

10,11

## Особенности гидрирования тонких поликристаллических пленок диоксида ванадия, легированного хромом

© В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан, Б.А. Мелех

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.klimov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 марта 2014 г.)

Установлено, что проникновение водорода в тонкие поликристаллические пленки диоксида ванадия, легированного хромом, происходит с меньшей скоростью, чем в случае пленок чистого диоксида ванадия. Показано, что гидрирование пленок с небольшой концентрацией хрома сопровождается понижением температуры фазового перехода ниже  $T_c = 340$  К. Однако, несмотря на это, при комнатной температуре в гидрированных до такой степени пленках не наблюдается следов моноклинной фазы *M1*. При увеличении концентрации хрома гидрирование перестает сопровождаться понижением температуры фазового перехода.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

### 1. Введение

В свободных от механических напряжений монокристаллах чистого диоксида ванадия ( $\text{VO}_2$ ) при охлаждении ниже  $T_c = 340$  К наблюдается структурный фазовый переход первого рода из металлической тетрагональной фазы (*R*-фаза) в диэлектрическую моноклинную фазу (*M1*-фаза) [1,2]. Этот переход сопровождается скачкообразным изменением электрических и оптических параметров кристаллических образцов. В окрестности  $T_c$  температурные зависимости этих параметров имеют вид петли гистерезиса, что обусловлено мартенситным характером фазового перехода. Сильное влияние на эти зависимости оказывает введение иновалентных катионных примесей. Введение таких примесей замещения, как  $\text{Mo}^{6+}$  или  $\text{W}^{6+}$ , являющихся донорами, приводит к образованию в кристаллической решетке диоксида ванадия состояния  $\text{V}^{3+}$ . Легирование донорами сопровождается заметным понижением температуры фазового перехода  $R \rightarrow M1$  и постепенной его деградацией, т.е. постепенным уменьшением „скачка“ электропроводности и отражательной способности, сопровождающего фазовый переход [1,2]. Напротив, введение акцепторных примесей, таких как  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Cr}^{3+}$ , сопровождаемое заменой  $\text{V}^{4+}$  на  $\text{V}^{5+}$ , не только увеличивает температуру фазового перехода, но и изменяет сам характер перехода. Вместо диэлектрической фазы *M1* при охлаждении образуется диэлектрическая моноклинная фаза *M2*, отличающаяся от первой тем, что в ней спарена лишь половина атомов ванадия, тогда как другая половина при фазовом переходе лишь смещается из центра кислородных октаэдров [1,2]. Следует отметить, что образование *M2*-фазы не связано непосредственно с акцепторными свойствами трехвалентных примесей. Как показано в [3,4], фаза *M2* возникает и в нелегированных монокристаллах  $\text{VO}_2$  в случае приложения к ним одноосных механических напряжений. Это подчеркивает важность подхода, при котором катионы примесей рассматриваются не просто

как доноры или акцепторы, но и как центры внутреннего расширения или сжатия кристаллической структуры соответственно.

Выяснению деталей фазовой диаграммы в диоксиде ванадия в последнее время посвящено большое число работ [5–11]. В частности, в [8,9,11] детально изучена эволюция, которую претерпевают спектры комбинационного рассеяния света чистыми и легированными  $\text{Al}^{3+}$  нанокристаллами диоксида ванадия в процессе фазовых переходов. При этом интерес к легированному акцепторами диоксиду ванадия связан также с тем, что возможность перехода металл–изолятор в моноклинной фазе без изменения ее структуры, т.е. возможность чисто моттовского перехода, гораздо выше в фазе *M2*, чем в фазе *M1* [8,11].

В [2] приведен обзор работ, связанных с одновременным введением донорных и акцепторных примесей в кристаллическую структуру диоксида ванадия. При одинаковой концентрации трех- и пятивалентной примесей наблюдается эффект компенсации, т.е. температура фазового перехода в таких образцах совпадает с  $T_c$  для нелегированного  $\text{VO}_2$ , а охлаждение кристалла сопровождается, как и в чистом кристалле  $\text{VO}_2$ , превращением *R*-фазы в фазу *M1*. В качестве доноров и акцепторов, как правило, используются примеси замещения. В настоящей работе эффекты компенсации рассмотрены на примере тонких поликристаллических пленок  $\text{VO}_2$  с примесью хрома, которые подвергались легированию водородом, являющимся в диоксиде ванадия примесью другого типа — примесью внедрения.

