

04,08

Сравнительное исследование кристаллической структуры тонких пленок стехиометрических и нестехиометрических оксидов титана

© А.К. Маркелова, Д.А. Калмыков, В.А. Воронковский, В.Ш. Алиев[¶], В.И. Вдовин, А.К. Гутаковский

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, Россия

[¶] E-mail: aliev@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 6 июня 2025 г.

В окончательной редакции 20 июня 2025 г.

Принята к публикации 22 июня 2025 г.

Исследована кристаллическая структура тонких пленок стехиометрического (TiO_2) и нестехиометрического ($\text{TiO}_{2-\delta}$, $\delta = 0.9$) состава, синтезированных методом ионно-лучевого распыления-осаждения и отожженных при температурах 723–973 К в атмосфере аргона. Установлено, что пленки стехиометрического состава кристаллизуются по механизму дендритного роста на начальном этапе. После разрастания дендритов до их взаимодействий друг с другом наблюдается слойный рост с образованием пластинчатых кристаллов. Пленки нестехиометрического состава кристаллизуются по механизму островкового роста. Для дендритного роста определена энергия активации движения фронта кристаллизации, которая составила 2.3 eV. Пленки TiO_2 состояли из пластинчатых кристаллов рутиловой фазы с включениями нанокристаллов анатаза. Пленки $\text{TiO}_{2-\delta}$ были многофазными и состояли из нанокристаллов анатаза, рутила, $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_5$, а также металлического $\alpha\text{-Ti}$.

Ключевые слова: тонкие пленки, оксиды титана, ионно-лучевое распыление-осаждение, кристаллизация, ВРЭМ, СЭМ.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60943.158-25

1. Введение

Тонкие пленки оксидов титана обладают широким спектром электрофизических свойств благодаря их структурному многообразию. Они нашли широкое применение в различных областях науки и техники в качестве, например: функционального слоя для ячеек резистивной памяти [1], теплочувствительного слоя для микроболометрических матриц [2], оптических и бактерицидных покрытий [3,4].

Пленки нестехиометрического состава $\text{TiO}_{2-\delta}$ (δ — параметр отклонения состава оксида от стехиометрического TiO_2) вызывают наибольший интерес в силу того, что параметр δ радикально влияет на оптические [5,6] и электрические свойства пленок [7]. Очевидно, что влияние параметра δ на электрофизические свойства является следствием структурной и морфологической трансформации нестехиометрических пленок при их кристаллизации, например, при отжиге. Структурная трансформация предполагает превращение аморфной фазы в различные кристаллические фазы, а морфологическая — формирование различных по геометрической форме, пространственной ориентации и размерам соединений из кристаллов. Несмотря на то, что тонкие пленки оксидов титана, как стехиометрического, так и нестехиометрического состава, широко используются для различных приложений, в литературе практически отсутствуют работы, посвященные исследованию влия-

ния параметра δ на их кристаллическое и морфологическое строение, а также на механизм кристаллизации.

Контролируемое и воспроизводимое формирование тонких пленок оксида титана заданного состава, кристаллической структуры и морфологии является одной из материаловедческих проблем их применения в микроболометрах. В рамках данной проблемы целью настоящей работы являлось проведение сравнительного структурно-морфологического анализа тонких пленок состава TiO_2 и $\text{TiO}_{2-\delta}$ ($\delta = 0.9$) при их отжиге в атмосфере чистого аргона. Ранее нами было установлено, что составы пленок с величиной $0.11 < \delta \leq 1.0$ обеспечивают наилучшие оптические параметры болометров для ТГц диапазона электромагнитного излучения [5]. Поэтому для сравнения структурных и морфологических различий были выбраны нестехиометрические пленки с величиной $\delta = 0.9$.

2. Синтез пленок

Для синтеза пленок нестехиометрических оксидов титана $\text{TiO}_{2-\delta}$ ($\delta = 0.9$) был использован метод ионно-лучевого распыления-осаждения (IBSD — Ion Beam Sputtering Deposition) [8]. Остаточное давление в вакуумной камере перед нанесением пленок составляло 10^{-4} Па. Для распыления была использована металлическая мишень титана (содержание Ti > 99.92%, марка ВТ1-00, ГОСТ 19807-91). Мишень распылялась

ионами Ag^+ с энергией 1200 eV. Плотность ионного тока на поверхности распыляемой мишени была постоянной и составляла 1.0 mA/cm^2 . Для получения оксидов в камеру подавался кислород особой чистоты (содержание $\text{O}_2 > 99.999\%$, ТУ 6-21-12-94, ОАО „СибТехГаз“). Различные величины параметра δ задавались путем изменения концентрации кислорода в вакуумной камере. Парциальное давление кислорода в зоне осаждения пленки варьировалось в диапазоне от $0.6 \cdot 10^{-3}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ Па с точностью ($\pm 10\%$).

В качестве подложек использовались пластины Si(100) КЭФ-4.5, покрытые слоем термического SiO_2 (толщина 100 nm). Температура подложек в процессе осаждения пленок не превышала 350 К. Толщина пленок контролировалась кварцевыми микровесами (Maxtek, Inc.). Скорость осаждения по кварцевому датчику составляла около 0.08 nm/s. Типичная толщина пленок по данным эллипсометрии была около 50 nm.

