

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 61.05.cf, 68.55.J-, 73.61.At, 81.16.Pr, 81.40.Ef, 81.65.Cf, 81.65.Mq

Структура плівок ванадію на підкладках $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{SrTiO}_3(100)$ та особливості їх термічного окиснення

А. К. Орлов^{*,**}, І. О. Круглов^{*,**}, С. М. Волошко^{*}, І. Є. Котенко^{*},
С. І. Сидоренко^{*}, Т. Ішикава^{**}

^{*}Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна

^{**}RIKEN SPring-8 Center,
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

Досліджено структуру тонких плівок ванадію на різних монокристалічних підкладках $\text{V}(25\text{ нм})/\text{SiO}_2(001)$, $\text{V}(25\text{ нм})/\text{MgO}(100)$, $\text{V}(25\text{ нм})/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{V}(25\text{ нм})/\text{SrTiO}_3(100)$ у вихідному стані та при відпалі до температури у 600°C у вакуумі 10^{-3} Па. Із використанням синхротронного випромінення (RIKEN SPring-8 Center) виявлено переважну орієнтацію зерен у напрямку $[110]$ для плівки на підкладці $\text{SrTiO}_3(100)$ із періодом кристалічної ґратниці у $3,024\text{ \AA}$, який відповідає масивному стану, і розміром областей когерентного розсіяння порядку 11 нм . У вихідному стані ступінь окиснення приповерхневих шарів визначається далекосяжним впливом структури перехідного шару на межі поділу підкладка/плівка. Ця структура залежить як від типу кристалічних ґратниць плівки та підкладки, так і від ступеня невідповідності між ними. У випадку аморфної структури перехідного шару процеси окиснення гальмуються. Інтенсивність початкових стадій окиснення впродовж відпалу також залежить від вихід-

Corresponding author: Andriy Konstyantynovych Orlov
E-mail: orlov.a.k.apeiron@gmail.com

^{*}National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave., 03056 Kyiv, Ukraine

^{**}RIKEN SPring-8 Center, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

Citation: A. K. Orlov, I. O. Kruhlov, S. M. Voloshko, I. E. Kotenko, S. I. Sidorenko, and T. Ishikawa, Structure of Vanadium Films on $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{SrTiO}_3(100)$ Substrates and Features of Their Thermal Oxidation, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 40, No. 6: 777–794 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.06.0777.

ної структури плівок ванадію. Якщо формується текстура у напрямку, перпендикулярному до зовнішньої поверхні, повздовжні канали із меж зерен і потрійних стиків меж зерен стають домінуючими шляхами пришвидшеної дифузії Оксигену. За порогового значення температури у 350°C розпочинається процес трансформації кристалічної ґратниці ванадію з ОЦК у моноклінну. Обговорено можливість формування впорядкованого твердого розчину заміщення атомів Оксигену в ґратниці ванадію.

Ключові слова: синхротронне випромінювання, термічне окиснення, тонкі плівки, нанокристалічна структура.

The structures of thin V(25 nm)/SiO₂(001), V(25 nm)/MgO(100), V(25 nm)/Al₂O₃(0001), V(25 nm)/SrTiO₃(100) films on different monocrystalline substrates are studied in the initial state and under annealing up to 600°C in vacuum of 10⁻³ Pa. Preferred orientation of grains along the [110] direction in the films on SrTiO₃(100) substrate with coherent-scattering area size of about 11 nm and lattice parameter of 3.024 Å that corresponds to the bulk state is revealed by using synchrotron radiation (RIKEN SPring-8 Center). The near-surface oxidation degree in the initial state is determined by the long-range influence of the transition-layer structure at the 'thin film-substrate' interface. This structure depends on both the crystal-structures' types of thin film and substrate and the degree of mismatch between them. Oxidation is inhibited when the transition layer is amorphous. Oxidation at the initial stages of annealing also depends on initial structure of vanadium film. When the axis of texture is normal to the outer surface, longitudinal channels caused by grain boundaries and triple boundaries' junctions become dominant pathways for accelerated diffusion of oxygen. When the temperature exceeds the threshold value of 350°C, the process of transformation of b.c.c. vanadium-crystal lattice into monoclinic one starts. A possibility of the ordered substitutional solid solution of oxygen atoms in vanadium lattice is discussed.

Key words: synchrotron radiation, thermal oxidation, thin films, nanocrystalline structure.

Исследуется структура тонких плёнок ванадия на различных монокристаллических подложках V(25 нм)/SiO₂(001), V(25 нм)/MgO(100), V(25 нм)/Al₂O₃(0001), V(25 нм)/SrTiO₃(100) в исходном состоянии и при отжиге до температуры 600°C в вакууме 10⁻³ Па. С использованием синхротронного излучения (RIKEN SPring-8 Center) обнаружена преимущественная ориентация зёрен в направлении [110] для плёнки на подложке SrTiO₃(100) с периодом кристаллической решётки в 3,024 Å, который соответствует массивному состоянию, и размером областей когерентного рассеяния порядка 11 нм. В исходном состоянии степень окисления приповерхностных слоёв определяется дальнедействующим влиянием структуры переходного слоя на границе раздела подложка/плёнка. Эта структура зависит как от типа кристаллических решёток плёнки и подложки, так и от степени несоответствия между ними. В случае аморфной структуры переходного слоя процессы окисления тормозятся. Интенсивность начальных стадий окисления при отжиге также зависит от исходной структуры плёнок ванадия. Если формируется текстура в направлении, перпендикулярном к внешней поверхности, продольные каналы из границ зёрен и тройных стыков границ

з'єрен становляться доминируючими путями ускоренной диффузии кислорода. При пороговом значении температуры в 350°C начинается процесс трансформации кристаллической решётки ванадия из ОЦК в моноклинную. Обсуждается возможность формирования упорядоченного твёрдого раствора замещения атомов кислорода в решётке ванадия.

Ключевые слова: синхротронное излучение, термическое окисление, тонкие плёнки, нанокристаллическая структура.

(Отримано 27 квітня 2018 р.)

1. ВСТУП

Тонкі плівки оксидів ванадію є перспективним матеріалом сенсорної електроніки завдяки наявності фазового переходу «метал–діелектрик». Тому переважна кількість досліджень стосується різних аспектів формування та використання саме оксидів ванадію [1–3].

Однак не менший практичний інтерес представляють і тонкі плівки ванадію, які можуть застосовуватися, наприклад, в якості адгезійного підшару, дифузійного бар'єру або захисного покриття чи як потенційних матеріалів у термоядерній промисловості завдяки його особливим механічним властивостям при опроміненні та при підвищених температурах [4]. Їх одержують зазвичай або магнетронним осадженням [5], або за допомогою електронно-променевої гармати [6] у надвисокому вакуумі.

Але висока спорідненість Ванадію та Оксигену створює проблему його взаємодії як з елементами підкладинки [7], так і з домішковими атомами Оксигену залишкової атмосфери [8].

Така взаємодія може істотно вплинути на виготовлення пристрою та погіршити відтворюваність властивостей. Перш за все, це стосується електричних [9] та оптичних [10] властивостей, які достатньо добре досліджено.