### 2. Эксперимент

Тонкие пленки диоксида ванадия  $\text{V}_{1-\gamma}\text{Cr}_\gamma\text{O}_2$  были синтезированы методом одновременного лазерного напыления из мишенной металлического *V* (99.9%) и металлического *Cr* (99.9%) в атмосфере кислорода при температуре 750–900 К. Поскольку температуры плавления

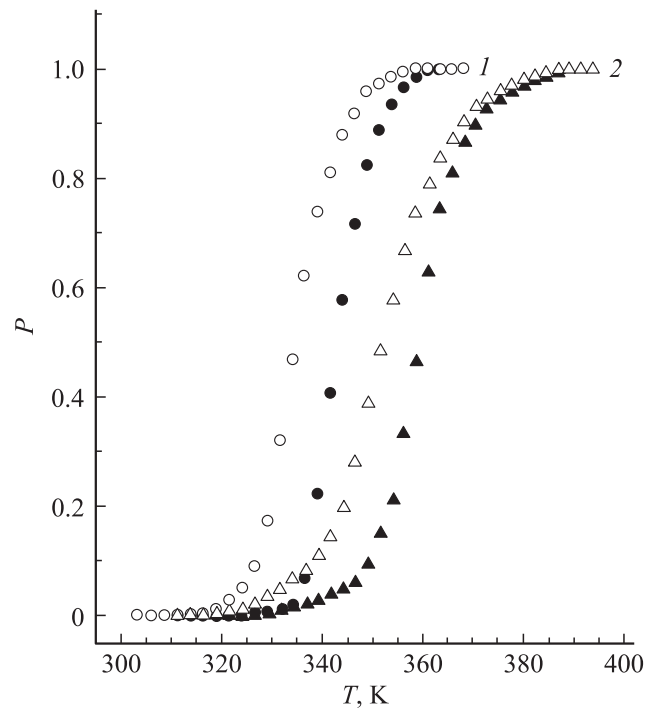
ванадия и хрома близки, о степени легирования ( $\gamma$ ) судили по относительному времени испарения каждой из мишеней. В качестве подложек использовался плавленый кварц ( $\text{SiO}_2$ ). Толщина пленок составляла 70–80 nm.

За процессом температурного фазового перехода следили по изменению отражательной способности исследуемых пленок на длине волны  $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$  и по изменению электропроводности этих пленок, измеренной по стандартной четырехзондовой методике. В последнем случае перед синтезом пленки на подложку методом лазерного напыления в вакууме наносились платиновые электроды. Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались при комнатной температуре на микрорамановском спектрографе HORIBA JY MRS 320 со спектральным разрешением лучше  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

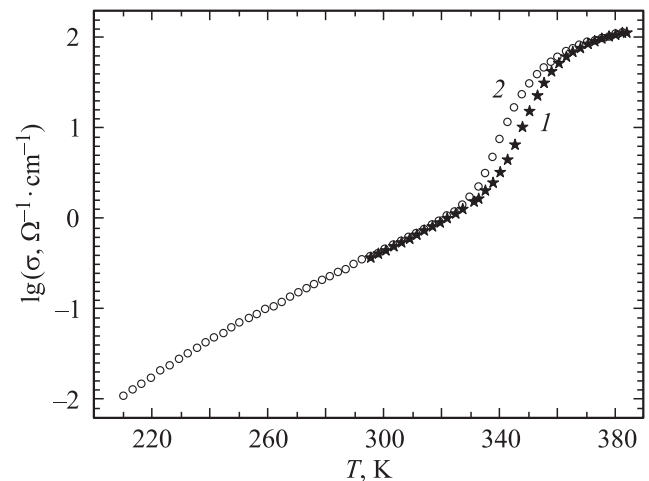
Для гидрирования полученных пленок использовалась простая методика, основанная на установленном и исследованном нами явлении проникновения водорода в тонкие пленки  $\text{VO}_2$  из водных растворов одно-, двух- и трехатомных спиртов [12–14]. В качестве спирта в настоящей работе использовался простейший трехатомный спирт глицерин —  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ . Методика основана на том, что при сравнительно невысокой температуре происходит дегидрогенизация глицерина и выделяющийся водород проникает через поверхность внутрь пленки, опущенной в такой раствор. Благодаря развитой поверхности тонкой поликристаллической пленки ее гидрирование в течение всего нескольких минут при температурах  $\sim 100^\circ\text{C}$  сопровождается заметным изменением  $T_c$ . Скорость гидрирования возрастает при нанесении на поверхность пленки катализатора (слоя металлической платины толщиной 3–5 nm) [12]. Ранее было обнаружено, что скорость внедрения водорода при одной и той же температуре значительно больше в том случае, когда гидрированию подвергается металлическая фаза диоксида ванадия [13].