Осажденные пленки отжигались при разных температурах от 673 до 973 К в атмосфере аргона. Экспериментально было установлено, что чистота аргона при отжиге пленок существенно влияет на их морфологию. Поэтому в экспериментах использовался аргон особой чистоты (содержание кислородосодержащих примесей $< 0.001\%$, ТУ 20.11.11-001-06069174-2017, ООО „ПромГаз“). Для отжига использовалась кварцевая печь с оптическим разогревом рабочей камеры.

3. Методы исследования

Структурные исследования были выполнены с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi SU8220 и высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа TITAN 80-300 cubed (FEI) с корректором сферических аберраций объективной линзы и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDX). Цифровая обработка экспериментальных изображений, полученных методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ), проводилась с использованием коммерческого пакета программ GMS-3.50 (GATAN) и включала в себя создание картин быстрого преобразования Фурье (БПФ). Картины БПФ использовались для лучшей визуализации атомного строения отдельных кристаллов в пленках и для установления параметров их кристаллической структуры.

Для получения ВРЭМ-изображений сначала приготавливались свободно висячие мембраны термического SiO_2 с подслоем кремния толщиной 3–8 μm . Мембраны были приготовлены методом локального глубинного анизотропного травления кремниевой подложки Si(100)/ SiO_2 в 20% водном растворе гидроксида тетраметиламмония с визуальным контролем остаточной толщины кремния по цвету мембраны на просвет. Затем на мембраны наносились пленки TiO_2 или $\text{TiO}_{2-\delta}$ для

исследования. Одна часть пленок на мембранах отжигалась, а другая нет. Перед наблюдением пленок методом ВРЭМ, подслоем кремния и частично пленка SiO_2 удалялись в плазмохимическом реакторе с травящим газом SF_6 .

4. Экспериментальные результаты

4.1. Структура и состав исходных не отожженных пленок

Выращенные пленки стехиометрического состава были аморфными, в отличие от пленок нестехиометрического состава, в которых в аморфной фазе наблюдались вкрапления нанокристаллов размером меньше 10 nm. Нанокристаллы имели тетрагональную кристаллическую решетку и соответствовали составу TiO , согласно данным работы [9].

Химический состав пленок был нами ранее определен методом РФЭС [5]. Была установлена зависимость параметра δ от парциального давления кислорода в зоне роста пленки. Эта зависимость позволила нам задавать параметр δ , выращенных $\text{TiO}_{2-\delta}$ пленок, по парциальному давлению кислорода, не прибегая к измерениям РФЭС.

4.2. Структура пленок стехиометрического состава

После отжига аморфных стехиометрических пленок толщиной 50 nm формировались кристаллы различной формы и размера. На рис. 1 приведены примеры кристаллов пластинчатой формы, распределенные по всей толщине пленки. Кроме этого, наблюдались нанокристаллы объемного типа (рис. 2, a). Для того, чтобы убедиться, что нанокристаллы являлись оксидами титана были сняты EDX спектры (рис. 2, b). Было проверено, что пик Si на EDX спектре связан с остаточным слоем SiO_2 мембраны. Согласно ВРЭМ-изображению и анализу картины БПФ в пленке наблюдались фазы анатаза и рутила (рис. 3). Большая часть ВРЭМ-изображения (рис. 3) соответствовала фазе рутила, а включения, на рисунке обведенные белыми овальными линиями, фазе анатаза. Островковая форма включений указывает на трехмерный механизм их зарождения и роста [10].

4.3. Структура пленок нестехиометрического состава

Пленка нестехиометрического оксида после отжига представляла собой плотноупакованную мелкодисперсную поликристаллическую структуру с размерами нанокристаллов около 20 nm (рис. 4).

Нанокристаллы фазы анатаза заполняли основную часть ВРЭМ-изображения (рис. 4, b). Кроме этого наблюдались: фаза рутила, фаза Ti_3O_5 , а также фаза металлического $\alpha\text{-Ti}$ (рис. 5).

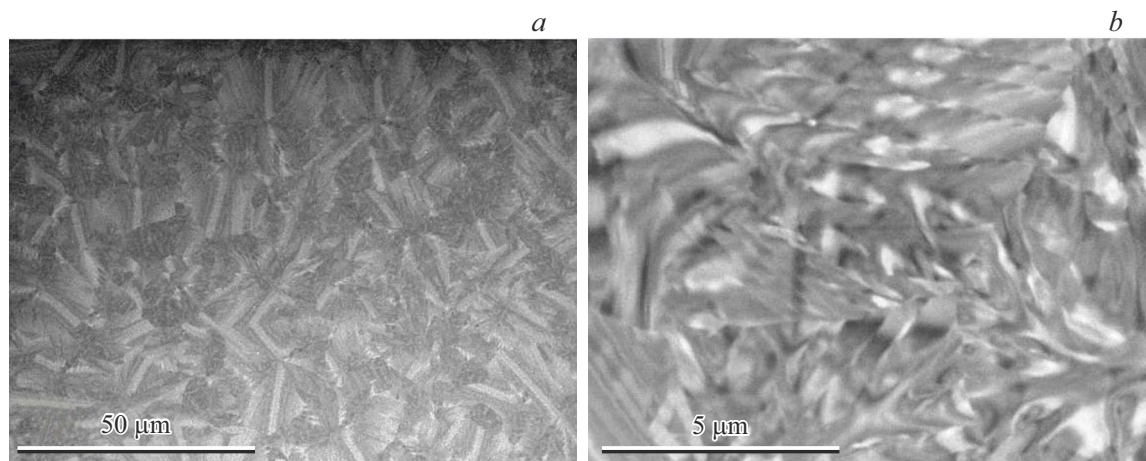


Рис. 1. СЭМ-изображения при разном увеличении кристаллической структуры пленки стехиометрического состава TiO_2 после отжига при температуре 973 К в течение 20 min в атмосфере аргона.

