

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЙ ЗАРЯД В ПЕРЕКЛЮЧАЕМОЙ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СТРУКТУРЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК–ДИЭЛЕКТРИК, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРАЛЬНОГО ЗОНДА

Л. М. Блинов*, В. В. Лазарев, С. П. Палто, С. Г. Юдин

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
119333, Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 января 2014 г.

Предложен новый метод исследования напряженности переменных макроскопических полей в каждом из элементов тонкопленочных гетероструктур сегнетоэлектрик–диэлектрик при их электрическом переключении. Для этого непосредственно измеряется локальное поле, окружающее молекулы диэлектрика. Важно, что диэлектрик имеет характерную очень узкую полосу поглощения, которая используется в качестве зонда электрического поля. Исследуемая в работе гетероструктура состоит из стеклянной подложки, прозрачного электрода, слоя полимерного сегнетоэлектрика (толщиной 170 нм), диэлектрического слоя (толщиной 40 нм) и полупрозрачного электрода. Оба функциональных слоя получены по технологии Ленгмюра–Блоджетт. К электродам прилагается переменное электрическое напряжение, а локальное поле, возникшее в диэлектрике, измеряется методом электропоглощения. С учетом фактора Лоренца локальное поле легко пересчитывается в макроскопическое поле в диэлектрике, а затем и в сегнетоэлектрике. При этом классическая схема Сойера–Тауэра используется как дополнительный инструмент, который позволяет определить величину переключаемого поверхностного заряда на границе диэлектрика с сегнетоэлектриком.

DOI: 10.7868/S0044451014060172

1. ВВЕДЕНИЕ

Вот уже четверть века, как не снижается интерес к тонкопленочным сегнетоэлектрикам [1–3], и это связано с фундаментальной проблемой низкоразмерных систем и общей тенденцией к разработке миниатюрных электронных и оптических приборов. Наряду с фундаментальными возникают практически очень важные проблемы, связанные с явлениями, ограничивающими временной ресурс сегнетоэлектрических приборов, таких как конденсаторы большой емкости или элементы переключаемой памяти. В тончайших так называемых мертвых слоях вблизи электродов пропадает сегнетоэлектрическое переключение [4–6], и причин для этого может быть много [7].

В эксперименте, как правило, не известны ни толщины мертвых слоев, ни их макроскопические

свойства, такие как диэлектрическая проницаемость или электропроводность, ни микроскопические свойства. Эти проблемы частично снимаются при работе с искусственно выращенными кристаллическими гетероструктурами (сверхрешетками), исходные параметры которых известны. Появляются также интересные *ab initio*-расчеты приэлектродных структур перовскитных сегнетоэлектриков [8]. Однако уже на макроскопическом уровне остаются нерешенные проблемы. Например, при исследовании переключения гетероструктуры с электродами, присоединенными к источнику напряжения, возникают следующие вопросы: каковы распределения напряженности переменных полей в каждом элементе гетероструктуры; каковы происхождение и роль слоев поверхностного заряда в гетероструктуре.

В данной работе мы отвечаем на эти вопросы, исследуя искусственную двуслойную гетероструктуру сегнетоэлектрик–диэлектрик, приготовленную методом Ленгмюра–Блоджетт с известными свойствами материалов. Сегнетоэлектрик, а именно сопо-

*E-mail: lev39blinov@gmail.com

лимер поливинилиденфторида с трифторэтиленом P(VDF-TrFE) (70/30 %) [9], хорошо зарекомендовал себя как один из лучших материалов, обеспечивающий переключение поляризации в сверхтонких слоях толщиной менее 10 нм [10], хотя его спонтанная поляризация обычно не превышает 0.08 К/м². Материал диэлектрического слоя, — мезозамещенный тетрафенил-порфирипалладия (TRP-Pd) выбран не случайно. Его спектральные свойства позволяют ему выполнять функцию зонда локального электрического поля в диэлектрическом элементе гетероструктуры [11,12]. Напряженность локального поля, измеряемого зондом, дает прямую информацию о макроскопических полях в диэлектрическом и сегнетоэлектрическом слоях, которая позволяет вычислить величину поверхностного заряда в области гетероперехода.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Для исследования полей при переключении поляризации в гетероструктуре мы применяем два основных метода: метод Сойера–Тауэра и метод штартк-спектроскопии, известный также как метод электропоглощения. Первым методом находят нормальную компоненту D_z электрической индукции в зависимости от внешнего переменного напряжения U_t , приложенного к электродам. Если между электродами помещен лишь один слой диэлектрика толщиной d , то среднее по толщине макроскопическое поле определяется просто: $E = U_t/d$. Система уравнений для мгновенных значений переменных макроскопических полей в двух слоях P(VDF-TrFE) (E_F) и TRP-Pd (E_d) хорошо известна. Сумма разностей потенциалов на каждом элементе гетероструктуры равна приложенному напряжению