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости доли металлической фазы в исследованных пленках диоксида ванадия. При значительной ( $\gamma \approx 0.05$ ) концентрации хрома петля гистерезиса сужается и сдвигается примерно на 15 K в сторону высоких температур по отношению к петле, полученной для нелегированной пленки. Сужение петли можно было бы объяснить тем, что образование зародышей  $M2$ -фазы внутри  $R$ -фазы требует меньших энергетических затрат по сравнению с зародышеобразованием  $M1$ -фазы. Однако подобные эффекты наблюдаются и при легировании диоксида ванадия донорами [15]. По нашему мнению, сужение петли гистерезиса может быть следствием того, что введение примеси затрудняет процессы релаксации упругих напряжений, которыми сопровождается структурный переход [16]. В макроскопических образцах основным механизмом такой релаксации выступает процесс двойникования мар-

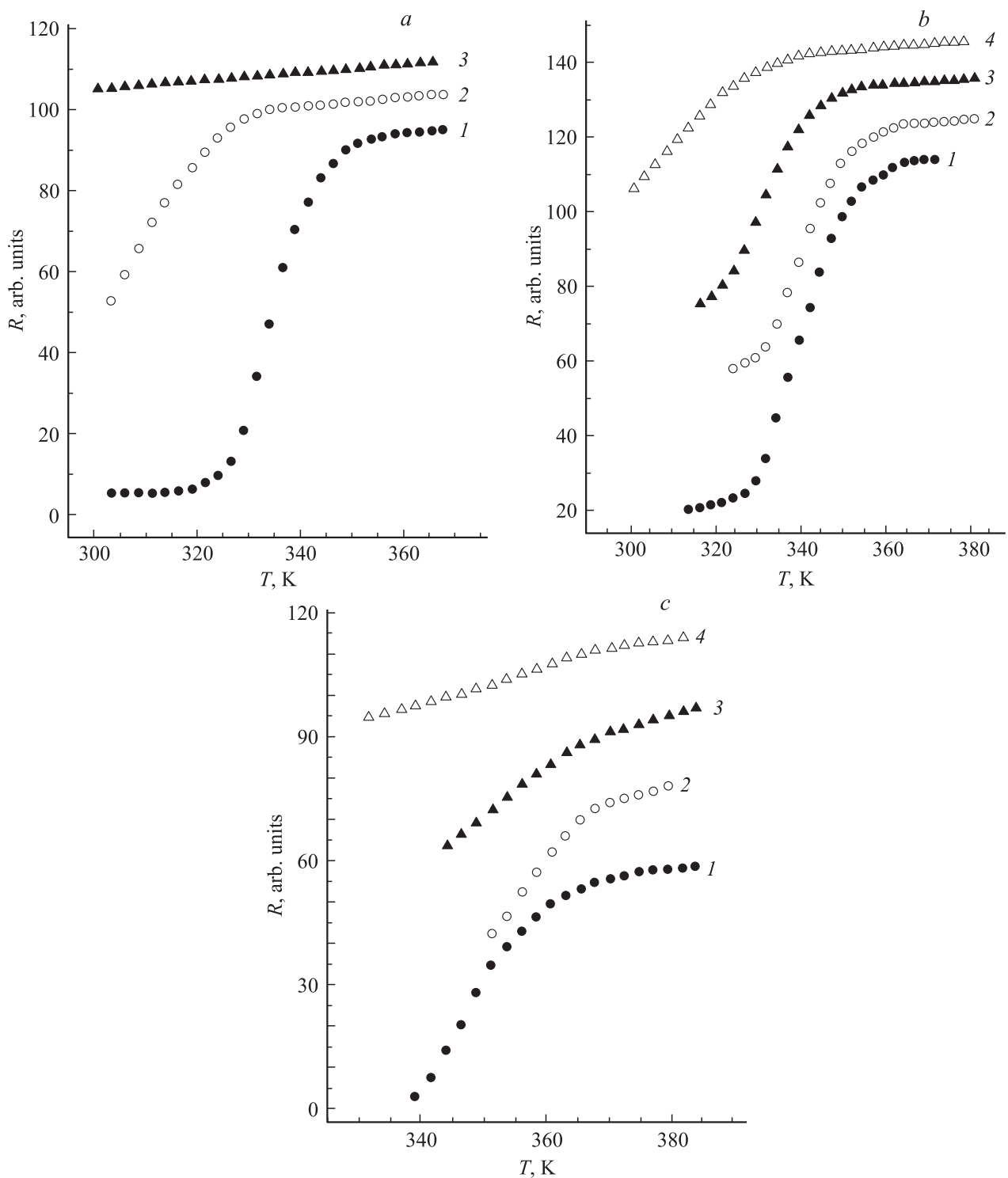


**Рис. 1.** Температурные зависимости относительной доли металлической фазы ( $P$ ) в поликристаллических пленках  $\text{VO}_2$  (1) и  $\text{V}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$  (2) при нагревании (темные точки) и охлаждении (светлые точки). Толщина пленок 80 nm.



**Рис. 2.** Температурные зависимости электропроводности тонкой поликристаллической пленки  $\text{V}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_2$  при нагревании (1) и охлаждении (2). Толщина пленки 80 nm.

