

Синтез и свойства нанокристаллов диоксида ванадия в силикатных пористых стеклах

© О.П. Виноградова, И.Е. Обыкновенная, А.И. Сидоров, В.А. Климов*,
Е.Б. Шадрин*, С.Д. Ханин**, Т.А. Хрущева**

Научно-производственная корпорация „Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“,
199034 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

** Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aisidorov@newmail.ru

(Поступила в Редакцию 1 августа 2007 г.)

Проведен синтез наночастиц диоксида ванадия в силикатных нанопористых стеклах с размером пор 7 и 17 nm. Изучены температурные зависимости оптических и электрических свойств полученного композита в температурной области фазового перехода полупроводник–металл, испытываемого диоксидом ванадия. Измерен нелинейно-оптический отклик наночастиц в видимом и ближнем ИК-диапазонах для пикосекундных лазерных импульсов.

PACS: 78.67-n, 71.30.+h

1. Введение

Диоксид ванадия (VO_2) как материал для оптики и электроники привлекает внимание исследователей на протяжении многих десятилетий. Причиной этого является обратимый фазовый переход полупроводник–металл (ФППМ) [1,2], который сопровождается чрезвычайно сильным изменением оптических и электрических свойств данного материала. Светоиндуцированный ФППМ обладает высоким быстродействием и может происходить за время порядка 100–200 fs [3–5]. Поликристаллические пленки VO_2 нашли применение в зеркалах с управляемым коэффициентом отражения [6], в качестве сред для записи голограмм [7], в визуализаторах ИК-излучения [8], нелинейно-оптических ограничителях излучения [9] и электронных устройствах [2,10].

В последние годы возник интерес к композитным средам с наночастицами VO_2 . Это связано с тем, что в композитном материале с VO_2 появляются дополнительные возможности варьировать в широких пределах его оптические и электрические свойства. Возникновение плазмонных резонансов в наночастицах VO_2 позволяет увеличить нелинейно-оптический отклик материала в ближнем ИК-диапазоне [5,11]. Уже проведены исследования оптических свойств наночастиц VO_2 в искусственных опалах [12], полимерных материалах [13,14] и тонких (менее $0.5 \mu\text{m}$) слоях стекла [15]. В последнем случае наночастицы VO_2 создавались в стекле путем ионной имплантации ванадия и кислорода и последующего отжига.

Нанопористые силикатные стекла [16] являются идеальным материалом для создания объемных оптических композитов. Они оптически прозрачны, химически инертны, выдерживают нагрев до сотен градусов и позволяют получать образцы толщиной до 10 mm. Наличие

сквозных пор позволяет не только проводить синтез наночастиц внутри пор, но и осуществлять последующую физико-химическую многоступенчатую обработку наночастиц, вводя в поры соответствующие реагенты. Поэтому в нашем исследовании для создания композита с наночастицами VO_2 был выбран именно этот тип материала. В настоящей работе описан метод синтеза наночастиц VO_2 в порах стекла и приведены экспериментальные результаты исследования оптических и электрических свойств композита нанопористое стекло– VO_2 .

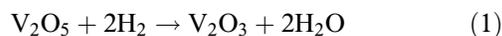
2. Метод синтеза

В качестве основы для создания композита в работе использовались силикатные нанопористые стекла [16] толщиной 1 mm со средним размером пор 7 nm (NPG7) и 17 nm (NPG17). Объемная концентрация пор в NPG7 составляла 20–25%, в NPG17 — 50–52%. Коэффициент пропускания в спектральном интервале $0.5–1.5 \mu\text{m}$ для NPG7 изменялся от 80 до 92%, для NPG17 — от 70 до 90%.

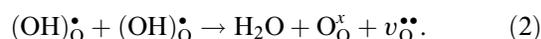
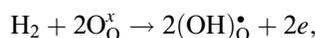
Процедура синтеза наночастиц заключалась в создании в порах стекла кристаллических наночастиц V_2O_5 и последующем восстановлении V_2O_5 до VO_2 в атмосфере водорода. Оксиды ванадия с высоким содержанием кислорода образуют следующий ряд [1]: V_2O_5 (S)– V_3O_7 (S)– V_4O_9 (S)– V_6O_{13} (150 K)– VO_2 (340 K)– V_8O_{15} (70 K). В скобках указаны состояние оксида без ФППМ (S — полупроводник) либо температура ФППМ для оксидов, обладающих обратимым фазовым переходом.