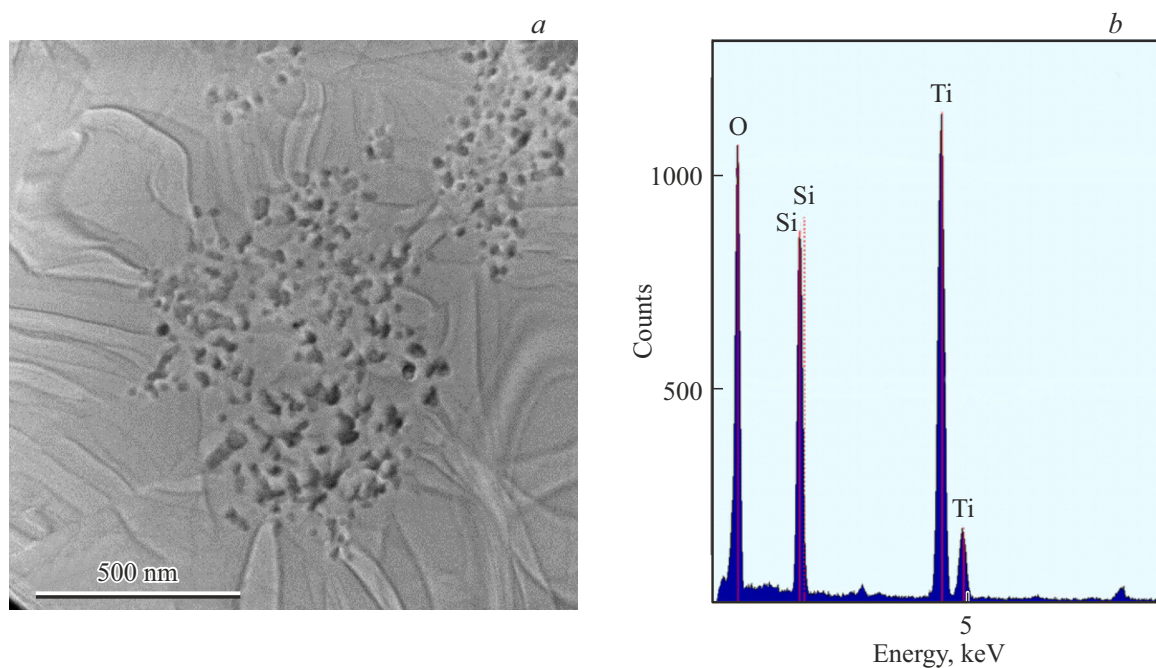


Рис. 2. ВРЭМ-изображение кристаллической структуры пленки стехиометрического состава TiO_2 после отжига при 973 К в течение 20 min в атмосфере аргона (а) и соответствующий EDX-спектр (b).

4.4. Кинетика кристаллизации

При отжиге пленок оксида титана стехиометрического состава наблюдались микрокристаллы пластинчатой формы размерами более $10\ \mu\text{m}$, в отличие от пленок нестехиометрического состава с наноразмерными кристаллами. Столь большие размеры кристаллов в TiO_2 пленках позволили проследить начальную стадию кристаллизации методом СЭМ (рис. 6). Видно, что микрокристаллы были плоскими и по форме округлыми. Морфология микрокристалла указывала на дендритный характер роста в условиях стесненной кристаллизации.

Количество микрокристаллов и их средние размеры зависели от температуры отжига. С уменьшением температуры отжига наблюдалось уменьшение диаметров микрокристаллов и их концентрации (рис. 7).

5. Обсуждение

Согласно данным работы [11] существует несколько механизмов кристаллизации: слоевая, островковая и дендритная. Для стехиометрических оксидов титана на начальном этапе наблюдалась дендритная кристаллизация. После разрастания дендритов до размеров, при