З точки зору магнетних властивостей процеси оксидування у тонких плівках ванадію також важливі. Явище магнетизму на поверхні перехідних металів використовується при створенні магнетооптичних високощільних носіїв інформації. Парамагнетний ванадій може ставати феромагнетиком у двох моношарах на поверхні $\text{Ag}(100)$ и $\text{Fe}(100)$ [11], однак магнетний момент надзвичайно чутливий до забруднення Оксигеном [12].

В системі V–O наявні більше 20 сполук [13], більшість з яких мають стехіометричний склад (із вмістом Оксигену від 60 ат.%) і достатньо добре вивчено.

Оксиди ванадію, що належать до області діаграми із вмістом Оксигену $< 60\%$, не є стехіометричними сполуками. Області гомогенності даних оксидів постійно уточнюються, а процеси їх формування, особливо у тонких плівках, вивчені недостатньо. Розчинність Окси-

гену в масивному ванадії (β -фаза) складає від 4% ($T_{\text{кімн}}$) до 17% (1665°C). При утворенні твердого розчину атоми Оксигену розташовуються в октаедричних порах, ОЦК-ґратниця ванадію спотворюється та трансформується в об'ємноцентровану тетрагональну. Оскільки кут між осями a та c трохи більший за 90° , тому пропонується вважати її псевдотетрагональною [14].

Тип підкладинки суттєво впливає на структуру тонких плівок ванадію [15] та процеси окиснення при відпалі. На відміну від відпалу у атмосфері кисню, який зазвичай використовується для формування стехіометричних оксидів ванадію, у даній роботі зразки відпалюються за низького вакууму у 10^{-3} Па, що створює можливість дослідити початкові стадії оксидоутворення. Ще однією особливістю є використання синхротронного випромінення для проведення структурних досліджень і визначення параметрів кристалічної ґратниці. І, нарешті, використана методика осадження уможливила одержати нанокристалічні плівки ванадію.

Таким чином, метою даної роботи є аналіз структури та закономірностей початкових стадій окиснення тонких плівок V(25 нм)/SiO₂(001), V(25 нм)/MgO(100), V(25 нм)/Al₂O₃(0001) і V(25 нм)/SrTiO₃(100) у вихідному стані та при відпалі до температури 600°C у вакуумі в 10^{-3} Па.

2. ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Тонкі плівки V товщиною 25 нм одержувалися методом електронно-променевого осадження на монокристалічні підкладинки SiO₂(001), MgO(100), Al₂O₃(0001) та SrTiO₃(100) за кімнатної температури. Порівняльна характеристика підкладок представлена в табл. 1. Використовувалась мішень ванадію чистотою 99,7% у формі стрижня. Відстань від мішені до підкладинки складала 150 мм, час осадження — 36 хв., робочий вакуум у камері — 10^{-7} Па. Перед осадженням плівок проводилося тристадійне очищення підкладок, а саме: хемічне очищення етиловим спиртом, ультразвукова очистка в розчині етилового спирту та наступний відпал за температури 600°C. Товщина осаджуваних шарів вимірювалася за допомогою профілометру Dektak 200-Si.

Вимірювання електроопору проводилося *in situ* за допомогою чотиризондової методи в процесі відпалу тонких плівок V на підкладах різного типу до температури 600°C у камері ВУП-5М при значенні вакууму 10^{-3} Па. Температура контролювалася за допомогою хромель-алюмелевої термопари.

Структурна аналіз проводилася із використанням синхротронного випромінення (RIKEN SPring-8 Center, BL44B2) методом ширококутового рентгенівського розсіяння ковзного пучка (GIWAXS). За умов звичайної геометрії зйомки розташування рефлексів від моно-

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристики ванадію та підкладінок.

TABLE 1. Characteristics of vanadium and substrates.

Матеріал	Тип гратниці	Параметри гратниці, Å	ТКЛР, $\times 10^{-6}/\text{K}^{-1}$	Густина, г/см ³	$T_{\text{топл}}$, °C	Ентальпія утворення ΔH^0_{298} , кДж/моль
V	Кубічна	$a = 3,024$	8 [18]	6,11	1887	
SiO ₂ (001)	Гексагональна	$a = 4,914$ $c = 5,405$	0,55 [16]	2,684	1610	-908,3
Al ₂ O ₃ (001)	Гексагональна	$a = 4,758$ $c = 12,99$	4,5 [17]	3,98	2040	-1676,0
SrTiO ₃ (100)	Кубічна	$a = 3,905$	9 [19]	5,175	2080	-1669,4
MgO(100)	Кубічна	$a = 4,216$	9 [20]	3,58	2852	-601,8

кристалічної підкладки, наприклад, SiO₂(001), є близьким до їх положення від ванадію і розділити їх практично неможливо. Більше того, за товщини плівок 25 нм фіксуються, як правило, виключно рефлекси від монокристалічної підкладки. Використання 2D-детектору уможливило розділити кільцеві рефлекси від полікристалічного ванадію та точкові від монокристалічних підкладінок і визначити основні структурні характеристики нанорозмірних плівок ванадію.

Зразки розміщувалися в камері Дебая–Шеррера радіусом 286,48 мм, кут між поверхнею зразка та падаючим пучком становив 0,5°. Камеру оснащено детектором у вигляді рентгенівської світлочутливої плівки розмірами 400×200 мм². Структурні дослідження проводили в кутовому інтервалі 2θ від 2° до 78° з кроком у 0,01°. Довжина хвилі синхротронного випромінення складала 1,08 Å, розміри пучка по вертикалі та горизонталі становили 0,01 мм та 3,0 мм відповідно. Загальна похибка мірювання, що склала 0,01 Å, визначалася за допомогою зйомки еталонного зразку у вигляді диску зі спеченого монодисперсного порошку Al₂O₃ з відомими міжплощинними відстанями. Діаметер еталонного диску становив 25,6 мм, а товщина — 2,2 мм.

Дослідження мікроструктури зразків проведено за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії з пришвидшувальною напругою у 100 кВ.

При дослідженнях фазового складу методом електронографії *in situ* зразки піддавалися безперервному нагріву до 600°C у вакуумі у 10⁻³ Па зі швидкістю $\nu_{\text{н}} = 1,2^\circ\text{C}/\text{с}$ безпосередньо в камері електронографа ЕМР-100.