тенситных доменов. Однако характерный размер домена, равный примерно  $1 \mu\text{m}$ , существенно превышает размер зерен, составляющих пленку. Поэтому в пленках основным механизмом релаксации напряжений становится пластическое скольжение по межзеренным границам и границе пленки с подложкой. При введении любой примеси этот процесс затрудняется.



**Рис. 3.** Температурные зависимости отражательной способности тонких поликристаллических пленок  $\text{VO}_2$  (a),  $\text{V}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_2$  (b) и  $\text{V}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$  (c) при охлаждении пленок после гидрирования в глицерине при температурах 380 К (2), 385 (3) и 400 (4). 1 — пленки в исходном состоянии. Для удобства восприятия кривые 1–4 разнесены по вертикали.

На рис. 2 представлена температурная зависимость электропроводности тонкой пленки диоксида ванадия, легированного хромом. Электропроводность пленки при структурном переходе меняется примерно на два порядка. Уменьшение „скачка“ электропроводности при

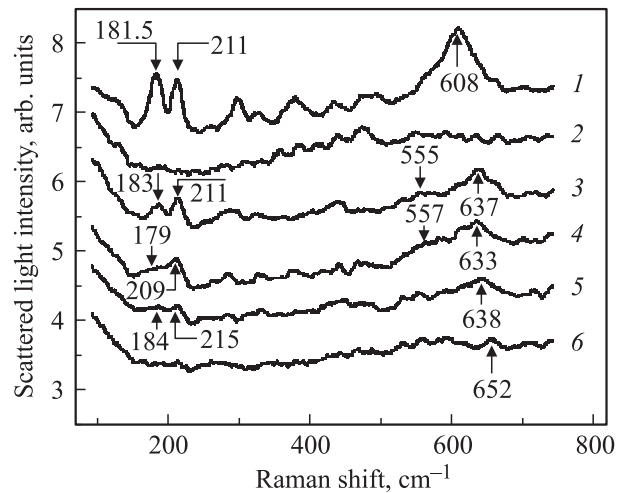
фазовом переходе на порядок по сравнению с чистыми поликристаллическими пленками может свидетельствовать об ухудшении качества пленок в результате легирования. Тем не менее можно сделать практический вывод о том, что использование метода одно-