Для создания композита образцы нанопористых стекол заполнялись насыщенным водным раствором поливанадиевой кислоты и высушивались. При этом в порах

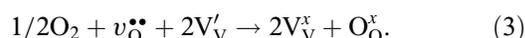
стекла формировался гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$. При последующем отжиге на воздухе при $t = 450^\circ C$ в течение 2 h происходило термическое разложение $V_2O_5 \cdot nH_2O$ до V_2O_5 и кристаллизация наночастиц V_2O_5 . Далее производился отжиг образцов в атмосфере водорода при температуре $300^\circ C$. Суммарная реакция восстановления пентаоксида ванадия при такой температуре в присутствии паров воды



означает, что диоксид ванадия является лишь промежуточным продуктом в этой многостадийной реакции газ–твердое тело. Элементарные реакции, приводящие к восстановлению ионов V^{5+} , в символике Крегера и Винка [17] могут быть записаны в следующем виде:



Таким образом, продуктом реакций, в результате которых в нанокристаллите V_2O_5 возникают ионы V^{4+} и дважды ионизованные кислородные вакансии $v^{\bullet\bullet}$, является вода, которая удаляется из пор в виде пара. Следует отметить, что наличие свободного кислорода в порах будет замедлять процесс восстановления V^{5+} , так как хемосорбция его на поверхности частиц приводит к реконструкции высшего оксида ванадия по реакции



С увеличением времени отжига в водороде рост дефицита кислорода в нанокристаллитах приводит к тому, что их химический состав выходит за пределы области гомогенности пентаоксида ванадия. После этого начинается формирование на их поверхности зародышей новой фазы из приведенного ряда оксидов ванадия. Следствием продолжения отжига в водороде будет то, что на поверхности образовавшегося V_6O_{13} (этот оксид — ближайший к диоксиду ванадия со стороны высших оксидов) будет проходить хемосорбция диоксида ванадия. Отжиг в течение от 3 до 9 h, по нашему мнению, приводит к тому, что значительная часть пентаоксида ванадия превращается в VO_2 . Продолжительность процесса отжига в водороде определяется, в частности, необходимостью вывода из пор стекла продуктов реакции (H_2O) и заполнения их новыми порциями H_2 путем диффузии. Описанная процедура позволяет получить наночастицы VO_2 , объемная концентрация которых в образцах составляет 0.05–0.1%.

3. Линейные оптические и электрические характеристики композита

Образцы, заполненные наночастицами V_2O_5 , имели светло-желтую окраску. После завершения процедуры синтеза образцы приобретали коричневый цвет. На

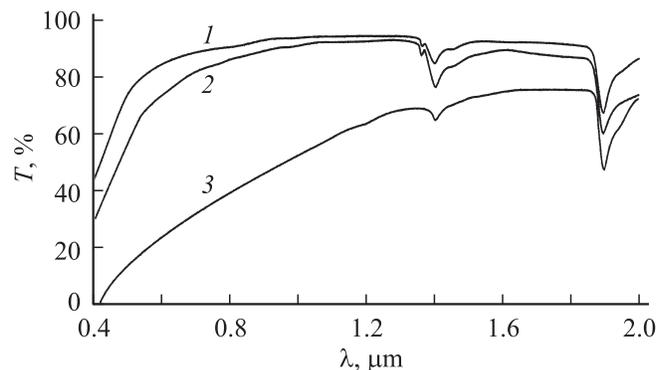


Рис. 1. Спектры пропускания нанопористых стекол с наночастицами оксидов ванадия. 1 — NPG17: V_2O_5 , 2 — NPG7: VO_2 , 3 — NPG17: VO_2 . Толщина образцов 1 mm.

рис. 1 показаны спектры пропускания нанопористых стекол с наночастицами V_2O_5 (кривая 1) и VO_2 (кривые 2 и 3) при комнатной температуре. Особенности спектра на длинах волн 0.85, 1.35 и 1.9 μm связаны со следами воды в порах и гидроксильными группами. Эти особенности легко объяснимы, так как и вода и гидроксильные группы, согласно (2), всегда присутствуют либо внутри, либо на поверхности образовавшихся наночастиц.

На рис. 2 показаны температурные зависимости коэффициента пропускания ($\lambda = 1.15 \mu m$) и электрической емкости образца пористого стекла NPG17, содержащего окиснованадиевые наночастицы, на промежуточных стадиях синтеза. Электрическая емкость измерялась на частоте 1 kHz. Из рисунка можно сделать вывод о том, что уже после трехчасового отжига в водороде эти зависимости принимают характерный вид петли гистерезиса именно в этой температурной области, в которой наблюдается фазовый переход в диоксиде ванадия. На рис. 3 и 4 показаны температурные зависимости коэффициента пропускания и электрической емкости через 9 h отжига в водороде.