Пошарову хемічну аналізу проведено методом вторинно-йонної

мас-спектрометрії (ВІМС), доцільність використання якого для дослідження тонких плівок обґрунтовано в [21, 22]. У якості первинного пучка використовувалися йони Аргону з енергією у 5 кеВ, струм розряду йонної гармати становив 0,4 мА, струм первинного пучка на зразку — 15 мкА (розрахункова густина струму — 2,5 мкА/мм²). Розгортка мас-спектру й обробка результатів проводилися за допомогою комп'ютерної програми Spectrum Recorder. Для поліпшення пошарової роздільної здатності використовувалися «маски» з танталової фолії товщиною у 0,1 мм з діаметром отвору < 1 мм. Фокусування йонного пучка здійснювалося за допомогою лазерно-оптичного модуля.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Результати структурно-фазової аналізи плівок V товщиною 25 нм у вихідному стані (рис. 1), одержані методом GIWAXS з використанням синхротронного випромінювання, свідчать про те, що плівки з

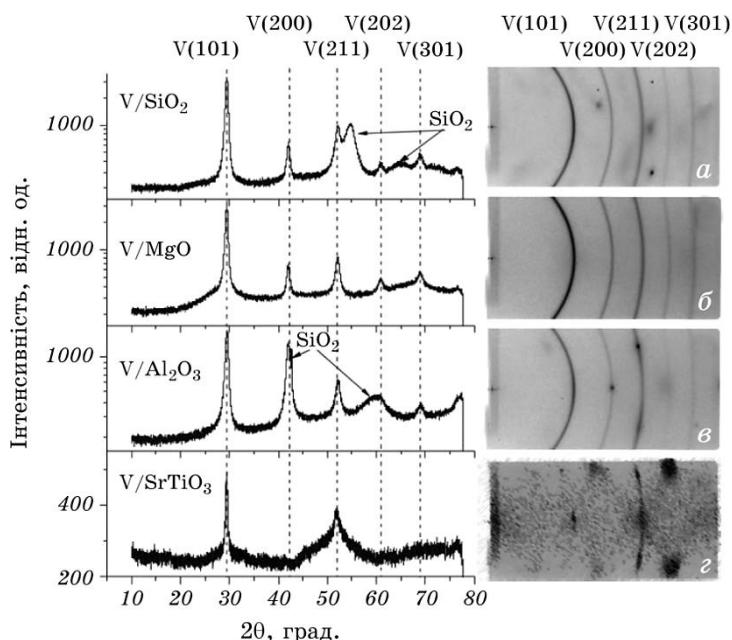


Рис. 1. Дифрактограми та 2D-зображення, одержані за допомогою синхротронного випромінювання, для плівок V на підкладках SiO₂(001) (а), MgO(100) (б), Al₂O₃(0001) (в), SrTiO₃(100) (г).

Fig. 1. XRD patterns and 2D images obtained with the use of synchrotron radiation for V films on SiO₂(001) (a), MgO(100) (б), Al₂O₃(0001) (в), SrTiO₃(100) (г).

ОЦК-ґратницею знаходяться в полікристалічному стані, оксидні фази ванадію відсутні. На відміну від плівок ванадію на підкладках SiO₂(001), MgO(100), Al₂O₃(0001), плівка, що осаджувалась на SrTiO₃(100) (рис. 1, з), має яскраво виражену переважну орієнтацію зерен [110] — рефлекси (200), (202) та (301) відсутні. Наближення структури ванадію саме на підкладці SrTiO₃(100) до більш орієнтованої зрозуміло з огляду на те, що періоди кристалічних ґратниць V і SrTiO₃(100) мають найменший ступінь (22,5%) невідповідності (табл. 2).

Параметер невідповідності сполучених кристалічних ґратниць f визначався через модулі базисних векторів кубічних елементарних комірок плівки і підкладки, a_{ep} і a_s , як $f = (a_{ep} - a_s)/a_s$ [23].

Параметер ОЦК-ґратниць V на підкладках Al₂O₃ та SiO із іншим типом кристалічної ґратниці (ГЦК) не відповідає значенню,

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри кристалічних ґратниць ванадію, його оксидів та матеріалу підкладки, а також ступінь їх невідповідності.

TABLE 2. Parameters of the crystal lattices of vanadium, its oxides, and the substrate material and the degree of their misfit.

Підкладка	Ступінь невідповідності ґратниць, %					
	SiO ₂		MgO	Al ₂ O ₃		SrTiO ₃
Параметри ґратниці, Å	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
	4,914	5,405	4,216	4,758	12,992	3,905
V (<i>a</i> = 3,024)	38,5	–	28,3	36,5	–	22,5
VO (<i>a</i> = 4,063)	17,3	–	3,6	14,6	–	3,9
VO ₂ (<i>a</i> = 4,89, <i>c</i> = 2,93)	0,49	45,8	13,8	2,7	77,5	20,2
V ₂ O ₃ (<i>a</i> = 4,952, <i>c</i> = 14,002)	0,77	61,4	14,9	3,9	7,2	21,2
V ₂ O ₅ (<i>a</i> = 11,519, <i>c</i> = 4,373)	57,4	19,1	63,4	58,7	66,3	66,1

ТАБЛИЦЯ 3. Параметер кристалічної ґратниці ванадію на різних підкладках.

TABLE 3. Parameter of crystal lattice of vanadium on different substrates.

Підкладка	<i>a</i> , Å масивного V	<i>a</i> , Å плівки V, дана робота	<i>a</i> , Å плівки V, літературні дані
Al ₂ O ₃ (0001)		3,014	3,022 [25]
SiO ₂ (001)	3,024 [24]	3,017	–
MgO(100)		3,022	3,03 [25]
SrTiO ₃ (100)		3,024	–

характерному для масивного стану, що дорівнює $3,024 \text{ \AA}$ (табл. 3). Плівки V, осаджені на підкладинки MgO і SrTiO₃ (ОЦК), мають період ґратниці, який фактично відповідає масивному стану (табл. 3).

Величину областей когерентного розсіювання (ОКР) для плівок V після осадження на різні підкладинки розраховано за значенням напівширини рефлексу (111) Шерреровою метою [26]. Розрахунки показали, що розмір ОКР знаходиться в діапазоні 9–11 нм і найбільше значення спостерігається для плівки на підкладинці SrTiO₃(100).

Хімічний склад вакуумних конденсатів ванадію на різних підкладинках досліджено за допомогою методи ВЙМС. Аналізувався розподіл інтенсивності вторинних йонів $^{51}\text{V}^+$, $^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^+$, а також комплексного йону $^{67}\text{VO}^+$.

На рисунку 2 представлено результати ВЙМС, де по осі абсцис відкладено час йонного розпорошення шару V до підкладинки у хвилинах, що є пропорційним його товщині, а по осі ординат — інтенсивність струму вторинних йонів $^{51}\text{V}^+$ і комплексного йону $^{67}\text{VO}^+$.

Оскільки розподіл $^{16}\text{O}^+$ практично аналогічний розподілу $^{67}\text{VO}^+$, він не наведений на рис. 2. Значної кількості Карбону у плівках не виявлено; тому розподіл $^{12}\text{C}^+$ також не представляє інтерес.