временного лазерного испарения из двух разнородных мишеней вполне оправдано при синтезе легированных пленок  $\text{VO}_2$ . Видно, что в широком интервале температур для электропроводности фазы  $M2$  наблюдается прямая пропорциональная зависимость между  $\lg\sigma$  и  $T$ . Подобным образом при низких температурах в диоксиде ванадия ведет себя проводимость фазы  $M1$  [17]. Это может означать, что проводимость моноклинной фазы  $M2$ , которая, согласно [8,9], является моттовским изолятором, также обеспечивается прыжками малых поляронов, как и в случае фазы  $M1$  [17].

На рис. 3 представлены температурные зависимости отражательной способности чистых и легированных пленок диоксида ванадия до и после гидрирования в течение 3 min в водном растворе глицерина. После гидрирования образец не извлекался на воздух, а температурные зависимости измерялись при охлаждении прямо через тонкий слой глицерина, в котором проходило гидрирование. Следует отметить, что процесс гидрирования является полностью обратимым [12–14]. Водород начинает выходить из пленки сразу после ее охлаждения, а при непродолжительном отжиге на воздухе при температуре 420 К водород выходит практически полностью. Обратимость — достоинство метода гидрирования, поскольку один и тот же образец можно многократно гидрировать до разной степени при разной температуре и разном фазовом составе. В [18] высказано убеждение, что гидрирование диоксида ванадия может стать действенным инструментом для исследования фазового перехода металл–диэлектрик в  $\text{VO}_2$ .

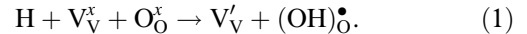
Из сравнения рис. 3, *a* с рис. 3, *b* и *c* следует, что проникновение водорода в легированные пленки протекает с меньшей скоростью, чем в случае пленок чистого  $\text{VO}_2$ . Гидрирование последних в течение 3 min при 385 К приводит к тому, что область, в которой стабильной является металлическая  $R$ -фаза, смещается по крайней мере до комнатной температуры. Это подтверждает спектр комбинационного рассеяния света, полученный при комнатной температуре через несколько минут после гидрирования (спектры 1 и 2 на рис. 4). Видно, что все спектральные линии, характерные для фазы  $M1$ , в результате гидрирования исчезают. Следует отметить, что по мере удаления водорода из пленки, которое наблюдается на воздухе уже при комнатной температуре, в ней за времена порядка нескольких часов происходит структурный переход  $R \rightarrow M1$ , и спектр почти полностью восстанавливается.

Характерным для процесса гидрирования металлической фазы в чистых поликристаллических пленках диоксида ванадия является то, что он сопровождается постепенным уменьшением температуры фазового перехода  $T_c$ . Понижение температуры фазового перехода в  $\text{VO}_2$  обычно связывается с появлением в кристаллической решетке ионов трехвалентного ванадия [1]. Исходя из этого реакции, протекающие на поверхности диоксида ванадия при вхождении в него атомов водорода, исполь-



**Рис. 4.** Спектры комбинационного рассеяния света тонкими поликристаллическими пленками  $\text{VO}_2$  (спектры 1 и 2),  $\text{V}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_2$  (спектры 3 и 4) и  $\text{V}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$  (спектры 5 и 6). До гидрирования (1, 3 и 5) и после гидрирования в течение 3 min в глицерине при температуре 380 К (2) и 400 К (4 и 6). В качестве характеристических линий спектра выбраны  $600\text{ cm}^{-1}$  (фаза  $M1$ ),  $630\text{ cm}^{-1}$  (фаза  $M2$ ) и  $555\text{ cm}^{-1}$  (фаза  $T$ ).

зуя символику Крегера и Винка, можно записать в виде



Таким образом, можно полагать, что элементарный акт гидрирования сопровождается образованием вместо лигандов  $\text{O}^{2-}$  лигандов  $\text{OH}^-$ , а также появлением в катионной подрешетке ионов  $\text{V}^{3+}$ . В работах [12–14] мы по величине смещения  $T_c$  судили о количестве водорода, внедрившегося в пленку. По мере увеличения содержания водорода ( $\delta$ ) происходит уменьшение как „скачка“ электропроводности, так и „скачка“ отражательной способности пленки  $\text{VO}_{2-\delta}(\text{OH})_\delta$ , вызванных фазовым переходом  $R \rightarrow M1$  [12–14].