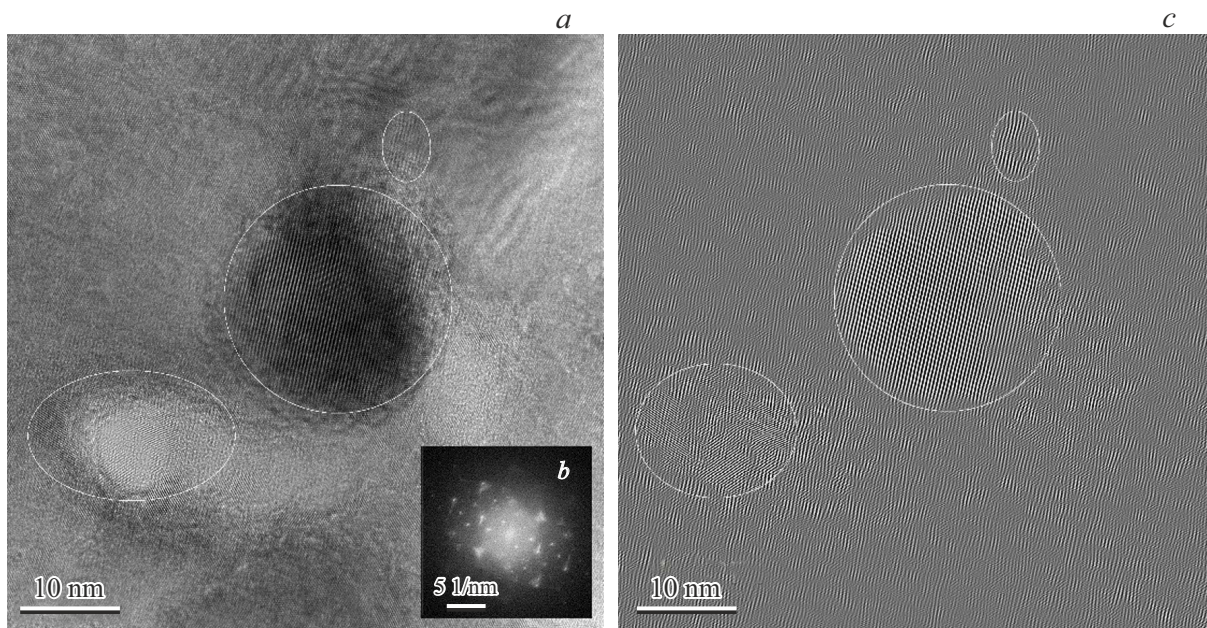


Рис. 3. ВРЭМ-изображение фрагмента отожженной пленки TiO_2 (*a*), соответствующая картина БПФ (*b*) и фильтрованное ВРЭМ-изображение в дифракционных рефлексах анатаза (*c*).

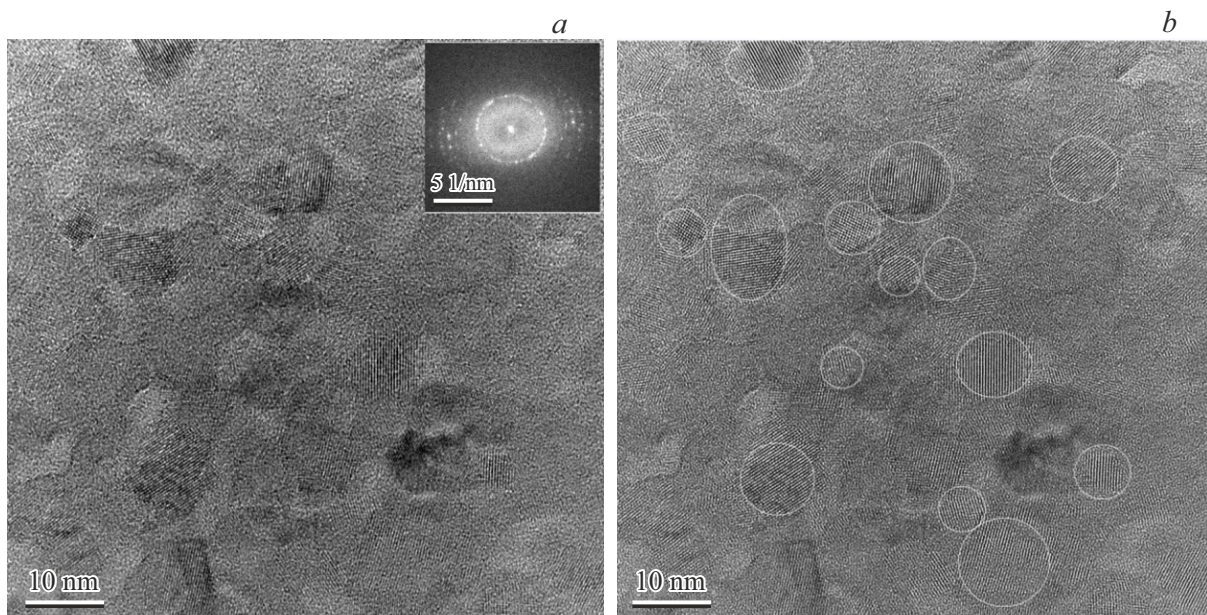


Рис. 4. Экспериментальное ВРЭМ-изображение (*a*) и фильтрованное в рефлексах фазы анатаза изображение (*b*) пленки нестехиометрического состава после отжига. Контуры нанокристаллов фазы анатаза выделены белыми линиями. Во вставке рисунка (*a*) показана картина БПФ.

которых они начинали взаимодействовать друг с другом, наблюдался слойный рост с образованием пластинчатых кристаллов. Для нестехиометрических оксидов механизм кристаллизации носил островковый характер. В первом случае кристаллическая фаза образовывалась в тонком приповерхностном слое. При этом химический состав кристаллической фазы был такой же, как у

аморфной фазы. Скорость движения фронта кристаллизации параллельно поверхности пленки была значительно выше скорости по нормали к поверхности. В результате образовались слои, состоящие из пластинчатых кристаллов, размеры которых в латеральном направлении достигали десятков микрон и хорошо определялись методом СЭМ. Во втором случае формировалась мел-