$$U_t = E_F d_F + E_d d_d, \quad (1)$$

где d_F и d_d — толщины слоев соответственно сегнетоэлектрика и диэлектрика, а индукция определяется одним из уравнений Максвелла с учетом пространственных зарядов в гетероструктуре,

$$\frac{dD_z}{dz} = \rho,$$

где ρ — плотность объемного заряда. Если речь идет о поверхностном заряде σ , располагающемся на краях гетероструктуры или между ее элементами, то можно записать уравнение для скачка индукции в форме теоремы Гаусса [7, 13]

$$\Delta D_z = \varepsilon_0 \varepsilon_F E_F + P_z - \varepsilon_0 \varepsilon_d E_d = \sigma. \quad (2)$$

Здесь ε_F и P_z — диэлектрическая проницаемость (в слабом поле) и переключаемая часть спонтанной поляризации сегнетоэлектрика, ε_d — диэлектрическая проницаемость диэлектрика, а $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая постоянная.

Из уравнений (1) и (2) при отсутствии доменов в условиях относительно слабых полей в сегнетоэлектрике вытекают формулы для макроскопических полей в сегнетоэлектрическом и диэлектрическом слоях:

$$\begin{aligned} E_F &= \frac{U_t \varepsilon_d - d_d (P_z - \sigma) / \varepsilon_0}{\varepsilon_d d_F + \varepsilon_F d_d}, \\ E_d &= \frac{U_t \varepsilon_F + d_F (P_z - \sigma) / \varepsilon_0}{\varepsilon_d d_F + \varepsilon_F d_d}. \end{aligned} \quad (3)$$

Стоит отметить, что параметр σ , как правило, не известен, и поэтому поля в отдельных элементах гетероструктуры обычно вычисляются лишь для случая $\sigma = 0$.

По этой причине здесь предлагается использовать метод электропоглощения, который дает прямое измерение локального поля E_{loc} на зонде, которым является молекула TRP-Pd. При этом слой TRP-Pd является анизотропным (об этом — ниже) и, следовательно, фактор Лоренца $L = 1/3$, а так называемый фактор усиления $\gamma = (\varepsilon_d + 2)/3$ [14]. Отсюда получаем напряженность макроскопического поля на слое диэлектрика [15]

$$E_d = E_{loc} / \gamma. \quad (4)$$

В методе электропоглощения квадрат локального поля в анизотропном диэлектрическом слое находится по спектральному сдвигу характерной полосы поглощения материала, в данном случае TRP-Pd [12, 16, 17]. Молекула TRP-Pd не имеет дипольного момента, и сдвиг ее полосы зависит только от поляризуемости молекулы в основном α_g и возбужденном α_e состояниях. Разность $\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_g$ определяет спектральный сдвиг $\Delta\lambda$ полосы в электрическом поле E_{loc} :

$$\frac{hc}{\lambda^2} \Delta\lambda = \frac{1}{2} (\alpha_e - \alpha_g) E_{loc}^2, \quad (5)$$

где h и c — постоянная Планка и скорость света. Обычно поля порядка 10^8 – 10^9 В/м приводят к спектральным сдвигам порядка 0.01–1 нм, достаточно легко наблюдаемым в эксперименте с электропоглощением. Уравнения (1)–(5) будут использованы при обсуждении экспериментальных результатов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТ