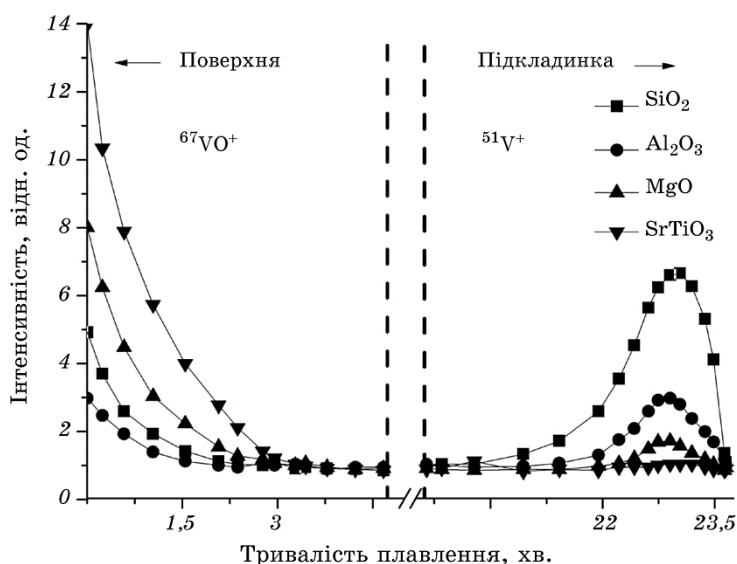


Рис. 2. Залежність інтенсивності струму вторинних йонів $^{51}\text{V}^+$ та $^{67}\text{VO}^+$ від часу йонного шавлення плівок ванадію на підкладинках: SiO₂(001), MgO(100), Al₂O₃(0001) і SrTiO₃(100).

Fig. 2. Dependence of current intensity of the secondary ions $^{51}\text{V}^+$ and $^{67}\text{VO}^+$ on the etching time of vanadium films on SiO₂(001), MgO(100), Al₂O₃(0001), and SrTiO₃(100) substrates.

Для наочности на лівій частині рис. 2 представлено розподіл $^{67}\text{VO}^+$ у приповерхневій області, що характеризує ступінь окиснення ванадію через взаємодію з оточувальним середовищем. У правій частині рис. 2 представлено розподіл вторинних йонів $^{51}\text{V}^+$, за яким можна проаналізувати особливості формування перехідного шару на межі поділу підкладинка/плівка в процесі осадження шару V.

Відомо, що особливістю методи ВЙМС є висока чутливість до хемічного зв'язку [22]. Саме тому при утворенні оксидної фази певного елемента, інтенсивність його вторинно-йонної емісії (ВЙЕ) стрімко збільшується. Однак у нашому випадку напорошення плівок здійснювалося у високому вакуумі; тому пояснити збільшення інтенсивності $^{51}\text{V}^+$ біля підкладинки за рахунок оксидоутворення неможливо. Іншим чинником збільшення інтенсивності ВЙЕ є зміна енергії міжатомового зв'язку [27]. Згідно з [28], інтенсивність струму вторинних йонів перехідних металів у аморфних стопах виявилася значно більшою, ніж в полікристалічних. Величина коефіцієнту підсилення ВЙЕ залежить як від складу стопу, так і від природи компоненту. Аналогічні дані наводяться в [39, 30].

Можна зробити припущення, що у випадку різного типу кристалічних ґратниць V і підкладинки ($\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$), ступінь невідповідності цих ґратниць настільки значний, що в процесі осадження на межі поділу підкладинка/плівка формується перехідний аморфний прошарок. Як наслідок, відбувається збільшення інтенсивності ВЙЕ пропорційно ступеню невідповідності цих ґратниць (табл. 2). Формування такого аморфного прошарку є можливим у зв'язку з тим, що час осадження ванадію складав 36 хв. і, таким чином, швидкість осадження була досить малою — 0,01 нм/с. За таких умов не можна виключати прогрів перехідної області підкладинка/плівка. Тому різницю ТКЛР плівки та підкладинки також слід приймати до уваги. Ця різниця (табл. 1) є найменшою для $\text{SrTiO}_3(100)$ та $\text{MgO}(100)$, а найбільшою — для $\text{SiO}_2(001)$ та $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$.

Спостерігається наступна закономірність: інтенсивність струму вторинних йонів $^{51}\text{V}^+$ (рис. 2) в області біля підкладинки збільшується в ряду $\text{SrTiO}_3(100)$ – $\text{MgO}(100)$ – $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ – $\text{SiO}_2(001)$.

Якщо проаналізувати дані ВЙМС щодо розподілу комплексного йону $^{67}\text{VO}^+$ у приповерхневій області, то спостерігається зовсім інша закономірність — найбільший ступінь окиснення характерний для плівок на підкладинках $\text{SrTiO}_3(100)$ та $\text{MgO}(100)$ і найменший для двох інших підкладинок — $\text{SiO}_2(001)$ та $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Взагалі інтенсивне окиснення поверхні притаманне ванадію через його дуже сильні абсорбувальні властивості [31].

У випадку, коли плівка і підкладинка мають однаковий тип кристалічної ґратниці з близькими параметрами, в нашому випадку — це SrTiO_3 , реалізуються умови формування, як впливає з резуль-

татів структурної аналізи (рис. 1), текстурованої плівки. Звертає на себе увагу висока дефектність такої плівки, що набута в результаті довготривалого осадження (36 хв.) на підкладку. Одразу два цих чинники чинять ключовий вплив на ступінь окиснення плівки ванадію. По-перше, точкові дефекти грають роль додаткових центрів абсорбції, що приводить до збільшення окиснювальної здатності поверхні плівки ванадію. По-друге, переорієнтація зерен ванадію в напрямку [110], що перпендикулярний до поверхні плівки, сприяє формуванню повздовжніх каналів з меж зерен та потрійних стиків меж зерен [32], які, в свою чергу, стають домінуючими шляхами пришвидшеної дифузії Оксигену в об'єм плівки.

Відомо, що коли реалізуються умови гетероепітаксіяльного росту плівки, це супроводжується утворенням дислокацій невідповідності (ДН) на міжфазній межі з підкладкою [33]. Якщо товщина плівки більша за критичну (згідно з Метьюзовим моделлю $h_c \sim 1/f$), можуть формуватися не тільки дислокації невідповідності, які компенсують розбіжність параметрів ґратниць, а й дислокації, які проростають крізь товщу плівки та виходять на поверхню. Такі «пророслі» дислокації мають сприяти окисненню текстурованих плівок у більшій мірі, ніж плівок, які формуються на аморфному матеріалі, який, як відомо, взагалі не містить дислокацій. Однак, оскільки у нашому випадку розмір зерен приблизно дорівнює 10 нм (рис. 3), навряд чи дислокаційний чинник слід брати до уваги.