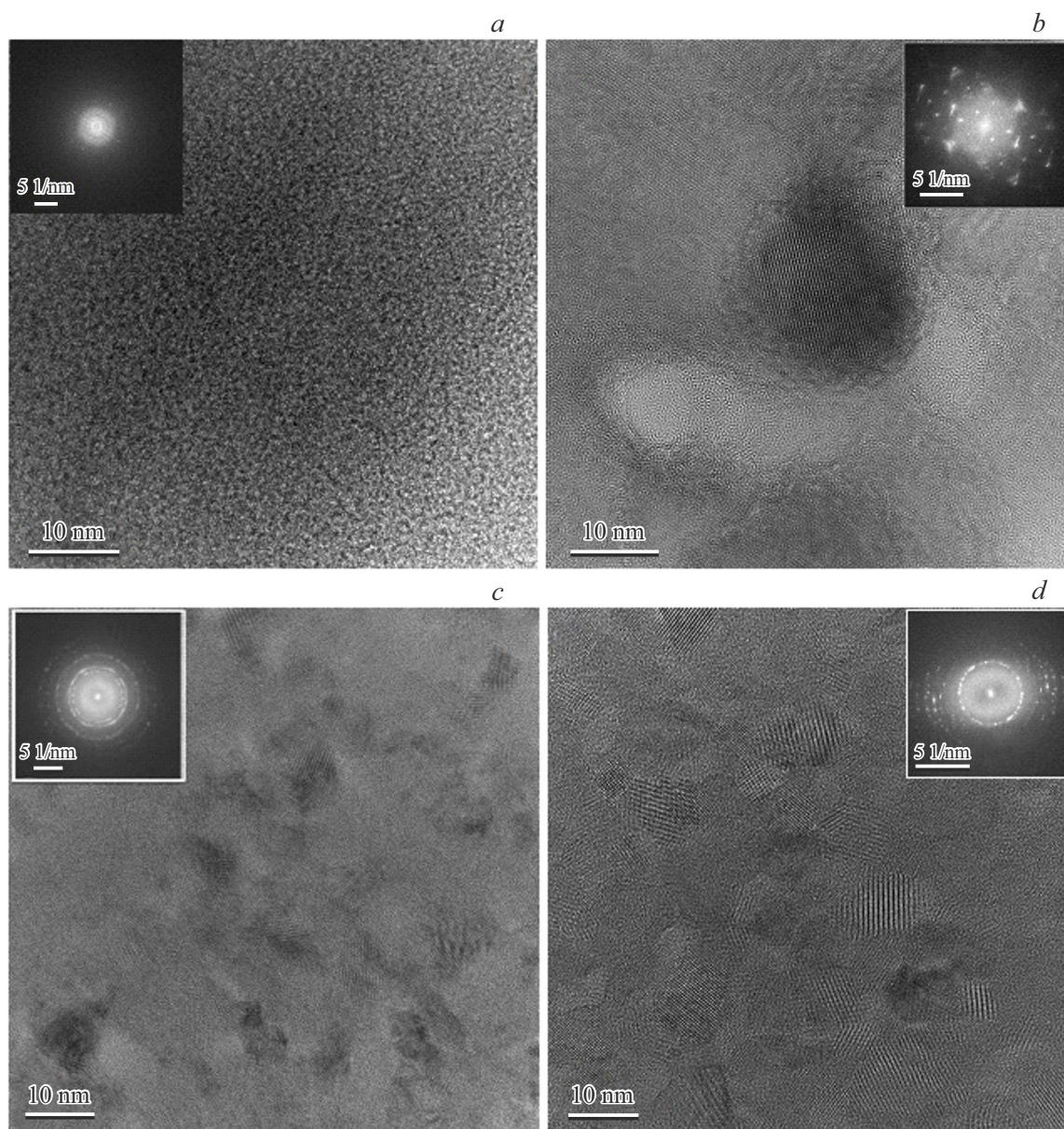


Рис. 5. Сравнение ВРЭМ-изображений пленок стехиометрического TiO_2 (*a, b*) и нестехиометрического $\text{TiO}_{2-\delta}$ ($\delta = 0.9$) (*c, d*) до (*a, c*) и после отжига при температуре 973 К в течение 20 min (*b, d*). Во вставках показаны картины БПФ.

кодисперсная поликристаллическая пленка, состоящая из нанокристаллов различного химического состава и структуры.

При отжиге аморфных пленок TiO_2 после формирования зародыша кристаллической фазы в местах, вероятно, конденсации вакансий кислорода, происходило разрастание этого зародыша до размера сопоставимого с толщиной пленки (50 nm). Одновременно рост нанокристалла происходил в латеральном направлении вдоль поверхности пленки. Важно отметить, что латеральный рост на начальном этапе происходил изотропно во все направления вдоль поверхности, поэтому микрокристаллы были округлой формы в виде дисков (рис. 6).

СЭМ-изображения (рис. 7), снятые при разных температурах, позволили оценить энергию активации для процесса разрастания дисков. Скорость разрастания дисков можно охарактеризовать скоростью фронта кристаллизации (η) вдоль поверхности пленки. Очевидно, $\eta = \partial r / \partial t$, где: r — радиус диска, t — текущее время процесса роста. Радиусы дисков в пленке были различными, что указывало на случайный характер появления зародышей кристаллической фазы в процессе отжига. Отсюда следует, что радиус произвольного i -го диска на момент времени t после начала отжига равен:

$$r_i(t) = \xi(\tau_i)\eta(t - \tau_i), \quad (1)$$

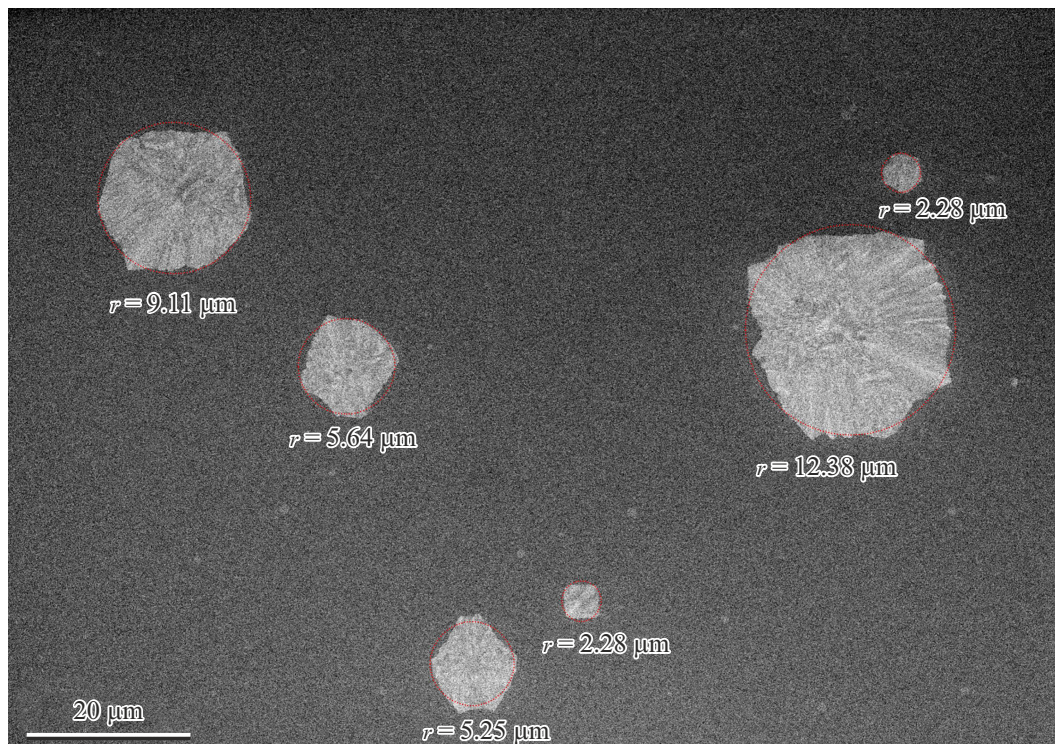


Рис. 6. СЭМ-изображение тонкой пленки TiO_2 после отжига в течение 20 min в атмосфере аргона при температуре 763 К. Изображения микрокристаллов помещены в окружности (красные пунктирные линии) с указанием их радиусов (r).

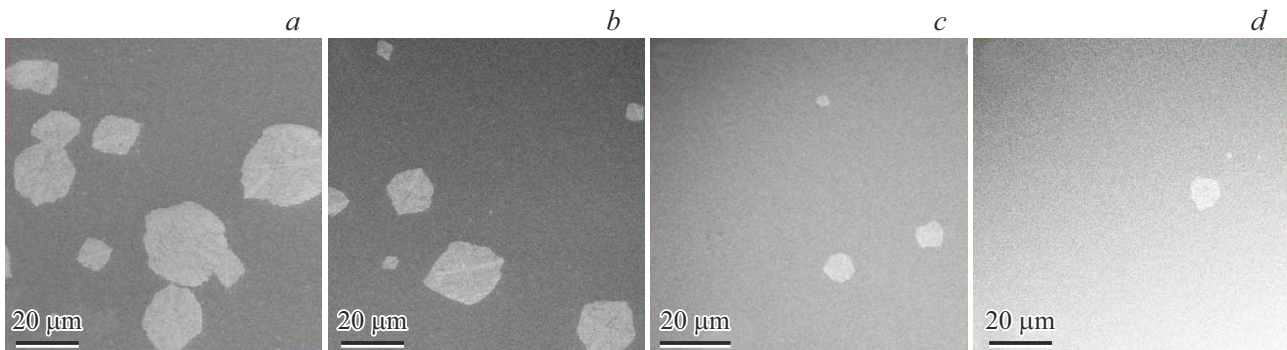


Рис. 7. СЭМ-изображение тонкой пленки TiO_2 после отжига в течение 20 min в атмосфере аргона при разных температурах, К: a — 773, b — 763, c — 743 и d — 723.

где

$$\xi(\tau_i) = \begin{cases} 0, & t < \tau_i \\ 1, & t \geq \tau_i \end{cases},$$

τ_i — момент образования i -го зародыша кристаллической фазы в виде диска.

Представляет интерес суммарная площадь дисков (S) на единицу площади поверхности пленки на начальном этапе кристаллизации, так как данная величина может быть определена экспериментально. Скорость приращения величины S определяется суммарной длиной окруж-

ностей дисков и скоростью фронта кристаллизации:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = 2\pi\eta \sum_{i=1}^n r_i(t), \quad (2)$$

где n — количество дисков на единицу площади пленки в момент времени t .