3.1. Подготовка образцов

Гетероструктура состоит из слоя сегнетоэлектрика P(VDF-TrFE) состава 70:30 и слоя линейного диэлектрика TPP-Pd. Эта пара помещена между двумя электродами — прозрачным электродом из сплава окиси индия с оловом (ITO) и полупрозрачным алюминиевым электродом (рис. 1). Прозрачность электродов необходима для измерений методом электропоглощения. На стеклянной пластинке 1 вытравлена полоска ITO 2 длиной 15 мм и шириной $w = 4.7$ мм. Сополимер растворялся в циклогексаноне, и раствор наносился на поверхность воды в лентгюровской ванне. Поверхностный слой сжимался барьером до давления 3.7–3.8 мН/м, после чего методом горизонтального лифта осуществлялся перенос 63 поверхностных слоев сополимера на подложку с электродом.

Чтобы улучшить кристалличность материала, слой сегнетоэлектрика отжигался до 110°C в течение 1 ч. Толщина слоя $3 d_F = 170$ нм измерялась интерферометром МИИ-4. Раствор TPP-Pd в хлороформе наносился на поверхность воды в другой ванне при поверхностном давлении 0.7 мН/м, и повторялась процедура переноса семи агрегированных поверхностных слоев. В результате получался диэлектрический слой 4 толщиной $d_d = 40$ нм, измеренной по величине оптической плотности на характерной полосе поглощения слоя TPP-Pd ($\lambda = 435$ нм) после соответствующей калибровки. Диэлектрические проницаемости слоев P(VDF-TrFE) (в области линейности при малых полях) $\epsilon_F = 9$ и TPP-Pd $\epsilon_d =$

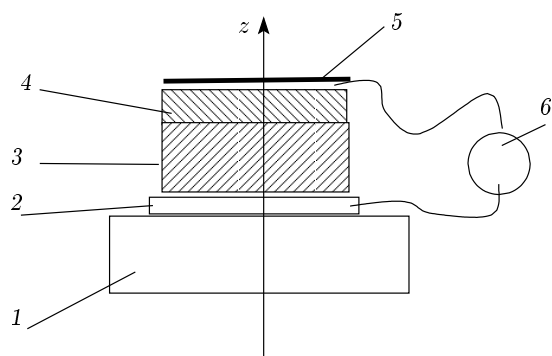


Рис. 1. Геометрия образца: 1 — стеклянная подложка; 2 — прозрачный электрод; 3 — сегнетоэлектрический слой толщиной 170 нм; 4 — слой зонда TPP-Pd толщиной 40 нм; 5 — полупрозрачный электрод; 6 — источник напряжения

$= 2.9$ определялись стандартным диэлектрическим мостом по емкости отдельно приготовленных образцов.

Наконец, на всю структуру напылялись в вакууме три полупрозрачные полоски алюминиевых электродов ($w = 3.75$ мм), перпендикулярные полоске ITO. Таким образом, получались три образца-конденсатора, каждый площадью $S = 17.6$ мм², и на всей структуре оставалось достаточно места для измерения оптической плотности слоя TPP-Pd с помощью оптоволоконного спектрометра Avaspec-2048 (Avantes) с многоэлементным CCD-сенсором. К электродам подводилось переменное напряжение $U_t = 0.5$ –40 В частотой 30 Гц.

Следует отметить, что, работая со спектральным зондом, важно знать величину фактора Лоренца L . Из-за сильной молекулярной агрегации [18] поверхностные слои на воде оказались очень толстыми (в несколько монослоев), и это гарантировало отсутствие заметной анизотропии слоя TPP-Pd. Поэтому, как и в случае кубической симметрии, мы полагаем $L = 1/3$ [15]. В других экспериментах, например при переносе слоев на поверхность воды из раствора циклогексанона, получают поверхностные монослои с менее симметричной упаковкой молекул TPP-Pd. Этот результат нуждается в дальнейшем исследовании.