Застосування відпалу плівок ванадію у низькому вакуумі 10^{-3} Па із одночасним вимірюванням електроопору уможливило детально дослідити початкові стадії оксидування. Зазвичай зміна електроопору в процесі нагріву є результатом двох конкуруювальних про-

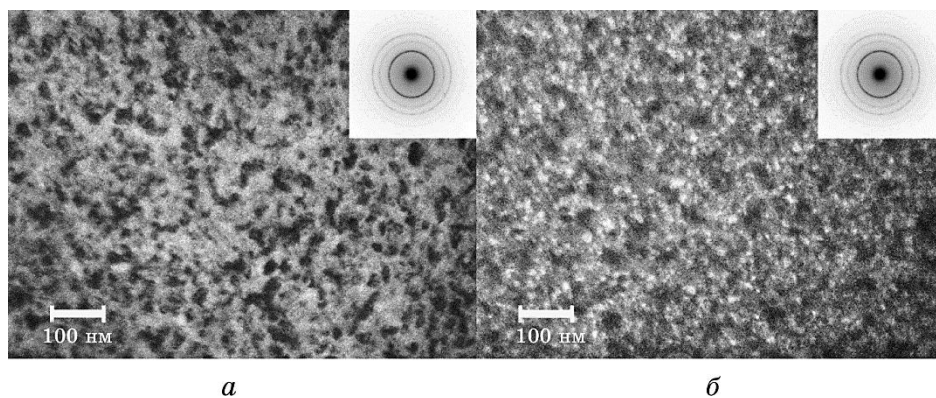


Рис. 3. Мікроструктура плівки V у вихідному стані (а) та після відпалу до 600°C (б), а також відповідні електронограми.

Fig. 3. The microstructure of thin V films in the initial state (a) and after annealing up to 600°C (b), as well the corresponding electron diffraction patterns.

цесів, а саме рекристалізації та хемічної абсорбції [34]. У нашому випадку рекристалізація не має місця. Мікроструктура плівки ванадію, відокремленої від підкладинки NaCl (рис. 3), практично не змінюється після відпалу до 600°C .

Розмір зерна у 10 нм за даними електронної мікроскопії добре узгоджується з розміром ОКР, визначеним з використанням синхротронного випромінювання. Тому можна вважати, що збільшення електроопору в процесі нагріву обумовлене поглинанням Оксигену із залишкової атмосфери вакуумної камери (рис. 4, а).

Виявилось, що швидкість окиснення нанокристалічних плівок ванадію на підкладинках $\text{MgO}(100)$, $\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ практично однакова, а текстурованої плівки на підкладинці $\text{SrTiO}_3(100)$ значно більша. Кут нахилу прямолінійної залежності відносного електроопору від температури до осі x на початкових стадіях окиснення в області температур $150\text{--}350^\circ\text{C}$ значно більший для плівки $\text{V}/\text{SrTiO}_3(100)$, ніж для інших зразків. Літературні дані (рис. 4, б) щодо значень питомого електроопору плівок VO_x із різною структурою (епітаксійною, нанокристалічною, аморфною) добре узгоджуються із одержаними нами результатами.

Після порогового значення температури відпалу у 350°C спостерігається деяке зменшення кута нахилу досліджуваної залежності для нанокристалічних плівок і різке падіння електроопору для плівки $\text{V}/\text{SrTiO}_3(100)$ до деякого значення, яке надалі залишається практично постійним. В процесі охолодження зразків від 600°C до кімнатної температури спостерігаються значні відмінності: електроопір нанокристалічних плівок ванадію на підкладинках $\text{MgO}(100)$, $\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ залишається незмінним, в той час як електроопір плівки $\text{V}/\text{SrTiO}_3(100)$ зменшується. Можна припустити, що в першому випадку утворюється твердий розчин заміщення атомів Оксигену у ґратниці ванадію, а в другому — монооксид VO , електроопір якого є постійним у широкому інтервалі температур [35, 36].

Таким чином за змінами електроопору в процесі відпалу можна зробити висновок, що процеси окиснення у плівках ванадію на різних підкладинках мають відмінний характер. Цей ефект потребує окремого обговорення.

Відомо, що в тонких шарах перехідних металів, зокрема V , можливим є виникнення деяких аномальних фаз, хемічний склад яких і механізм стабілізації досі остаточно не відомі [40]. До числа цих фаз відносять метастабільні аморфні фази, що утворюються внаслідок низької дифузійної рухливості атомів конденсованої речовини на підкладинці; високотемпературні модифікації в масивних зразках, які стабілізуються в тонких плівках при відносно низьких температурах; домішкові фази, утворені при взаємодії молекулярного пучка з атомами залишкової атмосфери тощо.

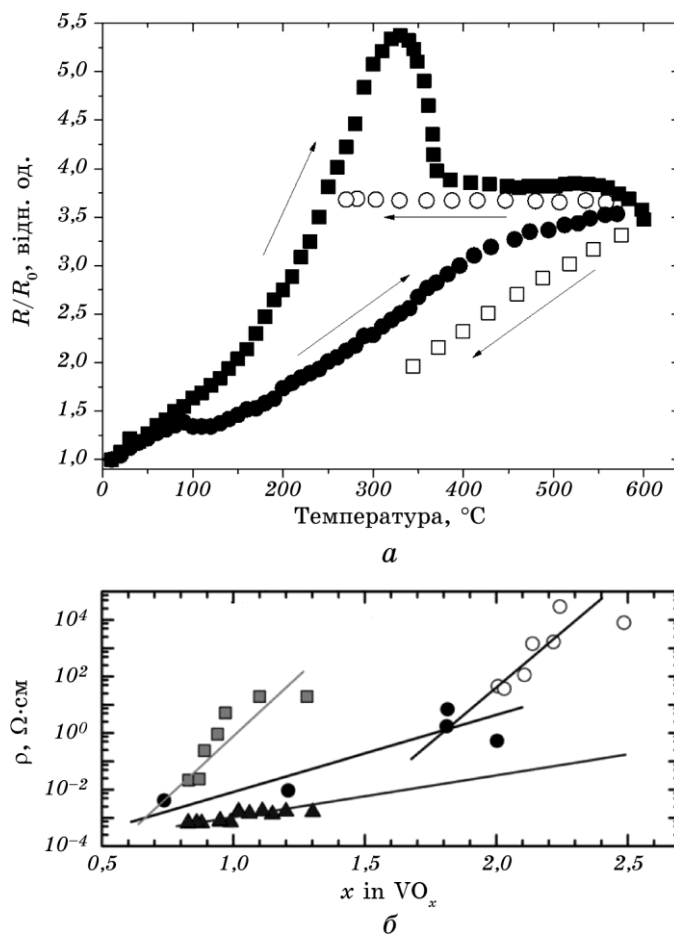


Рис. 4. Зміна відносного електричного опору із температурою: нанокристалічні плівки V на підкладках SiO_2 , MgO , Al_2O_3 (● — нагрів, ○ — охолодження) і текстурована плівка V на підкладці SrTiO_3 (■ — нагрів, □ — охолодження) (а); літературні дані щодо питомого електроопору плівок оксидів VO_x із різною структурою: ■ — епітаксійною [37], ● — нанокристалічною [38] і ○ — аморфною [38], ▲ — масивний стан [39] (б).

Fig. 4. Change of the electrical resistivity with temperature: nanocrystalline V films on SiO_2 , MgO , Al_2O_3 substrates (●—heating, ○—cooling) and a textured V film on a SrTiO_3 substrate (■—heating, □—cooling) (a); the published data concerning the electrical resistivity of VO_x oxide films with different structures: ■—epitaxial [37], ●—nanocrystalline [38], and ○—amorphous [38], ▲—bulk state [39] (b).