Из рис. 2–4 можно сделать вывод о наличии в порах стекла частиц VO_2 после восстановления пентаоксида ванадия в водороде при $300^\circ C$ в течение широкого интервала времени (от 3 до 9 h). Следует отметить, что величины изменения оптического пропускания и емкости при фазовом переходе на рис. 2–4 примерно одинаковы. Это может служить указанием на то, что доля фазы VO_2 в общем объеме наночастиц также примерно одинакова для выбранных времен восстановления. Выше уже говорилось, что диоксид ванадия является лишь промежуточным продуктом реакции (1). Это подтверждается тем, что при времени восстановления больше 12 h в наночастицах уже совсем не остается диоксида ванадия. Соответственно величины коэффициента пропускания и емкости композитов после такой обработки слабо зависят от температуры, а петли гистерезиса исчезают.

Температурные зависимости светопропускания и электрической емкости на разных стадиях восстановления

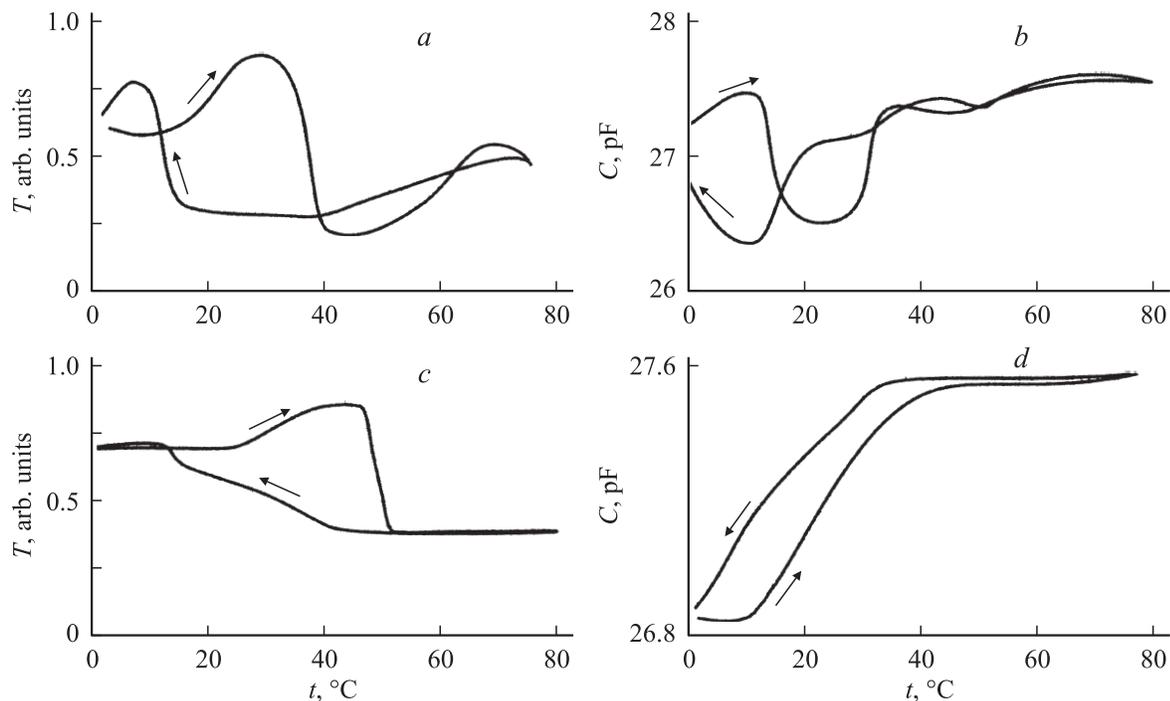


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента пропускания (*a, c*) и электрической емкости (*b, d*) образца NPG17 с наночастицами оксида ванадия на разных стадиях восстановления в водороде. *a, b* — после 3 h восстановления в H_2 ; *c, d* — после 6 h восстановления в H_2 . $\lambda = 1.15 \mu m$, $f = 1 \text{ kHz}$.

существенно различаются. Если после девятичасовой обработки в водороде (рис. 3 и 4) петли температурного гистерезиса упомянутых характеристик имеют вид, который обычно наблюдается для пленок диоксида ванадия, то отличительной чертой тех же зависимостей после трехчасового отжига (рис. 2, *a, b*) является их немонотонный характер.