3.2. Электрическая индукция и поляризация

Петли гистерезиса электрической индукции, наблюдаемые при переключении гетероструктуры низкочастотным напряжением $U_m \sin \omega t$ ($\omega/2\pi = 30$ Гц), показаны на вставке к рис. 2. Эти петли получены с помощью классического метода Сойера–Тауэра с применением интегрирующего конденсатора большой емкости ($C_0 = 1$ мкФ) в электрической цепи с исследуемой структурой, имеющей емкость в сотни раз меньше. На конденсаторе измеряется напряжение U_0 , и значение электрической индукции определяется непосредственно как $D = U_0 C_0 / S$ Кл/м². При максимальном напряжении U_m индукция в гетероструктуре достигает величины 0.024 Кл/м², которая значительно ниже индукции $D = 0.055$ Кл/м² слоя индивидуального сополимера толщиной $d_F = 170$ нм с коэрцитивным напряжением $U_{m,c} = 15$ В, помещенного между двумя алюминиевыми электродами. Кривая 1 на рис. 2 соответствует абсолютным значениям $D_m(U_m)$, полученным усреднением $\pm D_m$ для каждой петли гистерезиса. Вычитая из кривой D_m ее линейную часть D_{lin} (кривая 2), получаем пере-

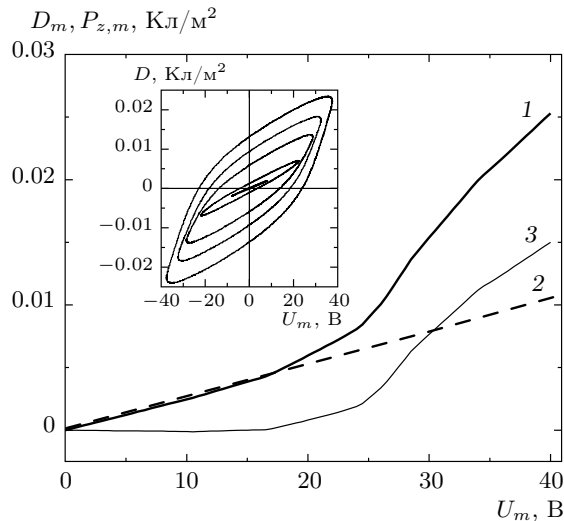


Рис. 2. Зависимости амплитуды индукции D_m (кривая 1) и переключаемой поляризации $P_{z,m}$ (кривая 3) от приложенного напряжения U_m . Прямая линия 2 показывает линейную часть D_m . На вставке: диэлектрическая индукция $D(U_m)$ в форме нескольких нарастающих петель гистерезиса при напряжениях $U_m = 8, 24, 30, 34, 38$ В

ключаемую часть поляризации $P_{z,m}$ (кривая 3), которая необходима для расчета полей на элементах гетероструктуры.

Обратимся теперь к уравнениям (1) и (2). В условиях, когда плотность поверхностного заряда σ не известна, для расчета полей обычно прибегают к так называемой конденсаторной модели, полагая $\sigma = 0$. Полезно и здесь вычислить макроскопические поля в сегнетоэлектрическом (E_F) и диэлектрическом (E_d) слоях, используя уравнения (3) при условии $\sigma = 0$. Результат показан на рис. 3. В этой модели обращает на себя внимание исключительно высокое поле в диэлектрике, $E_d = 7.6 \cdot 10^8$ В/м, и слабое поле в сегнетоэлектрике, $E_F = 5.65 \cdot 10^7$ В/м, при максимальном среднем поле $E_{t,max} = U_{m,max} / (d_F + d_d) = 1.9 \cdot 10^8$ В/м. Таким образом, модель предполагает 13.5-кратную разницу полей на элементах гетероструктуры. Вычислим теперь величину макроскопического поля на диэлектрике, исходя из локального поля на спектральном зонде.

