

03,09

Влияние легирования 3d-элементами (Co, Ni, Cu) на собственную дефектную структуру и фотокаталитические свойства наноструктурированного ZnO с трубчатой морфологией агрегатов

© М.А. Мелкозерова, В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, Е.В. Шалаева,
И.В. Бакланова, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: melkozerova@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2013 г.
В окончательной редакции 3 июня 2013 г.)

Методами спектроскопии оптического поглощения и электронного парамагнитного резонанса исследованы полученные прекурсорным способом наноструктурированные твердые растворы состава $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$) с трубчатой формой агрегатов. Установлена зависимость концентрации собственных дефектов V_O^+ и ширины эффективной запрещенной зоны от типа легирующего элемента. На примере реакции окисления растворенного в воде гидрохинона показано, что повышение фотокаталитической активности в ряду $ZnO \rightarrow Zn_{0.95}Ni_{0.05}O \rightarrow Zn_{0.95}Co_{0.05}O \rightarrow Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра коррелирует с уменьшением в этом ряду ширины запрещенной зоны и увеличением количества кислородных вакансий V_O^+ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-03-00453-а, 13-03-00265-а) и проектов Президиума РАН № 12-У-3-1009, 12-Т-3-1009.

1. Введение

Оксид цинка со структурой вюртцита относится к группе многофункциональных полупроводниковых материалов, представляющих интерес для специалистов различных областей науки и техники. Круг потенциального применения ZnO обширен и включает фотокатализаторы окисления, газовые сенсоры, варисторы, плоские полевые дисплеи, сверхтонкие гибкие экраны, светодиоды, сверхбыстрые сцинтилляторы, подложки для получения тонких пленок нитрида галлия. В настоящее время большое внимание обращено на создание фундаментальных основ синтеза наноструктурированного оксида цинка с различной морфологией частиц, обладающего фотокаталитической активностью в реакциях низкотемпературного разложения органических веществ в водной и газовой фазах за счет использования фотонного излучения видимой области спектра.

Как известно, принцип фотокаталитического действия полупроводниковых материалов основан на генерации под воздействием возбуждающего излучения свободных носителей заряда (электронов и дырок), которые принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих на поверхности. При этом энергия поглощаемых материалом фотонов должна превышать энергию, необходимую для перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Поскольку ширина запрещенной зоны ZnO велика (3.35 eV), то спектральный диапазон его фотокаталитической активности ограничен ультрафиолетовой (УФ) областью. С целью достижения фотокаталитического эффекта в видимой области

оксид цинка легируют *d*-элементами [1–4]. При введении в решетку полупроводника примесных атомов в зоне запрещенных энергий образуются дополнительные энергетические уровни, что оказывает влияние на энергетический спектр электронов [2,4–6] и сдвигает процесс фотокатализа в видимый диапазон спектра.

Однако наличие примесей не единственный фактор, определяющий энергетический спектр оксида цинка со структурой вюртцита. Большую роль в формировании оптических и фотокаталитических свойств этого материала играют собственные точечные дефекты (например, кислородные вакансии), которые не только служат ловушками для электронов и дырок в объеме ZnO, но и выступают в качестве окислительных центров и центров сорбции на его поверхности [7–9]. Поскольку введение примесей может сопровождаться перестройкой электронных уровней таких дефектов и вызывать значительное изменение их концентрации, исследование влияния допирования на собственную дефектную структуру оксида цинка и установление ее зависимости от типа легирующей добавки требуют особого внимания при рассмотрении фотокаталитических свойств этого материала.

Ранее нами были представлены результаты исследования фотокаталитических свойств полученных прекурсорным способом нанокристаллических твердых растворов $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Co, Cu, V$) [10–12]. Установлена их фотокаталитическая активность в реакции окисления гидрохинона в водной среде при облучении в УФ- и видимом диапазонах спектра и ее зависимость от концентрации примесей.

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния типа легирующего элемента на собственную дефектную структуру оксида цинка, а также на его оптические и фотокаталитические свойства. В качестве объектов исследования были выбраны твердые растворы состава $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Co, Ni, Cu$), полученные в виде поликристаллов с трубчатой формой агрегатов, сочетающих в себе свойства микро- и наноструктурированных материалов.

