса коэффициента отражения при  $T = 66^\circ\text{C}$  и  $R_{norm} = 0,5$

ширина гистерезиса составила 6 °С. Эти значения близки к величинам, полученным из гистерезисов электрического сопротивления [24]. Тем не менее гистерезисы обладают некоторой асимметрией — высокотемпературная область более растянута. Это может указывать на асимметричность функции распределения кристаллитов в пленках по размеру [21, 29]. Вопросы, относящиеся к размерам кристаллитов и их температурным изменениям, выходят за рамки данной работы и будут рассмотрены в наших следующих публикациях.

Из эллипсометрических исследований найдено, что толщина пленки составляет 240 нм, показатель преломления при нагревании имеет очень слабую тенденцию к уменьшению (от 2,32 до 2,28) и такую же тенденцию к увеличению — при охлаждении. Коэффициент экстинкции  $k$  обратимо уменьшается от 0,67 до 0,36 при нагревании, что вызвано причинами, рассмотренными выше. Температурная зависимость  $k$  характеризуется гистерезисом с шириной 3 град., критическая температура — 66 °С. Меньшая ширина гистерезиса по сравнению с величиной, полученной из спектров отражения, обусловлена меньшей скоростью изменения температуры. На рис. 5 показаны нормированные величины коэффициента отражения  $R_{\text{norm}}$  при  $\lambda = 800$  нм и коэффициента экстинкции  $k_{\text{norm}}$ , совмещенные с величиной объемной доли моноклинной фазы  $f$ . Нормировка представляла собой линейное преобразование исходных величин, при котором низкотемпературная ступенька соответствует единице, а высокотемпературная — нулю. Видно, что нормированные оптические свойства хорошо коррелируют с фазовым составом. Особенно хорошо концентрация моноклинной фазы согласуется с коэффициентом экстинкции. Полученные результаты подчеркивают важность измерения температурных зависимостей оптических свойств, так как по ним можно оценить не только температуру фазового перехода и ширину гистерезиса, но и концентрации фаз. Подобный вывод, по-видимому, неприменим для переходов электрических и механических свойств из-за специфики таких переходов — наличия перколяционных механизмов, нарушающих простую связь с концентрацией. Тем не менее глубокое исследование этих, более сложных, переходов требует знания концентрации фаз. Вероятно, один из эффективных методов комплексного исследования явлений, сопровождающих фазовый переход, заключается в совмещении в одной измерительной установке волоконно-оптических датчиков и средств измерения электрических или механических параметров.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического осаждения при пониженном давлении из смеси паров ацетилацетоната ванадила и кислорода получены однофазные пленки диоксида ванадия моноклинной модификации М1. Температурные исследования фазового состава пленок показали, что моноклинная фаза в пленках устойчива до температуры 55 °С, в интервале 60—70 °С присутствуют две фазы (моноклинная М1 и тетрагональная R), при более высоких температурах наблюдается только тетрагональная фаза R. Путем моделирования дифрактограмм методом Ритвельда рассчитаны параметры решетки и концентрации наблюдаемых фаз.