3.3. Спектральный зонд, электропоглощение и локальное поле

Спектральным зондом электрического поля является диэлектрик TRP-Pd с узкой молекулярной

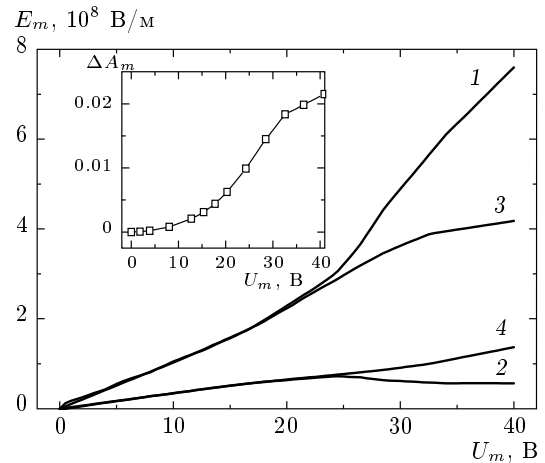


Рис. 3. Зависимости макроскопических полей на элементах гетероструктуры: кривые 1 и 2 соответствуют полям в диэлектрике E_d и сегнетоэлектрике E_F , при условии $\sigma = 0$ (отсутствие поверхностных зарядов); кривые 3 и 4 — полям в диэлектрике E_d^* и сегнетоэлектрике E_F^* , полученным непосредственно с помощью зонда локального поля. На вставке: зависимость амплитуды инкремента оптической плотности зонда ΔA_m на длине волны $\lambda = 437$ нм от амплитуды внешнего напряжения U_m

полосой поглощения, оптическая плотность A которой показана на рис. 4. Молекула TRP-Pd не имеет дипольного момента, и полоса при $\lambda = 435$ нм характеризуется только разностью поляризуемостей молекулы в основном и возбужденном состояниях, которая для TRP-Pd найдена ранее [12]: $\Delta\alpha = (1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-39}$ Ф·м², или $\Delta\alpha = 9 \pm 2$ Å³. Она определяет индуцированный полем спектральный сдвиг $\Delta\lambda$ обсуждаемой полосы поглощения в соответствии с уравнением (5). Благодаря наличию производной $\partial A / \partial \lambda$, сдвиг полосы переходит в добавку к оптической плотности, т. е. к инкременту $\Delta A_m = \Delta\lambda \partial A / \partial \lambda$. Именно эта величина измеряется модуляционным методом в области поглощения света молекулярным зондом при подаче переменного напряжения U_m на гетероструктуру.

В качестве примера на рис. 4 показан спектр инкремента оптической плотности ΔA_m в интервале длин волн 400–500 нм при подаче внешнего напряжения $U_m = 16$ В частотой 30 Гц. Это типичный спектр электропоглощения, полученный с помощью измерения пропускания света, прошедшего сквозь образец, когда переменное электрическое поле приложено к гетероструктуре. Изменения пропускания происходят только в диэлектрическом слое, так как слой сегнетоэлектрика в том же спектральном интервале

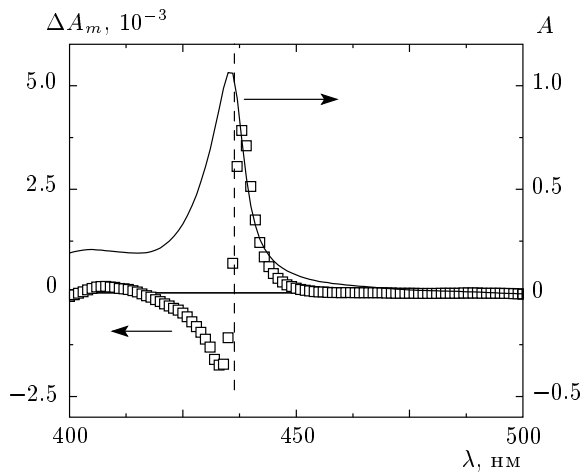


Рис. 4. Спектральный зонд: A — оптическая плотность выбранной узкой полосы ТРР-Pd с максимумом на длине волны $\lambda = 435$ нм; ΔA_m — «±»-добавка (инкремент) к оптической плотности A , появившаяся из-за спектрального сдвига полосы под действием локального поля (амплитуда внешнего напряжения $U_m = 16$ В)

совершенно прозрачен. Кроме монохроматора здесь необходимы фотумножитель, усилитель сигнала и схема синхронного детектирования на двойной частоте приложенного поля (60 Гц), поскольку в соответствии с уравнением (5) наблюдаемый эффект в ТРР-Pd квадратичен по полю [17]. Нас, однако, интересует не сам спектр, а зависимость амплитуды инкремента оптической плотности ΔA_m от приложенного напряжения [11, 19] на наиболее удобной в данном случае длине волны проходящего света ($\lambda = 437$ нм), т. е. там, где производная $\partial A / \partial \lambda$ максимальна ($\partial A / \partial \lambda = 1.9 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$). На вставке к рис. 3 показана зависимость ΔA_m от напряжения U_m , приложенного к гетероструктуре.