При объяснении формы и температурного положения петель гистерезиса, представленных на рис. 2–4, мы исходим из того, что на первой стадии синтеза формируется распределение частиц пентаоксида ванадия по размерам. Очевидно, что чем меньше размер нанокристаллита V_2O_5 , тем меньше времени понадобится для химического восстановления. Это приводит к тому, что на интересующих нас стадиях восстановления V_2O_5 кроме частиц диоксида ванадия в матрице могут присутствовать частицы металлических фаз V_6O_{13} и V_8O_{15} , а также двухфазные частицы. Последние могут быть двух видов. Во-первых, это частицы V_6O_{13} , на поверхности которых формируется эпитаксиальный слой VO_2 , а во-вторых, частицы VO_2 , на поверхности которых присутствует эпитаксиальный слой V_8O_{15} . Можно предположить, что петля гистерезиса, например, светопропускания системы частиц, распределенных в пористом стекле, будет складываться из „элементарных“ петель, характеризующих фазовый переход в отдельных частицах. Ранее такой подход оказался весьма продуктивным при объяснении формы и температурного положения петель

гистерезиса, полученных для тонких пленок диоксида ванадия [18–20].

Фазовый переход полупроводниковой фазы в металлическую сопровождается в диоксиде ванадия уменьшением пропускания света ближнего ИК-диапазона. Однако, как показывают кривые на рис. 2, *a*, в наших образцах наблюдается также существенное просветление, которое особенно ярко проявляется на начальной стадии этого перехода. По нашему мнению, рис. 2, *a* отражает ситуацию, когда в порах присутствуют как однофазные частицы, состоящие из VO_2 , так и двухфазные частицы. С фазовым переходом в первых мы связываем „нормальное“ уменьшение светопропускания. Что касается наблюдаемого просветления, то можно связать его с фазовым переходом в двухфазных частицах.

Двухфазные частицы по сути представляют собой микрофрагменты тонкой эпитаксиальной окиснованадиевой пленки на подложке близкого химического состава. Мы считаем, что „элементарные“ петли, характеризующие фазовый переход в двухфазных частицах, как и в тонких эпитаксиальных пленках, могут быть двух видов. Они могут быть как очень узкими и смещенными в сторону низких температур, так и широкими, если толщина слоя такова, что происходит релаксация упругих напряжений, возникающих на границе пленки в момент фазового перехода [20]. Вклад первых в просветление проявляется на начальной стадии перехода из металлической фазы в полупроводниковую. Со вторыми мы связываем

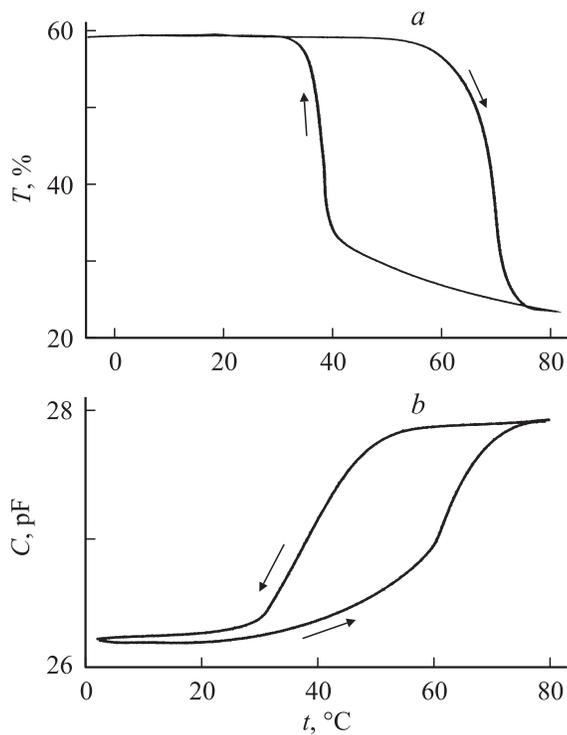


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента пропускания (а) и электрической емкости (b) образца NPG17:VO₂ после 9 h восстановления в H₂. $\lambda = 1.15 \mu\text{m}$, $f = 1 \text{ kHz}$.

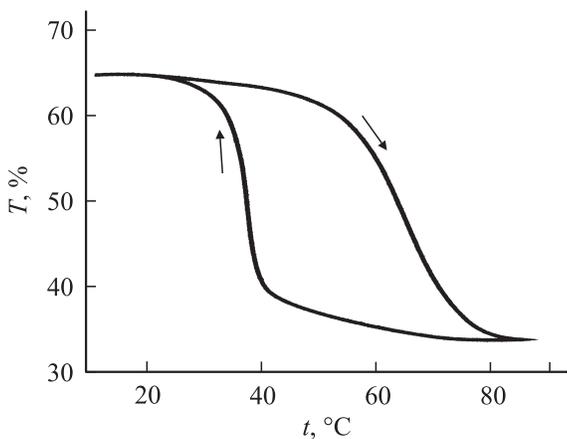


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента пропускания образца NPG7:VO₂ после 9 h восстановления в H₂. $\lambda = 1.15 \mu\text{m}$.