При сравнительно небольшом содержании хрома ( $\gamma \approx 0.015$ ) перечисленные явления также наблюдаются, но заметных величин эти эффекты достигают лишь после гидрирования при более высоких температурах (рис. 3, *b*). Для того чтобы понизить температуру фазового перехода до значений порядка или меньше температуры фазового перехода для нелегированной пленки (340 К), гидрирование проводилось уже при 400 К. Можно предположить, что в результате такого гидрирования значение  $\delta$  становится близким к 0.015.

Судя по сдвигу температуры фазового перехода, компенсация вкладов двух типов примесей достигается. Несмотря на это, полной идентичности переходов в  $\text{V}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{1.985}(\text{OH})_{0.015}$  и  $\text{VO}_2$  не наблюдается. Ожидаемым результатом компенсации была бы замена структурного перехода  $R \rightarrow M2$  на переход  $R \rightarrow M1$  [2]. Однако в спектре комбинационного рассеяния гидрированной

при такой температуре пленки не наблюдается кардинальных изменений, свидетельствующих о преобладании в ней фазы  $M1$ . На это указывают присутствие в спектрах 3 и 4 (рис. 4) линии в области  $630\text{ см}^{-1}$ , типичной для фазы  $M2$ , и отсутствие линии вблизи  $600\text{ см}^{-1}$ , характерной для фазы  $M1$ . Следует также указать на присутствие в этих спектрах линий ( $\sim 555\text{ см}^{-1}$ ), характерных для триклинной фазы  $T$ , промежуточной между моноклинными фазами  $M1$  и  $M2$ . Вероятно, частичная компенсация в нашем случае объясняется тем, что введение донорной примеси проводится в уже синтезированные образцы, а не совместно с акцепторами при синтезе образца, как в других работах [2]. Гидрирование в настоящей работе осуществляется при сравнительно низких температурах в тонкой поликристаллической пленке, находящейся в упругом взаимодействии с подложкой. Оно сопровождается появлением упругих напряжений и их локальным перераспределением в пленке и подложке. Этот процесс может во многом определять как фазовый состав пленки после гидрирования, так и форму и температурное положение петли гистерезиса [19–22]. Возможно, существенным является и то, что водород, как уже отмечалось выше, не является примесью замещения. Его внедрение сопровождается образованием ОН-связи и появлением потенциальной возможности возникновения в гидрированном образце водородных связей.

Увеличение содержания Cr (до  $\gamma \approx 0.05$ ) в пленке приводит к тому, что температура фазового перехода после гидрирования практически не изменяется (рис. 3, *c*), хотя „скачок“ отражательной способности неуклонно уменьшается по мере увеличения температуры гидрирования. Спектр комбинационного рассеяния также свидетельствует о том, что после гидрирования в такой пленке присутствует фаза  $M2$  (спектры 5 и 6 на рис. 4), т. е. гидрирование легированных образцов в наших экспериментах не приводит к полному подавлению фазового перехода  $R \rightarrow M2$ .

Уменьшение скорости проникновения водорода в легированные пленки может быть вызвано несколькими причинами. Поскольку электропроводность металлической фазы в результате легирования хромом уменьшается, хотя и незначительно [3], можно считать, что подвижность протонов, которая в оксидах определяется концентрацией свободных электронов [23], также немного уменьшится. Причиной понижения скорости проникновения водорода в пленку может также являться увеличение модуля упругости легированного хромом диоксида ванадия. Повышенное значение модуля упругости фазы  $M2$  по сравнению с наблюдаемым для фазы  $M1$  отмечалось в [24]. Возможно, что и модуль упругости  $R$ -фазы при легировании хромом увеличивается. В этом случае при том же градиенте концентрации водорода на границе пленки градиент химического потенциала, определяющий скорость хемосорбции, будет в легированном хромом образце меньшим и, вероятно, будет уменьшаться с увеличением содержания хрома.