С помощью полученной зависимости $\Delta A_m(U_m)$ с учетом уравнения (5) можно найти локальное поле в слое диэлектрика, а уравнение (4) дает макроскопическое поле в том же слое:

$$E_d^* = \pm \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{4hc\Delta A_m}{\Delta\alpha(\lambda^2\partial A/\partial\lambda)}}. \quad (6)$$

Верхний индекс «*» всюду означает, что макроскопическое поле найдено через локальное поле. В выражении (6) в числителе под знаком корня следует отметить дополнительный множитель 2, появившийся при разложении квадрата поля на фурье-компоненты, одна из которых, $\sin^2 \omega t = (1 - \cos 2\omega)/2$, синхронно детектируется на час-

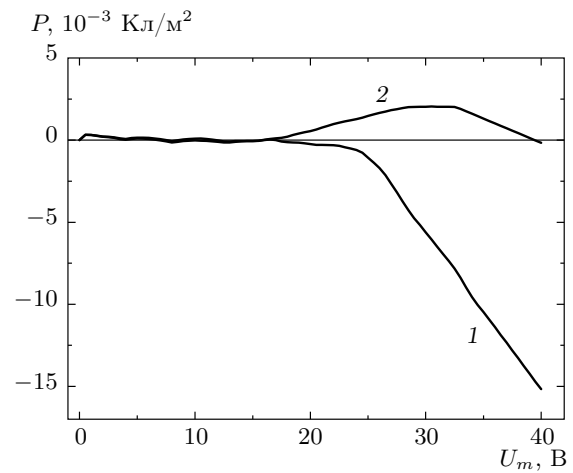


Рис. 5. Плотность поверхностного заряда σ (кривая 1) и суммарная поляризация $P_z + \sigma$ (кривая 2) в зависимости от внешнего напряжения U_m на гетероструктуре

тоте 2ω . Кривая напряженности макроскопического поля в диэлектрическом элементе гетероструктуры, $E_d^*(U_m)$, полученная через локальное поле, также показана выше на рис. 3 для сравнения с расчетными кривыми в конденсаторной модели. Здесь же приведена и кривая $E_F^*(U_m)$, рассчитанная с помощью уравнения (1). На рисунке хорошо видно совпадение кривых E_d^* и E_d , а также E_F^* и E_F при малых значениях внешнего поля, и, следовательно, в этой области конденсаторная модель справедлива. Отклонения от конденсаторной модели наблюдаются при внешних напряжениях $U_m > 22$ В. Максимальные значения макроскопических полей равны $E_d^* = 4.2 \cdot 10^8$ В/м и $E_F^* = 1.35 \cdot 10^8$ В/м при $U_m = 40$ В.

4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Напряженности макроскопического поля в обоих элементах гетероструктуры найдены с помощью спектрального зонда без использования уравнения (2). При известных значениях E_d^* и E_F^* и параметров слоев можно вернуться к уравнениям (3) и рассчитать величину суммарной поляризации $P_{sum} = P_z + \sigma$, т. е. переключаемой поляризации P_z , частично экранированной плотностью поверхностного заряда σ :

$$P_{sum} = \frac{\epsilon_0}{d_F} [E_p(\epsilon_d d_F + \epsilon_F d_d) - U_t \epsilon_F]. \quad (7)$$