второй максимум пропускания, который наблюдается на рис. 2, а при более высоких температурах. В целом из-за присутствия двухфазных частиц петли гистерезиса емкости и светопропускания сдвинуты в сторону низких температур и не замыкаются при 0°C.

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что на каждой стадии восстановления образцов в водороде фазовый переход наблюдается лишь в некоторой части кристаллитов, находящихся в порах матрицы.

Увеличение времени восстановления приводит к тому, что центр тяжести распределения частиц, содержащих диоксид ванадия, смещается все время в сторону более крупных частиц, тогда как мелкие металлизуются и уже не вносят вклада в изменение оптических и электрических свойств композита в исследуемой области температур. С увеличением среднего размера частиц, в которых наблюдается фазовый переход, можно связать увеличение ширины петли гистерезиса электрической емкости (рис. 2, d и 3, b). Подобное увеличение ширины петель гистерезиса при увеличении размера зерен, составляющих пленку, наблюдалось в [21]. Возможное объяснение этого явления дано в [20].

Оценка среднего размера наночастиц дает величину 6–8 nm для NPG17 и 2–4 nm для NPG7. В стеклах обоих типов после 9 h восстановления в водороде фазовый переход сопровождается резким изменением коэффициента пропускания в температурном интервале 40–75°C (рис. 3, 4). Это указывает на то, что в порах стекла синтезированы кристаллические наночастицы VO₂ с высокой степенью стехиометрии. Следует отметить, что температурная протяженность петли гистерезиса, полученной для образца NPG7, в 1.5 раза больше той же величины для NPG17. Главный вклад в формирование петли гистерезиса после девятичасового восстановления в водороде вносят наиболее крупные частицы. Судя по отсутствию явления просветления, они в основной своей массе однофазны. Поскольку в рассматриваемом случае нельзя говорить о когерентной связи кристаллитов со стенками пор, увеличение протяженности петель с уменьшением размера кристаллитов представляется естественным [22].

4. Моделирование оптических свойств наночастиц оксидов ванадия в порах стекла

В композитных средах с наночастицами, в которых наблюдается ФППМ, оптический отклик может формироваться не только за счет светоиндуцированного изменения эффективного показателя поглощения и преломления среды, но и за счет светоиндуцированного изменения сечения рассеяния наночастиц. Для оценки вклада изменения поглощения и рассеяния наночастиц при ФППМ в оптический отклик, а также для выяснения причины просветления среды при ФППМ на промежуточных стадиях обработки было проведено численное моделирование оптических свойств наночастиц VO₂ в порах стекла для полупроводниковой и металлической фаз.

Численное моделирование проводилось в приближении сферических частиц, имеющих размер много меньше длины волны. Так как наночастица не полностью заполняет пору стекла, в расчетах использовалась модель сферической наночастицы, состоящей из ядра (VO₂) и тонкой concentрической оболочки (воздух). Сечения

поглощения и рассеяния наночастицы с оболочкой описываются следующими выражениями [23]:

$$\sigma_a = \frac{8\pi^2 \sqrt{\epsilon_h} r_s^3}{\lambda} \text{Im}(\delta),$$

$$\sigma_s = \frac{128\pi^5 \epsilon_h^2 r_s^6}{3\lambda^4} |\delta|^2. \quad (4)$$

Здесь δ — поляризуемость наночастицы,

$$\delta = \frac{\epsilon_s \epsilon_a - \epsilon_h \epsilon_b}{\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b}, \quad \epsilon_a = \epsilon_c(3 - 2P) + 2\epsilon_s P,$$

$$\epsilon_b = \epsilon_c + \epsilon_c(3 - P), \quad P = 1 - \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^3,$$

$\epsilon_h, \epsilon_c, \epsilon_s$ — диэлектрическая проницаемость среды, ядра и оболочки соответственно, r_c — радиус ядра, r_s — радиус оболочки, λ — длина волны излучения.

Металлические наночастицы при определенных условиях могут резонансным образом взаимодействовать с электромагнитной волной благодаря возбуждению поверхностных плазмонов. Условием возникновения плазмонного резонанса является обращение в нуль действительной части знаменателя поляризуемости наночастицы [23]

$$\text{Re}(\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b) = 0. \quad (5)$$

При моделировании использовались оптические константы VO_2 из [24] для спектрального интервала $\lambda = 0.8\text{--}1.8\ \mu\text{m}$, радиус ядра и оболочки — $r_c = 4\ \text{nm}$ и $r_s = 8.5\ \text{nm}$ соответственно. Показатель преломления стекла — 1.45. В расчете использовались экспериментально измеренные оптические константы поликристаллической пленки стехиометрического VO_2 в полупроводниковой и металлической фазах для длины волны $1.15\ \mu\text{m}$: полупроводниковая фаза — $n = 3.06$, $k = 0.52$, металлическая фаза — $n = 1.69$, $k = 1.7$.