Интегрирование выражения (2) с учетом (1), дает величину S при кристаллизации пленки в течение времени t_0 :

$$S(t_0) = 2\pi\eta^2 \int_0^{t_0} \left[\sum_{i=1}^n \xi(\tau_i)(t - \tau_i) \right] dt. \quad (3)$$

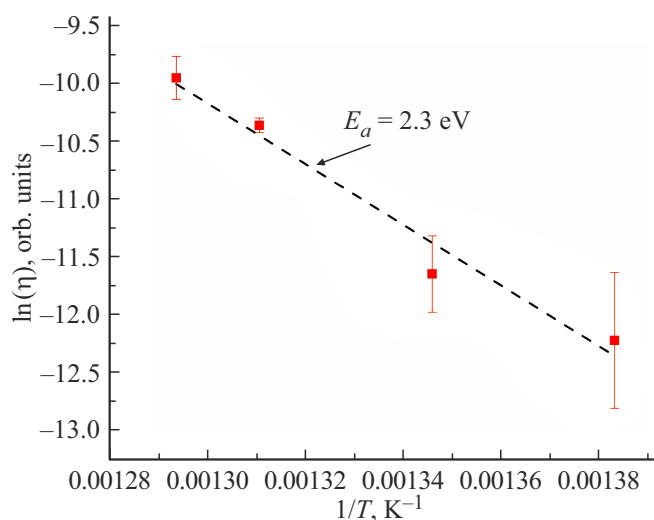


Рис. 8. Зависимость скорости фронта кристаллизации η от температуры отжига T . E_a — энергия активации движения фронта кристаллизации.

Величина $S(t_0)$ является функцией случайных величин τ_i и n . Средняя величина $S(t_0)$ была определена экспериментально из СЭМ-изображений пленки. Для этого величина $S(t_0)$ была измерена для пяти случайных участков СЭМ-изображений пленки и усреднена. Затем средние величины $S(t_0)$ были определены для различных температур отжига (рис. 7).

Интеграл в выражении (3) слабо зависит от температуры в диапазоне $T = 723\text{--}773\text{ K}$, если предполагать, что средняя величина n ограничена концентрацией вакансий кислорода в аморфной пленке TiO_2 и определяется только временем отжига t_0 . Эти величины, концентрация вакансий кислорода и время отжига, были одинаковыми для всех пленок. Поэтому температурная зависимость средней величины $S(t_0)$ определялась температурной зависимостью величины η^2 . Таким образом, скорость движения фронта кристаллизации η была пропорциональна:

$$\eta \propto \sqrt{S(t_0)}.$$

Температурная зависимость величины η , построенная в координатах Аррениуса, показана на рис. 8. Видно, что экспериментальные точки легли на одну прямую, а значение энергии активации движения фронта кристаллизации составила около 2.3 eV.

Описание кристаллизации в тонком слое осложнено наличием двух гетерограниц и присутствием механических напряжений, создаваемых подложкой при ее разогреве и охлаждении в процессе отжига. Поэтому предлагаемое описание роста плоских дисков не претендует на описание кинетики образования кристаллических фаз из аморфной матрицы, как это сделано, например, в книге [12]. В работе экспериментально определена энергия активации лимитирующей стадии процесса роста кристаллов в виде дисков путем оценки

величины площади дисков в тонком слое по их СЭМ-изображениям. Какому процессу на атомном уровне отвечает найденная величина энергии активации, является открытым вопросом.

Для нестехиометрических оксидов титана при отжиге наблюдалась островковая кристаллизация. Пленки после отжига являлись мелкодисперсными и поликристаллическими. Представляет интерес сравнение структурно-морфологических изменений пленок стехиометрического и нестехиометрического составов до и после отжига (рис. 5). Вид картин БПФ зависит от кристалличности пленок, взаимной ориентации кристаллов и размеров кристаллов. Аморфность исходных пленок стехиометрического состава подтвердилась картиной БПФ, представленной на рис. 5, а. Крупные пластинчатые микрокристаллы в отожженных пленках стехиометрического состава, в отличие от нестехиометрического состава, дали точечную картину БПФ (рис. 5, б). В не отожженных пленках нестехиометрического состава группа случайно разориентированных нанокристаллов сформировала картину БПФ в виде окружностей (рис. 5, с). Это указывает на то, что, до отжига в процессе осаждения пленки, нанокристаллы зародились независимо друг от друга и размеры их были существенно меньше толщины пленки. Очевидно, что при отжиге нанокристаллы разрослись и начали взаимодействовать друг с другом. Кроме этого, их рост был ограничен толщиной пленки, что привело к появлению выделенного направления роста, т. е. образованию текстуры. В результате картина БПФ из набора окружностей трансформировалась в набор дуг (рис. 5, д).

Радикальное отличие морфологии кристаллических фаз стехиометрических и нестехиометрических пленок оксида титана, по нашему мнению, связано в первую очередь с концентрацией центров кристаллизации, образующихся при отжиге аморфных пленок. Центрами кристаллизации являлись объемные дефекты, образованные из скоплений вакансий кислорода. Известно, что концентрация вакансий кислорода непосредственно связана с химическим составом пленок и может достигать нескольких десятков атомных процентов [13]. С другой стороны, как было показано в работе [13], объединение вакансий кислорода в бивакансии в оксидах титана энергетически выгодно. Бивакансии, в отличие от вакансий, обладают высокой подвижностью в твердом теле, что способствует активному участию их в структурно-морфологической трансформации пленки [14]. Полученные нами результаты подтвердили решающую роль вакансий кислорода в формировании структуры и морфологии тонких пленок оксидов титана. Действительно, так как в нестехиометрическом оксиде $\text{TiO}_{2-\delta}$ ($\delta = 0.9$) плотность вакансий была значительно больше, чем в стехиометрическом оксиде TiO_2 , то, соответственно, и центров кристаллизации было также значительно больше. При отжиге пленок $\text{TiO}_{2-\delta}$ нанокристаллы ограничивали рост друг друга. Вследствие этого в пленках нестехиометрических оксидов при отжиге образовались нанодисперсные кристаллические структуры (рис. 4), а в

пленках стехиометрических оксидов, в которых центров кристаллизации было значительно меньше, — пластинчатые кристаллы микронных размеров (рис. 1). С другой стороны, в нестехиометрических оксидах скопления вакансий кислорода формировали центры кристаллизации, химический состав которых был отличен от анатаза и рутила, что привело к многообразию фазового состава оксидов титана в отожженных пленках.