Результат расчета величин P_{sum} и σ показан на рис. 5. Их можно сравнить с величиной неэкранированной поляризации P_z на рис. 2. Оказалось, что плотность поверхностного заряда при максимальном внешнем переменном напряжении $U_m = 40$ В полностью компенсирует переключаемую поляризацию сегнетоэлектрика ($\sigma = -0.015$ Кл/м²). Мы полагаем, что при переключении сегнетоэлектрика часть заряда инжектируется из алюминиевого электрода и «просачивается» сквозь относительно тонкий (40 нм), ближайший к этому электроду слой TRP-Pd, оставляя в каждом полуволновом цикле положительный или отрицательный поверхностный заряд на границе диэлектрического слоя с сегнетоэлектрическим. Это приводит к возникновению дополнительного встречного поля в диэлектрическом слое, которое снижает полное поле на этом слое $E_d > E_d^*$, как и показано на рис. 3.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен новый метод исследования напряженности переменных макроскопических полей в элементах тонкопленочной гетероструктуры сегнетоэлектрик–диэлектрик при их электрическом переключении. Исследуемая гетероструктура состоит из стеклянной подложки, прозрачного электрода ИТО, слоя полимерного сегнетоэлектрика P(VDF-TrFE) толщиной 170 нм, диэлектрического слоя тетрафенил-порфирина палладия (TRP-Pd) толщиной 40 нм и полупрозрачного электрода из алюминия. Функциональные слои получены по технологии Ленгмюра–Блоджетт. Важно, что диэлектрик имеет характерную, очень узкую молекулярную полосу поглощения, которая используется в качестве зонда электрического поля. К электродам прилагается переменное поле, что приводит к возникновению локального поля в окрестности молекул TRP-Pd. Локальное поле вызывает спектральный сдвиг характерной полосы. Благодаря достаточно прозрачным электродам, этот сдвиг измеряется методом электропоглощения. С учетом фактора Лоренца локальное поле легко пересчитывается в макроскопические поля в диэлектрике и сегнетоэлектрике. Найденные спектральным методом локальные поля E_d^* и E_F^* оказались более близкими друг к другу по величине, чем поля E_d и E_F в конденсаторной модели. Благодаря использованию метода штарк-спектроскопии, по-видимому, впервые оказалось возможным экспериментально найти величину поверхностного заряда в гетероструктуре с сегнетоэлектрическим слоем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00214а). Авторы благодарны А. С. Семейкину и Н. В. Усольцевой (Ивановский государственный университет) за предоставление образцов TRP-Pd.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
2. J. F. Scott, *Science* **315**, 954 (2007).
3. Z. Hu, M. Tian, B. Nisten et al., *Nature Mater.* **8**, 62 (2009).
4. P. K. Larsen, J. M. Dormans, D. J. Taylor et al., *J. Appl. Phys.* **76**, 2406 (1994).
5. A. K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla et al., *J. Appl. Phys.* **78**, 2623 (1995).
6. A. M. Bratkovsky and A. P. Levanyuk, *Phys. Rev. B* **63**, 132103 (2002).
7. A. K. Tagantsev, I. Stolichnov, E. Colla et al., *J. Appl. Phys.* **90**, 1387 (2001).
8. J. Junquera and P. Ghosez, *Nature* **422**, 506 (2003).
9. T. Furukawa, *Phase Transitions* **18**, 143 (1989).
10. A. V. Bune, V. M. Fridkin, S. Ducharme et al., *Nature* **391**, 874 (1998).
11. Л. М. Блинов, В. В. Лазарев, А. С. Семейкин и др., *Кристаллография* **58**, 311 (2013).
12. Л. М. Блинов, В. В. Лазарев, С. Г. Юдин, *Опт. и спектр.* **116**, 105 (2014).
13. I. H. Campbell, M. D. Joswick, and I. D. Parker, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3171 (1995).
14. C. K. Purvis and P. L. Taylor, *Phys. Rev. B* **26**, 4564 (1982).
15. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978), с. 472.
16. В. Липтэй, в сб. *Современная квантовая химия*, т. 1, Мир, Москва (1968), с. 274.
17. С. П. Палто, А. В. Сорокин, А. А. Тевосов и др., *Опт. и спектр.* **98**, 627 (2005).
18. A. V. Kazak, N. V. Usoltseva, S. G. Yudin et al., *Langmuir* **28**, 16951 (2012).
19. L. M. Blinov, V. V. Lazarev, S. G. Yudin, and S. P. Palto, *Письма в ЖЭТФ* **95**, 175 (2012).