Расчетные спектральные зависимости сечения поглощения и рассеяния стехиометрических наночастиц VO_2 в порах стекла для полупроводниковой и металлической фаз показаны на рис. 5. Из рисунка видно, что в спектральном интервале $0.8\text{--}1.2\ \mu\text{m}$ происходит существенное увеличение сечения поглощения наночастиц при ФППМ за счет плазмонного резонанса. Максимум плазмонного резонанса приходится на $\lambda = 0.8\ \mu\text{m}$. В то же время изменение сечения рассеяния во всем спектральном интервале мало и отношение $\Delta = \sigma_s(M)/\sigma_s(S)$ близко к единице (M и S — металлическая и полупроводниковая фазы VO_2 соответственно). Таким образом, в спектральном интервале $0.8\text{--}1.8\ \mu\text{m}$ основной вклад в оптический отклик среды вносит увеличение поглощения наночастиц при ФППМ. Аналогичная ситуация наблюдается в видимой области спектра. Однако модуляция сечения поглощения в этом случае значительно ниже из-за отсутствия плазмонного резонанса и малого изменения оптических констант VO_2 при ФППМ в указанном спектральном интервале.

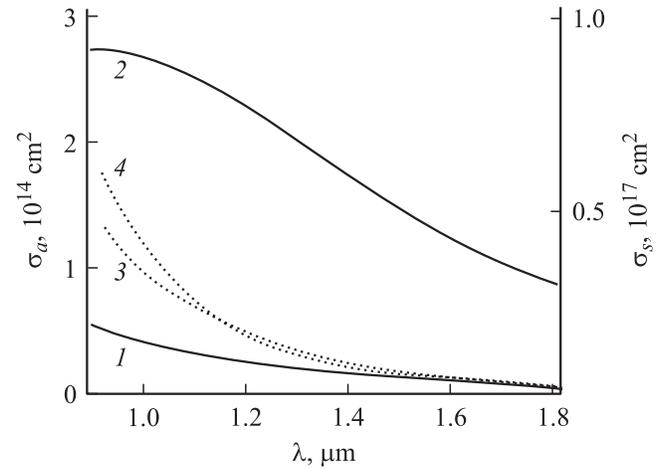


Рис. 5. Расчетные спектральные зависимости изменений сечений поглощения и рассеяния стехиометрических наночастиц VO_2 в порах стекла при ФППМ. 1, 2 — σ_a , 3, 4 — σ_s . 1, 3 — до ФППМ, 2, 4 — после ФППМ.

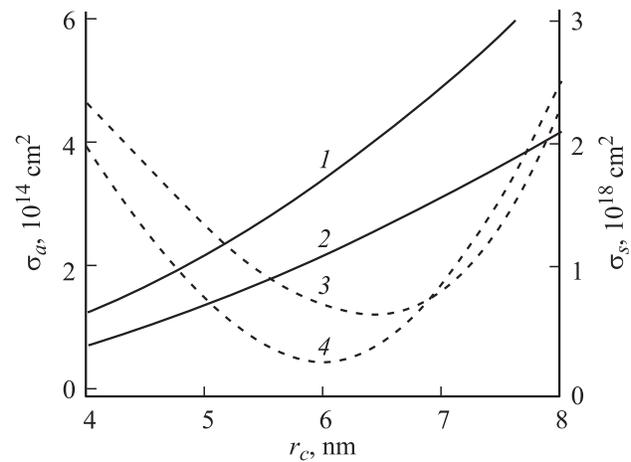


Рис. 6. Расчетные зависимости изменения сечений поглощения и рассеяния от радиуса наночастицы для наночастиц с высоким показателем поглощения в порах стекла при ФППМ. 1, 2 — σ_a , 3, 4 — σ_s . 1, 3 — до ФППМ, 2, 4 — после ФППМ. $\lambda = 1.15\ \mu\text{m}$.

Иная ситуация складывается, когда наночастица VO_2 имеет нарушенную стехиометрию и обладает повышенным поглощением в полупроводниковой и металлической фазах, либо включает в себя оксид ванадия в металлической фазе (двухфазная наночастица). Второй случай соответствует промежуточной стадии отжига, при которой может возникать наночастица с металлическим ядром (V_6O_{13}) и эпитаксиальной оболочкой из VO_2 . При этом эффективный коэффициент поглощения всей наноструктуры будет превышать коэффициент поглощения VO_2 в полупроводниковой фазе.