Отдельно следует остановиться на результатах гидрирования образцов с большим содержанием хрома (рис. 3, *c*). Отметим, что результаты, представленные на рис. 3, *c*, хотя и получены при гидрировании металлической  $R$ -фазы, оказались тем не менее очень схожими с результатами, полученными нами ранее для нелегированного диоксида ванадия [13]. В [13] при низкотемпературном (315 К) гидрировании диэлектрической фазы  $M1$  на фоне подавления фазового перехода, вызванного введением водорода, температура перехода также не изменялась. По нашему мнению, для объяснения такого результата необходимо принять во внимание разницу объемных изменений, сопровождающих переход металлической  $R$ -фазы в диэлектрические фазы  $M1$  и  $M2$ . Согласно [2,10], при переходе  $R \rightarrow M1$  происходит сжатие образцов на 0.044%, а переход  $R \rightarrow M2$ , напротив, сопровождается расширением на 0.6%. Такой характер объемных изменений объясняет противоположные результаты, которые наблюдаются при не слишком сильном всестороннем сжатии монокристаллов  $\text{VO}_2$ : при всестороннем сжатии чистых монокристаллов наблюдается рост  $T_c$ , а при сжатии легированных хромом монокристаллов наблюдается понижение  $T_c$  [2,3]. Очевидно, что в обоих случаях всестороннее сжатие стабилизирует фазу, имеющую меньший эквивалентный объем. Нельзя, правда, не отметить, что даже очень сильное гидростатическое сжатие легированных хромом монокристаллов  $\text{VO}_2$  не вызывает фазовый переход  $M2 \rightarrow R$  [25].

Гидрирование фазы  $M1$  приводит к фазовому превращению ее в тетрагональную металлическую фазу [13]. Это естественно, так как введение атомов водорода, являющихся донорами, эквивалентно, кроме того, введению центров „внутреннего расширения“, которые при внедрении будут генерировать механические напряжения, инициирующие фазовый переход из фазы  $M1$  в фазу  $R$ , имеющую больший эквивалентный объем. Процесс гидрирования в этом случае сводится к распространению с поверхности внутрь пленки границы между гидрированной  $R$ -фазой и исходной фазой  $M1$  [13]. Появление такой фазовой границы обусловлено большим различием подвижностей протонов в металлической и диэлектрической фазах диоксида ванадия.

Следует еще раз подчеркнуть, что введение водорода в диоксид ванадия всегда эквивалентно введению центров „внутреннего расширения“. Введение атомов водорода в металлическую фазу легированного хромом диоксида ванадия имеет два разнонаправленных последствия. Появление „лишних“ электронов способствует усилению металлических свойств  $R$ -фазы. Напротив, с точки зрения объемных эффектов гидрирование способствует стабилизации  $M2$ -фазы, т. е. может при определенных обстоятельствах инициировать фазовое превращение  $R \rightarrow M2$  (например, если температура гидрирования находится в окрестностях фазовой границы  $R-M2$ ). Повидимому, в рассматриваемом нами случае эти две тенденции уравнивают друг друга. Это и может

обеспечить неизменность температуры фазового перехода при постепенном росте концентрации водорода  $\delta$  в пленке  $V_{0.95}Cr_{0.05}O_{2-\delta}(OH)_\delta$ .

Стабилизация моноклинной фазы  $M2$  при введении в пленку атомов водорода принципиально отличает ее от фазы  $M1$ . Вероятно, для фазы  $M2$  можно подобрать условия гидрирования таким образом, что переход металл–диэлектрик произойдет без изменения структуры, т.е. будет наблюдаться чисто моттовский переход, который, по нашему мнению, едва ли возможен при гидрировании фазы  $M1$ . Последнее положение подтверждается и экспериментальными результатами, полученными в [13,14,18,22]. В этих работах гидрирование диоксида ванадия, каким бы способом оно ни проводилось, неизменно приводило к стабилизации металлической тетрагональной фазы.