6. Заключение

В данной работе показано, что структура и морфология кристаллической фазы пленок оксидов титана радикально зависит от стехиометрического состава исходных аморфных пленок $TiO_{2-\delta}$. Параметр δ задает, во-первых, концентрацию центров кристаллизации, а следовательно, морфологию кристаллической фазы. Во-вторых, параметр δ задает химический состав и структуру центров кристаллизации, что определяет фазовый состав кристаллов в пленке после отжига.

Найденная величина энергии активации роста дискообразных кристаллов может оказаться полезной для исследователей, занимающихся моделированием процесса кристаллизации в тонких пленках, для сопоставления результатов своих расчетов с экспериментом. В этом отношении для однозначной интерпретации экспериментального результата была подробно описана терминология и допущения (формулы (1)–(3)), из которых получена величина энергии активации.

Очевидно, морфология и структура кристаллических фаз существенно влияют на электропроводность пленок, что исключительно важно для их практического применения. Например, наиболее подходящими для болометрического применения являются мелкодисперсные пленки оксидов титана, которые состоят из проводящих кластеров в диэлектрической матрице. Такие пленки можно сформировать, используя нестехиометрические пленки оксида титана. В соответствии с результатами данной работы, для воспроизводимого формирования тонких пленок оксида титана первостепенное значение имеет контроль их стехиометрии.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотруднику ИФП СО РАН Ю.А. Живодкову за анализ образцов методом СЭМ (Центр коллективного пользования „Наноструктуры“ ИФП СО РАН).

Финансирование работы

Работа была поддержана грантом Российского Научного Фонда, проект № 24-29-00344. ВРЭМ исследования выполнены на оборудовании ЦКП „Наноструктуры“ при поддержке проекта РНФ № 19-72-30023.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.J. Yang, M.D. Pickett, X. Li, D.A. Ohlberg, D.R. Stewart, R.S. Williams. *Nature nanotechnology* **3**, 7, 429 (2008). DOI: 10.1038/nnano.2008.160
- [2] Y.J. Jeong, S.G. Kang, M.H. Kwon, H. Jung. *Proc. SPIE 10624, Infrared Technology and Applications XLIV, 106241F* (31 May, 2018). DOI: 10.1117/12.2309764
- [3] В.В. Атучин, В.Н. Кручинин, А.В. Калинин, В.Ш. Алиев, С.В. Рыхлицкий, В.А. Швец, Е.В. Спесивцев. *Оптика и спектроскопия* **106**, 1, 77 (2009).
- [4] А.А. Гончаров, А.Н. Добровольский, Е.Г. Костин, И.С. Петрик, Е.К. Фролова. *ЖТФ* **84**, 6, 98 (2014). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/27261>
- [5] А.К. Герасимова, В.А. Воронковский, Д.А. Калмыков, В.Ш. Алиев, В.А. Володин, М.А. Демьяненко. *Оптика и спектроскопия* **133**, 1, 57 (2025). DOI: 10.61011/OS.2025.01.59880.7201-24
- [6] С.В. Булярский, Д.А. Коива, Г.Г. Гусаров, В.В. Светухин. *Оптика и спектроскопия* **129**, 11, 1426 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.11.51645.2428-21
- [7] M. Niu, H. Tan, D. Cheng, Z. Sun, D. Cao. *J. Chem. Phys.* **143**, 5, 054701 (2015). DOI: 10.1063/1.4928062
- [8] V.A. Shvets, V.Sh. Aliev, D.V. Gritsenko, S.S. Shaimcev, E.V. Fedosenko, S.V. Rykhlytski, V.V. Atuchin, V.A. Gritsenko, V.M. Tapilin, H. Wong. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 3025 (2008). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.12.013
- [9] D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostsons, A.S. Malin. *Acta Crystallogr.* **23**, 2, 307 (1967).
- [10] E. Baldini, L. Chiodo, A. Dominguez, M. Palummo, S. Moser, M. Yazdi-Rizi, M. Chergui. *Nat. Commun.* **8**, 1, 13 (2017). DOI: 10.1038/s41467-017-00016-6
- [11] А.Г. Багмут. *Письма в ЖТФ* **38**, 10, 79 (2012).
- [12] Л.Н. Александров. *Кинетика образования и структура твердых слоев*. Из-во Наука, Сибирское отделение, Новосибирск (1972). С. 11.
- [13] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *Нестехиометрия в твердом теле*. Физматлит, М. (2018). С. 118.
- [14] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell. *J. Mater. Sci.* **46**, 855 (2011). DOI: 10.1007/s10853-010-5113-0

Редактор А.Н. Смирнов