В роботі [41] зазначається, що при одержанні та відпалі плівок у технологічному вакуумі можуть відбуватися настільки істотні викривлення кристалічної ґратниці за рахунок взаємодії атомів оса-

джуваного металу із залишковими газами, що ґратницю неможливо трактувати як ГЦК або ОЦК через зсув ліній на електронограмах, який не підкоряється відомій схемі Паттерсона. Оскільки електроопір є структурно-чутливою характеристикою, при формуванні аномальних фаз і викривленнях ґратниці при підвищених температурах можуть проявлятися незвичні електрофізичні ефекти.

Для того, щоб з'ясувати, які фазові перетворення відбуваються при відпалі плівок ванадію, використано електронографію «на просвіт». Для цього плівка V осаджувалась на підкладку NaCl за кімнатної температури, відокремлювалась від неї і далі досліджувалась *in situ* в процесі нагріву за тих самих вакуумних умов і з тією самою швидкістю ($3,4^\circ\text{C}/\text{c}$), що і при вимірюванні електроопору. Вдалося зафіксувати, що при досягненні порогового значення температури у 350°C (рис. 5) починається фазове перетворення, яке проявляється у розщепленні рефлексу (110) та незначному зміщенні рефлексу (200). На електронограмі виникає нетиповий рефлекс перед кільцем (111) з міжплощинною відстанню $2,2 \text{ \AA}$. За температури у 600°C формується монооксид ванадію, який фіксується і піс-

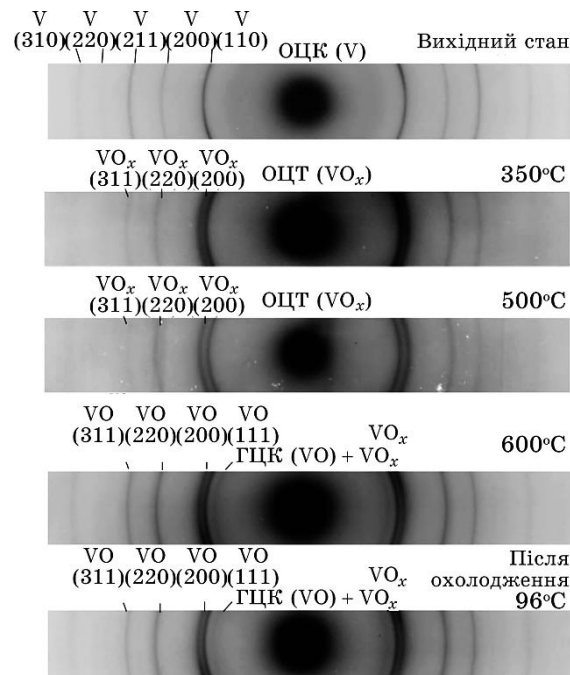


Рис. 5. Фазові перетворення під час відпалу до 600°C у плівці V, відокремленій від підкладки.

Fig. 5. Phase transformations during annealing up to 600°C in the V film separated from the substrate.

ля охолодження зразка до кімнатної температури.

Більш детальна аналіза із застосуванням синхротронного випромінювання уможливила з'ясувати, що, починаючи з температури у 350°C , відбувається викривлення кристалічної ґратниці V з ОЦК в ОЦТ, і надалі — в моноклінну. Формуються триплети (011) + (101) + (110), (002) + (020) + (200) і (112) + (121) + (211), що свідчить про невідповідність періодів кристалічної ґратниці ванадію і формування нової фази зі значеннями періодів: a — $3,00 \text{ \AA}$, b — $3,13 \text{ \AA}$ і c — $3,28 \text{ \AA}$. При цьому, відповідно до проведених розрахунків за методикою [42], Оксиген займає позиції заміщення в ґратниці ванадію. Про це свідчить співвідношення інтенсивностей в парах дифракційних рефлексів: (011)–(110) і (022)–(220), яке не відповідає теоретичному. Докладно ці результати представлено в [43].

Таким чином, за порогового значення температури формується твердий розчин заміщення Оксигену у кристалічній ґратниці ванадію з моноклінною ґратницею. У нанокристалічних плівках ванадію на підкладках $\text{MgO}(100)$, $\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ цей твердий розчин є невпорядкованим і поступово зі збільшенням температури та концентрації Оксигену трансформується у монооксид VO.

Про те, що в нестехіометричних оксидах ванадію і в β -фазі (твердому розчині) атоми Оксигену та структурні вакансії утворюють розчин заміщення, згадується в [44].

При цьому наявність високої концентрації дефектів є передумовою можливого атомово-вакансійного впорядкування. Вважається, що впорядкування твердого розчину Оксигену у ванадії, тобто β -фази, за складом близької до V_2O ($\text{VO}_{0,5}$) є цілком можливим. Автори [45] також показали, що дефектність кристалічної ґратниці є ключовим чинником, який визначає стехіометрію субоксидів V_xO_y і впливає на температурний коефіцієнт опору.

Зважаючи на вищезгадане, можна припустити, що підвищена дефектність плівки V, осадженої на підкладку SrTiO_3 , стає передумовою процесу впорядкування твердого розчину заміщення з моноклінною ґратницею при відпалі до 350°C , що і впливає на електрофізичні властивості плівки, різко знижуючи електроопір. Підтвердження того факту, що процеси впорядкування в оксидах металів супроводжуються аномаліями кінетичних властивостей, наведено в роботах [46, 47], де показано, що заміна атому металу атомами Оксигену супроводжується перерозподілом d -електронів по орбіталах.

4. ВИСНОВКИ

Структура тонких плівок $\text{V}(25 \text{ нм})/\text{SiO}_2(001)$, $\text{V}(25 \text{ нм})/\text{MgO}(100)$, $\text{V}(25 \text{ нм})/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{V}(25 \text{ нм})/\text{SrTiO}_3(100)$ у вихідному стані залежить від ступеня невідповідності параметрів кристалічної ґратниці підкладки та ОЦК-ґратниці ванадію. Структура ванадію на

підкладинці $\text{SrTiO}_3(100)$ є більш орієнтованою у зв'язку із найменшим ступенем цієї невідповідності. Розмір зерен усіх зразків знаходиться в діапазоні 9–11 нм і не змінюється при відпалі до температури в 600°C у вакуумі у 10^{-3} Па. Окиснювальна здатність вихідної поверхні є найбільшою для плівок на підкладинках $\text{SrTiO}_3(100)$ та $\text{MgO}(100)$ і найменшою для двох інших підкладинок — $\text{SiO}_2(001)$ та $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Аморфна структура перехідного шару на межі поділу підкладинка/плівка гальмує процеси окиснення. Інтенсивність початкових стадій окиснення при відпалі також залежить від вихідної структури ванадію та наявності аморфного прошарку на межі поділу із підкладинкою і є максимальною для плівки $\text{V}(25 \text{ нм})/\text{SrTiO}_3(100)$ із текстурою у напрямку, перпендикулярному до зовнішньої поверхні. У цьому випадку межі зерен та потрійні стики меж зерен можуть формувати повздовжні канали пришвидшеної дифузії Оксигену. Спостережуване різке падіння електроопору за порогового значення температури у 350°C в плівках $\text{V}/\text{SrTiO}_3(100)$ ймовірно пов'язане з формуванням впорядкованого твердого розчину заміщення атомів Оксигену в ґратниці ванадію та трансформацією його кристалічної ґратниці з ОЦК в ОЦТ, а надалі — в моноклінну за рахунок пришвидшеного окиснення текстурованої плівки.