Расчет показывает, что в этом случае может возникать инверсия оптического отклика наночастиц, т.е. переход VO_2 в металлическое состояние будет приводить к

уменьшению сечений поглощения и рассеяния (рис. 6). Подобные эффекты возникают в наночастицах с диэлектрической оболочкой (в нашем случае — воздух) в спектральной области резонансного уменьшения светорассеяния. Условием такого резонанса является обращение в нуль действительной части числителя поляризуемости наночастицы [25]

$$\operatorname{Re}(\varepsilon_s \varepsilon_a - \varepsilon_h \varepsilon_b) = 0. \quad (6)$$

На рис. 6 показаны расчетные зависимости сечения поглощения и рассеяния наночастицы оксида ванадия, окруженной воздушной оболочкой, от радиуса наночастицы. При расчете предполагалось, что наночастица имеет ядро с металлической фазой (V_6O_{13}) и тонким слоем диоксида ванадия. Предполагалось также, что эффективные показатели преломления и поглощения такой наноструктуры в целом равны следующим величинам: до ФППМ — $n = 2$, $k = 2$, после ФППМ — $n = 1.9$, $k = 3$.

Из рисунка видно, что для наночастиц с $r_c < 7$ nm переход в состояние с высоким коэффициентом поглощения приводит к уменьшению сечений поглощения и рассеяния. Причиной этого является резонансный характер возбуждения собственных колебаний наночастицы и сильная зависимость характеристик этого резонанса от соотношения оптических и геометрических параметров наночастицы (см. условие (6)).

5. Нелинейно-оптические свойства композита с наночастицами диоксида ванадия

Исследования нелинейно-оптического отклика нанопористых стекол с наночастицами VO_2 проводились при комнатной температуре на длинах волн 1.06 и $0.53 \mu\text{m}$ ($\tau = 500$ ps), а также на длине волны $0.56 \mu\text{m}$ ($\tau = 30$ ps).

На рис. 7 показаны зависимости энергии прошедшего излучения от плотности энергии падающего излучения для нанопористых стекол NPG7 с наночастицами VO_2 в параллельном пучке. Нелинейно-оптический отклик для длины волны $1.06 \mu\text{m}$ возникает при $E_{\text{in}} = 1.5 \text{ mJ/cm}^2$. В видимой области спектра отклик формируется при $E_{\text{in}} = 5 \text{ mJ/cm}^2$. Отклонение кривой пропускания от линейности на длине волны $1.06 \mu\text{m}$ существенно выше, чем на длине волны $0.53 \mu\text{m}$. Это связано с тем, что изменение коэффициента поглощения VO_2 при ФППМ в ближнем ИК-диапазоне в несколько раз больше, чем в видимой области спектра [24]. Кроме того, оптический отклик среды с наночастицами VO_2 в спектральном интервале $1\text{--}1.5 \mu\text{m}$ усиливается за счет плазмонного резонанса.

Увеличение эффекта ограничения излучения при уменьшении длительности лазерного импульса для $\lambda = 0.56 \mu\text{m}$ может быть связано с вкладом светоиндуцированной генерации неравновесных носителей заряда

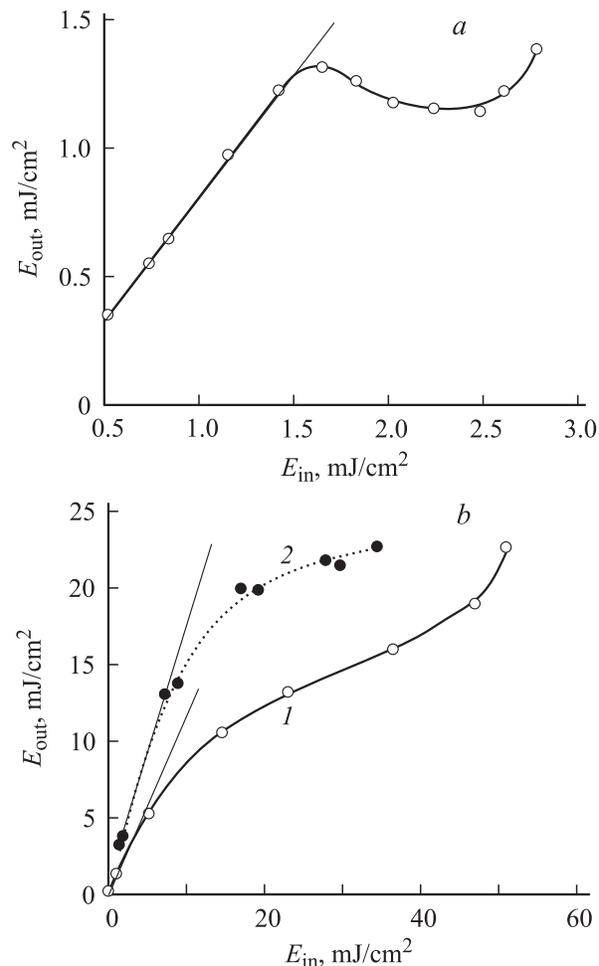


Рис. 7. Нелинейно-оптический отклик NPG7:VO₂. а) $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$, $\tau = 500$ ps; б) 1 — $\lambda = 0.56 \mu\text{m}$, $\tau = 30$ ps; 2 — $\lambda = 0.53 \mu\text{m}$, $\tau = 500$ ps.