Получены спектры отражения пленок в видимой и ближней инфракрасной области спектра (380—1200 нм). Обнаружено, что при  $\lambda < 600$  нм спектры почти нечувствительны к изменениям температуры. Во всем исследованном диапазоне наблюдали сложную картину взаимного расположения спектров с несколькими взаимными пересечениями, обусловленную сложностью зонной структуры обеих фаз VO<sub>2</sub> и интерференционными явлениями. Температурные зависимости коэффициентов отражения проявляют гистерезис шириной около 6 °С, критическая температура ППМ равна 66 °С. Установлены температурные зависимости оптических констант пленок VO<sub>2</sub>. Показатель преломления незначительно уменьшается при увеличении температуры, а коэффициент экстинкции уменьшается заметно. Коэффициенты отражения и экстинкции после линейной нормировки хорошо согласуются с изменениями фазового состава и могут служить для его оценки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morin F.J.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1959. – **3**. – P. 34.
2. *Bruckner W., Opperman H., Reichelt W., Terukow J.I., Tschudnowski F.A., Wolf E.* Vanadiumoxide. – Berlin: Akademie-Verlag, 1983.
3. *Lamsal C., Ravindra N.M.* // *J. Mater. Sci.* – 2013. – **48**. – P. 6341 – 6351.
4. *Момм Н.Ф.* Переходы металл—изолятор. – М.: Наука, 1979.
5. *Wentzovitch R.M., Schulz W.W., Allen P.B.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – **72**. – P. 3389 – 3392.
6. *Борисков П.П., Величко А.А., Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б., Стефанович Д.Г.* // *Письма в ЖТФ.* – 2002. – **28**, № 10. – С. 13 – 18.
7. *Chen S., Ma H., Wang Sh., Shen N., Xiao J., Zhou H., Zhao X., Li Y., Yi X.* // *Thin Solid Films.* – 2006. – **497**. – P. 267 – 269.
8. *Jeromines H., Picard F., Vincent D.* // *Opt. Eng.* – 1993. – **32**, N 9. – P. 2092 – 2099.
9. *Данилов О.Б., Климов В.А., Михеева О.П., Сидоров А.И., Тульский С.А., Шадрин Е.Б., Ячнев И.Л.* // *Журн. техн. физики.* – 2003. – **73**, № 1. – С. 79 – 85.
10. *Rensberg J., Zhang S., Zhou Y., McLeod A.S., Schwarz Ch., Goldflam M., Liu M., Kerbusch J., Nawrodt R., Ramanathan Sh., Basov D.N., Capasso F., Ronning C., Kats M.A.* // *Nano Lett.* – 2016. – **16**. – P. 1050 – 1055.
11. *Makarevich A.M., Sadykov I.I., Sharovarov D.I., Amelichev V.A., Adamenkov A.A., Tsybarenko D.M., Plokhiih A.V., Esaulkov M.N., Solyankin P.M., Kaul A.R.* // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – **3**. – P. 9197 – 9205.
12. *Warwick M.E.A., Binions R.* // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – **2**. – P. 3275 – 3292.
13. *Sepúlveda N., Rúa A., Cabrera R., Fernández F.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – **92**. – P. 191913.
14. *Watanabe T., Okimura K., Hajiri T., Kimura Sh., Sakai J.* // *J. Appl. Phys.* – 2013. – **113**. – P. 163503
15. *Yin W., West K.G., Lu J.W., Pei Y., Wolf S.A., Reinke P., Sun Y.* // *J. Appl. Phys.* – 2009. – **105**. – P. 114322.
16. *Kana J.B.K., Ndjaka J.M., Vignaud G., Gibaud A., Maaza M.* // *Opt. Comm.* – 2011. – **284**. – P. 807 – 812.
17. *Li S.-Y., Namura K., Suzuki M., Niklasson G.A., Granqvist C.G.* // *J. Appl. Phys.* – 2013. – **114**. – P. 033516.
18. *Msoni V., Nemraoui O.* // *S. Afr. J. Sci.* – 2010. – **106**, N 11-12. – P. 86 – 89.
19. *Houska J., Kolenaty D., Rezek J., Vlcek J.* // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – **421B**. – P. 529 – 534.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.084>.
20. *Sun Y., Xiao X., Xu G., Dong G., Chai G., Zhang H., Liu P., Zhu H., Zhan Y.* // *Sci. Rep.* – 2013. – N 3. – P. 2756.
21. *Климов В.А., Тимофеева И.О., Ханин С.Д., Шадрин Е.Б., Ильинский А.В., Сильва-Андрате Ф.* // *Журн. техн. физики.* – 2002. – **72**, № 9. – С. 67 – 74.
22. *Yakovkina L.V., Mutilin S.V., Prinz V.Ya., Smirnova T.P., Shayapov V.R., Korol'kov I.V., Maksimovsky E.A., Volchok N.D.* // *J. Mater. Sci.* – 2017. – **52**. – P. 4061 – 4069.
23. *Cheary R.W., Coelho A.A.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 1992. – **25**. – P. 109 – 121.
24. *Balzar D., Ledbetter H.* // *Adv. X-ray Anal.* – 1995. – **38**. – P. 397 – 404.
25. *Sakuma R., Miyake T., Aryasetiawan F.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – **21**. – P. 064226.
26. *Eyert V.* // *Ann. Phys. (Leipzig).* – 2002. – **11**. – P. 650 – 702.
27. *Андреев В.Н., Климов В.А.* // *Физика твердого тела.* – 2007. – **49**, № 12. – С. 2146 – 2150.
28. *Allen P.B., Wentzovitch R.M., Schulz W.W., Canfield P.C.* // *Phys. Rev. B.* – 1993. – **48**. – P. 4359 – 4363.
29. *Алиев Р.А., Андреев В.Н., Капралова В.М., Климов В.А., Соболев А.И., Шадрин Е.Б.* // *Физика твердого тела.* – 2006. – **48**, № 5. – С. 874 – 879.