Експерименти з синхротронним випроміненням були виконані в RIKEN SPring-8 Center, Японія (запрошення № 20160043) в рамках Меморандуму між центром RIKEN SPring-8 та Національним технічним університетом України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» про співпрацю в сфері наукових досліджень за допомогою синхротронних технологій та лазера на вільних електронах від 15 серпня 2016 року, а також за підтримки МОН України (держбюджетна тема 0118U000221).

Автори висловлюють вдячність співробітникам бімлайну BL44B2 К. Ishino та К. Shigeta за допомогу у проведенні експериментальних досліджень.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. C. Lamsal and N. M. Ravindra, *Spectroscopic Techniques for Security, Forensic and Environmental Applications* (Eds. Y. Dwivedi, S. B. Rai, and J. P. Singh) (Kurukshetra: National Institute of Technology: 2014), Ch. 8.
2. K. Takanezawa, K. Tajima, and K. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **93**: 297 (2008).
3. J. Li, B. D. Gauntt, J. Kulik, and E. C. Dickey, *Microscopy and Microanalysis*, **15**: 1004 (2009).
4. C. Ghosh, A. Singh, J. Basu, D. Ramachandran, and E. Mohandas, *Materials Characterization*, **124**: 129 (2017).
5. L. Chunwei, T. Xiubo, L. Tianwei, Q. Jianwei, Y. Jingjing, G. Chunzhi, and Y. Shiqin, *Rare Metal Materials and Engineering*, **42**: 2437 (2013).

6. M. Gutsche, H. Kraus, J. Jochum, B. Kemmather, and G. Gutekunst, *Thin Solid Films*, **248**: 18 (1994).
7. J. R. Chen, C. P. Sung, F. S. Yeh, Y. C. Liu, and C. C. Wang, *J. Vacuum Science and Technology*, **20**: 804 (1982).
8. G. Salomonsen, N. Norman, O. Lønsjø, and T. G. Finstad, *J. Less Common Metals*, **158**: 251 (1990).
9. A. Borodziuk-Kulpa, B. Stolecki, and C. Wesolowska, *Thin Solid Films*, **67**: 21 (1980).
10. S. S. Fouad, M. H. El-Fazary, A. A. El-Shazly, F. Sharaf, and K. M. Nassr, *J. Mater. Sci.*, **21**: 5843 (1991).
11. M. Finazzi, F. Yubero, P. Bencok, F. Chevrier, K. Hricovini, F. Ciccacci, and G. Krill, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **165**: 78 (1997).
12. C. Binns, H. S. Derbyshire, S. C. Bayliss, and C. Norris, *Phys. Rev. B*, **45**: 460 (1992).
13. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park, Ohio: ASM Int.: 1990).
14. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides* (Springer Science and Business Media: 2013).
15. M. Gutsche, H. Kraus, J. Jochum, B. Kemmather, and G. Gutekunst, *Thin Solid Films*, **248**: 18 (1994).
16. <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1114>
17. <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=52>
18. https://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html
19. F. W. Lytle, *J. Appl. Phys.*, **35**: 2212 (1964).
20. <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=54>
21. A. Benninghoven, *Thin Solid Films*, **39**: 3 (1976).
22. A. Benninghoven, *Surf. Sci.*, **53**: 596 (1975).
23. Е. М. Труханов, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **1**: 43 (2010).
24. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, **1**: 85 (1963).
25. M. Gutsche, H. Kraus, J. Jochum, B. Kemmather, and G. Gutekunst, *Thin Solid Films*, **248**: 18 (1994).
26. U. Holzwarth and N. Gibson, *Nature Nanotechnology*, **6**: 534 (2011).
27. S. A. Firstov, N. A. Krapivka, M. A. Vasiliev, S. I. Sidorenko, and S. M. Voloshko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **55**: 458 (2016).
28. S. P. Chenakin, V. T. Cherepin, A. L. Pivovarov, and M. A. Vasilev, *phys. status solidi (a)*, **96**: K21 (1986).
29. V. T. Cherepin, *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, **335**: 124 (1989).
30. H. Düsterhöft and M. Riedel, *Vacuum*, **37**: 157 (1987).
31. J. R. Chen, C. P. Sung, F. S. Yeh, Y. C. Liu, C. C. Wang, *J. Vacuum Science and Technology*, **20**: 804 (1982).
32. P. Stender, Z. Balogh, and G. Schmitz, *Ultramicroscopy*, **111**: 524 (2011).
33. І. А. Овидько, А. Г. Шейнерман, *Фізика твёрдого тела*, **44**: 1243 (2002).
34. A. Borodziuk-Kulpa, B. Stolecki, and C. Wesolowska, *Thin Solid Films*, **67**: 21 (1980).
35. G. L. Steckel and C. J. Altstetter, *Acta Metallurgica*, **24**: 1131 (1976).
36. S. Kachi, T. Takada, and K. Kosuge, *J. Physical Society of Japan*, **18**: 1839 (1963).
37. A. D. Rata, A. R. Chezhan, M. W. Haverkort, H. H. Hsieh, H. J. Lin, C. T. Chen, and T. Hibma, *Phys. Rev. B*, **69**: 075404 (2004).
38. B. D. Gauntt, E. C. Dickey, and M. W. Horn, *J. Materials Research*, **24**: 1590 (2009).
39. M. D. Banus, T. B. Reed, and A. J. Strauss, *Phys. Rev. B*, **5**: 2775 (1972).
40. Т. М. Гричановська, І. Ю. Проценко, *Вісник Сумського державного*

- університету. Серія Фізика, математика, механіка, **10**: 41 (2004).
41. Л. В. Однорец, Н. И. Шумакова, Е. П. Ткач, И. Е. Проценко, *Журнал нано- та електронної фізики*, **1**: 29 (2009).
 42. D. W. Bruce, D. O'Hare, and R. I. Walton, *Structure from Diffraction Methods: Inorganic Materials Series* (John Wiley and Sons: 2014).
 43. A. K. Orlov, I. O. Kruhlov, O. V. Shamis, I. A. Vladymyrskyi, I. E. Kotenko, S. M. Voloshko, S. I. Sidorenko, T. Ebisu, K. Kato, H. Tajiri, O. Sakata, and T. Ishikawa, *Vacuum*, **150**: 186 (2018).
 44. А. И. Гусев, Д. А. Давыдов, *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, **86**: 746 (2007).
 45. J. Li, B. D. Gauntt, J. Kulik, E. C. Dickey, *Microscopy and Microanalysis*, **15**: 1004 (2009).
 46. К. Р. Жданов, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева, А. Н. Лавров, *Фізика твёрдого тела*, **58**: 1522 (2016).
 47. В. Г. Орлов, А. А. Буш, С. А. Иванов, В. В. Журов, *Фізика твёрдого тела*, **39**: 865 (1997).