#### 4. Заключение

Методом одновременного лазерного напыления из двух разнородных мишеней осуществлен синтез тонких пленок диоксида ванадия, легированного хромом. Показано, что в зависимости от степени легирования температура фазового перехода в результате гидрирования пленок может как заметно уменьшаться (при  $\gamma \approx 0.015$ ), так и оставаться неизменной (при  $\gamma \approx 0.05$ ). Поскольку внедрение водорода в легированные хромом образцы, несмотря на то что водород является донором, может стабилизировать моноклинную фазу  $M2$ , высказано предположение, что гидрированием фазы  $M2$  можно осуществить переход диэлектрик–металл без изменения структуры.

#### Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченко, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [2] W. Brückner, H. Oppermann, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnowski, E. Wolf. Vanadiumoxide. Akademie-Verlag, Berlin (1983). 252 p.
- [3] M. Marezio, D.B. McWhan, J.P. Remeika, P.D. Dernier. Phys. Rev. B **5**, 2541 (1972).
- [4] J.P. Pouget, H. Launois, J.P. DHaenens, P. Merenda, T.M. Rice. Phys. Rev. Lett. **35**, 873 (1975).
- [5] Y. Gu, J. Cao, J. Wu, L.Q. Chen. J. Appl. Phys. **108**, 083 517 (2010).
- [6] J.H. Park, J.M. Coy, T.S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter, D.H. Gobden. Nature **500**, 431 (2013).
- [7] J. Cao, Y. Gu, W. Fan, L.Q. Chen, D.F. Ogletree, K. Chen, N. Tamura, M. Kunz, C. Barrett, J. Seidel, J.Wu. Nano Lett. **10**, 2667 (2010).
- [8] A. Tselev, I.A. Luk'yanchuk, I.N. Ivanov, J.D. Budai, J.Z. Tischler, E. Strelkov, K. Jones, A. Kolmakov, S.V. Kalinin. Nano Lett. **10**, 4409 (2010).
- [9] E. Strelkov, A. Tselev, I. Ivanov, J.D. Budai, J. Zhang, J.Z. Tischler, I. Kravchenko, S.V. Kalinin, A. Kolmakov. Nano Lett. **12**, 6198 (2012).
- [10] A.C. Jones, S. Berweger, J. Wei, D. Gobden, M.B. Raschke. Nano Lett. **10**, 1574 (2010).
- [11] S. Zhang, J.Y. Chou, L.J. Lauhon. Nano Lett. **9**, 4527 (2009).
- [12] В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2209 (2007).
- [13] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **52**, 557 (2010).
- [14] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. ФТТ **54**, 562 (2012).
- [15] T.J. Hanlon, J.A. Coath, M.A. Richardson. Thin Solid Films **436**, 269 (2003).
- [16] Р.А. Алиев, В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов, А.И. Соболев, Е.Б. Шадрин. ФТТ **48**, 874 (2006).
- [17] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2146 (2007).
- [18] J. Wei, H. Ji, W. Guo, A.H. Nevidomskyy, D. Natelson. Nature Nanotechnol. **7**, 357 (2012).
- [19] J. Wu, Q. Gu, B.S. Guiton, N.P. de Leon, L. Ouyang, H. Park. Nano Lett. **6**, 2313 (2006).
- [20] J. Wei, Z. Wang, W. Chen, D.H. Cobden. Nature Nanotechn. **4**, 420 (2009).
- [21] A. Tselev, E. Strelkov, I.A. Luk'yanchuk, J.D. Budai, J.Z. Tischler, I.N. Ivanov, K. Jones, R. Proksch, S.V. Kalinin, A. Kolmakov. Nano Lett. **10**, 2003 (2010).
- [22] В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан. ФТТ **55**, 1982 (2013).
- [23] K.-D. Kreuer. Chem. Mater. **8**, 610 (1996).
- [24] H. Guo, K. Chen, Y. Oh, K. Wang, C. Dejoie, S.A. Syed Asif, O.L. Warren, Z.W. Shan, J. Wu, A.M. Minor. Nanj Lett. **11**, 3207 (2011).
- [25] C. Marini, E. Arcangeletti, D.Di Castro, L. Baldassarre, A. Perucchi, S Lupi, L. Malavasi, L. Boeri, E. Pomjakushina, K. Conder, P. Postorino. Phys. Rev. B **77**, 235 111 (2008).