в процесс ФППМ и инициирования электронного канала данного процесса.

6. Заключение

Разработан метод синтеза диоксида ванадия в нанопористых силикатных стеклах. Исследовано изменение оптических и электрических свойств полученных композитов, сопровождающее ФППМ в синтезированных наночастицах. Установлено, что композитная среда нанопористое стекло-диоксид ванадия обладает нелинейно-оптическими свойствами с пикосекундным быстродействием в видимом и ближнем ИК-диапазоне. Методами численного моделирования показано, что основной вклад в нелинейно-оптический отклик вносит светоиндуцированное изменение сечения поглощения наночастиц. Разработанная композитная среда может быть использована при создании быстродействующих оптических переключателей и ограничителей излучения видимого и ближнего ИК-диапазона.

Список литературы

- [1] W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt, J.I. Terukow, F.A. Tschudnowski, E. Wolf. Vanadiumoxide. Akademie-Verlag, Berlin (1983). 252 p.
- [2] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход полупроводник-металл и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [3] M.F. Becker, A.B. Buckman, R.M. Walser, T. Lepine, P. Georges, A. Brun. *J. Appl. Phys.* **79**, 2404 (1996).
- [4] A. Cavallieri, C. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.S. Kieffer. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 237 401 (2001).
- [5] M. Rini, A. Cavallieri, R.W. Schoenlen, R. Lopez, L.C. Feldman, R.F. Haglund, jr., L.A. Boatner, T.E. Haynes. *Opt. Lett.* **30**, 558 (2005).
- [6] О.П. Коновалова, А.И. Сидоров, И.И. Шаганов. *Опт. журн.* **66**, 13 (1999).
- [7] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя. *Квантовая электрон.* **6**, 1459 (1979).
- [8] М.И. Григорьев, А.С. Олейник, В.Ф. Смоляков. *Электрон. пром-сть* 5–6, 108 (1982).
- [9] О.Б. Данилов, О.П. Михеева, А.И. Сидоров, В.А. Климов, С.А. Тульский, Е.Б. Шадрин, И.Л. Ячев. *ЖТФ* **73**, 79 (2003).
- [10] H.-T. Kim, B.-G. Chae, D.-H. Youn, G. Kim, K.Y. Kuang, S.L. Maeng, Y.S. Lim. *New J. Phys.* **6**, 52 (2004).
- [11] R. Lopez, T.E. Haynes, L.A. Boatner, L.C. Feldman, R.F. Haglund. *Opt. Lett.* **27**, 1327 (2002).
- [12] А.В. Акимов, А.В. Вирченко, В.Г. Голубев, А.А. Каплян-ский, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Щербаков. *ФТТ* **45**, 231 (2003).
- [13] А.А. Остросаблина, А.И. Сидоров. *Опт. журн.* **72**, 36 (2005).
- [14] А.А. Остросаблина, О.П. Виноградова, А.И. Сидоров. *Опт. журн.* **73**, 17 (2006).
- [15] R. Lopez, T. Haynes, L. Boatner, L.C. Feldman, R.F. Haglund. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3161 (2001).
- [16] О.В. Андреева, И.Е. Обыкновенная, Е.Р. Гаврилюк, А.А. Парамонов, А.П. Кушнарченко. *Опт. журн.* **72**, 37 (2005).
- [17] П. Кофстад. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. Мир, М. (1975). 396 с.
- [18] Т.Г. Ланская, И.А. Меркулов, Ф.А. Чудновский. *ФТТ* **20**, 1201 (1978).
- [19] Р.А. Алиев, В.А. Климов. *ФТТ* **46**, 515 (2004).
- [20] Р.А. Алиев, В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов, А.И. Соболев, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **48**, 874 (2006).
- [21] J.Y. Suh, R. Lopez, L.G. Feldman, R.F. Haglund, jr. *J. Appl. Phys.* **96**, 1209 (2004).
- [22] И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **36**, 1643 (1994).
- [23] A.E. Neeves, M.H. Birnboim. *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 787 (1989).
- [24] M. Tazawa, P. Jin, S. Tanemura. *Appl. Opt.* **37**, 1858 (1998).
- [25] К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. Мир, М. (1986). 664 с.