REFERENCES

1. C. Lamsal and N. M. Ravindra, *Spectroscopic Techniques for Security, Forensic and Environmental Applications* (Eds. Y. Dwivedi, S. B. Rai, and J. P. Singh) (Kurukshetra: National Institute of Technology: 2014), Ch. 8.
2. K. Takanezawa, K. Tajima, and K. Hashimoto, *Applied Physics Letters*, **93**: 297 (2008).
3. J. Li, B. D. Gauntt, J. Kulik, and E. C. Dickey, *Microscopy and Microanalysis*, **15**: 1004 (2009).
4. C. Ghosh, A. Singh, J. Basu, D. Ramachandran, and E. Mohandas, *Materials Characterization*, **124**: 129 (2017).
5. L. Chunwei, T. Xiubo, L. Tianwei, Q. Jianwei, Y. Jingjing, G. Chunzhi, and Y. Shiqin, *Rare Metal Materials and Engineering*, **42**: 2437 (2013).
6. M. Gutsche, H. Kraus, J. Jochum, B. Kemmather, and G. Gutekunst, *Thin Solid Films*, **248**: 18 (1994).
7. J. R. Chen, C. P. Sung, F. S. Yeh, Y. C. Liu, and C. C. Wang, *J. Vacuum Science and Technology*, **20**: 804 (1982).
8. G. Salomonsen, N. Norman, O. Lønsjø, and T. G. Finstad, *J. Less Common Metals*, **158**: 251 (1990).
9. A. Borodziuk-Kulpa, B. Stolecki, and C. Wesolowska, *Thin Solid Films*, **67**: 21 (1980).
10. S. S. Fouad, M. H. El-Fazary, A. A. El-Shazly, F. Sharaf, and K. M. Nassr, *J. Mater. Sci.*, **21**: 5843 (1991).
11. M. Finazzi, F. Yubero, P. Bencok, F. Chevrier, K. Hricovini, F. Ciccacci, and G. Krill, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **165**: 78 (1997).
12. C. Binns, H. S. Derbyshire, S. C. Bayliss, and C. Norris, *Phys. Rev. B*, **45**: 460 (1992).
13. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park, Ohio: ASM Int.: 1990).
14. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides* (Springer Science and Business Media: 2013).
15. M. Gutsche, H. Kraus, J. Jochum, B. Kemmather, and G. Gutekunst, *Thin Solid Films*, **248**: 18 (1994).

16. <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1114>
17. <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=52>
18. https://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html
19. F. W. Lytle, *J. Appl. Phys.*, **35**: 2212 (1964).
20. <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=54>
21. A. Benninghoven, *Thin Solid Films*, **39**: 3 (1976).
22. A. Benninghoven, *Surf. Sci.*, **53**: 596 (1975).
23. E. M. Trukhanov, *Poverkhnost'. Rentgenovskie, Sinkhrotronnye i Neytronnye Issledovaniya*, **1**: 43 (2010) (in Russian).
24. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, **1**: 85 (1963).
25. M. Gutsche, H. Kraus, J. Jochum, B. Kemmather, and G. Gutekunst, *Thin Solid Films*, **248**: 18 (1994).
26. U. Holzwarth and N. Gibson, *Nature Nanotechnology*, **6**: 534 (2011).
27. S. A. Firstov, N. A. Krapivka, M. A. Vasiliev, S. I. Sidorenko, and S. M. Voloshko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **55**: 458 (2016).
28. S. P. Chenakin, V. T. Cherepin, A. L. Pivovarov, and M. A. Vasilev, *phys. status solidi (a)*, **96**: K21 (1986).
29. V. T. Cherepin, *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, **335**: 124 (1989).
30. H. Düsterhöft and M. Riedel, *Vacuum*, **37**: 157 (1987).
31. J. R. Chen, C. P. Sung, F. S. Yeh, Y. C. Liu, C. C. Wang, *J. Vacuum Science and Technology*, **20**: 804 (1982).
32. P. Stender, Z. Balogh, and G. Schmitz, *Ultramicroscopy*, **111**: 524 (2011).
33. I. A. Ovid'ko and A. G. Sheynerman, *Fizika Tverdogo Tela*, **44**: 1243 (2002) (in Russian).
34. A. Borodziuk-Kulpa, B. Stolecki, and C. Wesolowska, *Thin Solid Films*, **67**: 21 (1980).
35. G. L. Steckel and C. J. Altstetter, *Acta Metallurgica*, **24**: 1131 (1976).
36. S. Kachi, T. Takada, and K. Kosuge, *J. Physical Society of Japan*, **18**: 1839 (1963).
37. A. D. Rata, A. R. Chezhan, M. W. Haverkort, H. H. Hsieh, H. J. Lin, C. T. Chen, and T. Hibma, *Phys. Rev. B*, **69**: 075404 (2004).
38. B. D. Gauntt, E. C. Dickey, and M. W. Horn, *J. Materials Research*, **24**: 1590 (2009).
39. M. D. Banus, T. B. Reed, and A. J. Strauss, *Phys. Rev. B*, **5**: 2775 (1972).
40. T. M. Grichanov's'ka and I. Yu. Protsenko, *Visnik Sums'kogo Derzhavnogo Universitetu. Seriya Fizika, Matematika, Mekhanika*, **10**: 41 (2004) (in Ukrainian).
41. L. V. Odnodvoret's, N. I. Shumakova, E. P. Tkach, and I. E. Protsenko, *Zhurnal Nano- ta Elektronnoi Fizyky*, **1**: 29 (2009) (in Russian).
42. D. W. Bruce, D. O'Hare, and R. I. Walton, *Structure from Diffraction Methods: Inorganic Materials Series* (John Wiley and Sons: 2014).
43. A. K. Orlov, I. O. Krut'cov, O. V. Shamis, I. A. Vladymyr'skyi, I. E. Kotenko, S. M. Voloshko, S. I. Sidorenko, T. Ebisu, K. Kato, H. Tajiri, O. Sakata, and T. Ishikawa, *Vacuum*, **150**: 186 (2018).
44. A. I. Gusev and D. A. Davydov, *Pis'ma v Zhurnal Eksperimental'noy i Teoreticheskoy Fiziki*, **86**: 746 (2007) (in Russian).
45. J. Li, B. D. Gauntt, J. Kulik, E. C. Dickey, *Microscopy and Microanalysis*, **15**: 1004 (2009).
46. K. R. Zhdanov, M. Yu. Kameneva, L. P. Kozeeva, and A. N. Lavrov, *Fizika Tverdogo Tela*, **58**: 1522 (2016) (in Russian).
47. V. G. Orlov, A. A. Bush, S. A. Ivanov, and V. V. Zhurov, *Fizika Tverdogo Tela*, **39**: 865 (1997) (in Russian).