2. Методика эксперимента

Синтез образцов $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$) осуществляли прекурсорным способом, используя в качестве прекурсоров формиатогликоляты состава $Zn_{0.95}M_{0.05}(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$, которые отжигали на воздухе при $500^\circ C$ в течение двух часов. Схема синтеза включает следующие основные шаги: $Zn_{1-x}M_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O + HOCH_2CH_2OH \rightarrow Zn_{1-x}M_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ (нагревание на воздухе) $\rightarrow ZnO$ (нанотрубки). Формиаты $Zn_{1-x}M_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ получали действием муравьиной кислоты на смеси спектрально чистого оксида цинка и карбонатов кобальта, никеля и меди при нагревании. Подробно методика получения $Zn_{1-x}M_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ и $Zn_{1-x}M_xO$ описана в работе [13].

Рентгенофазовый анализ продуктов термолитиза осуществляли с помощью автоматического дифрактометра MAXima-X XRD-7000 (Shimadzu) ($Cu_{K\alpha}$ -излучение). Элементный анализ исследуемых образцов на содержание цинка, кобальта, никеля и меди выполняли методами атомной адсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен-воздух на приборе Perkin-Elmer и атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивной плазмой JY-48. Содержание углерода определяли с помощью экспресс-анализатора „Метавак-CS“ по количеству выделившегося CO_2 при сжигании образца в токе кислорода и термогравиметрически на термоанализаторе TG-DTA SETARAM-92. Морфологические и микроструктурные характеристики синтезированных образцов устанавливали методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ) с помощью электронных микроскопов JSM-6390 LA, JEM-200C (Jeol), Philips CM-30. Спектры оптического поглощения записывали в диапазоне длин волн 190–900 nm на спектрофотометре UV-2401 PC (Shimadzu) с использованием $BaSO_4$ в качестве стандарта. Спектры ЭПР регистрировали в X-диапазоне при комнатной температуре на спектрометре CMS-8400 (Adany). Количество парамагнитных центров в ZnO и $Zn_{1-x}M_xO$ определяли по интегральной интенсивности сигнала ЭПР, используя в качестве эталона $CrCl_3$ (осч). Фотокаталитическую активность твердых растворов $Zn_{1-x}M_xO$ оценивали по их влиянию на скорость окисления гидрохинона (чда) в водной среде при воздействии УФ- и видимого излу-

чения. Концентрация исходного раствора гидрохинона составляла $4.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Для облучения растворов в УФ- и видимом диапазонах использовали лампу БУФ-15 ($\lambda_{max} = 253$ nm) и люминесцентную лампу синего света с максимумом излучения в области 440–460 nm. Изменение концентрации гидрохинона в растворе регистрировали вольтамперометрически на полярографе ПУ-1 при скорости изменения потенциалов 0.030 V/s.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенофазового и элементного анализа, все синтезированные образцы $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$) были однофазными и не содержали примесей, в том числе свободный углерод, их дифрактограммы имели профиль, характерный для оксида цинка со структурой вюртцита. Термическое разложение формиатогликолятов $Zn(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ и $Zn_{1-x}M_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ и превращение их в ZnO и $Zn_{1-x}M_xO$ протекают с передачей частицам продуктов термолитиза внешней формы кристаллов прекурсоров [12–15]. Частицы недопированного ZnO и твердых растворов $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$), полученных термообработкой прекурсоров на воздухе при $500^\circ C$, представляют собой протяженные агрегаты микрометрового размера, имеющие тонкую волокнистую структуру (рис. 1, a). С помощью метода ПЭМ установлено, что волокна, формирующие эти агрегаты, независимо от типа легирующего элемента имеют трубчатое строение. Светлопольные электронно-микроскопические изображения всех образцов проявляют характерный для трубчатой морфологии дифракционный контраст (рис. 1, b). Поперечное сечение трубчатых квазиодномеров составляет 100–300 nm. На электронно-дифракционных картинах, полученных для индивидуальных трубчатых агломератов ZnO и $Zn_{0.95}M_{0.05}O$, наблюдается система сплошных дебаевских колец, индицируемых гексагональной вюртцитной структурой, что свидетельствует о поликристаллическом строении квазиодномеров (рис. 1, c). На основании анализа темнопольных и высокоразрешающих электронно-микроскопических изображений определены размеры индивидуальных кристаллитов $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$), они составляют 20–30 nm (рис. 1, d).

На рис. 2 приведены спектры оптического поглощения синтезированных по описанной выше прекурсорной методике образцов $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$). Как видно из рисунка, край полосы фундаментального поглощения полученных твердых растворов смещен в область более низких энергий относительно полосы поглощения исходного реактива ZnO . С целью определения значений эффективной ширины запрещенной зоны $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$) спектры поглощения были приведены к виду $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. Зависимость коэффициента поглощения оксида цинка как прямого полупроводника от частоты вблизи края поглощения описывается

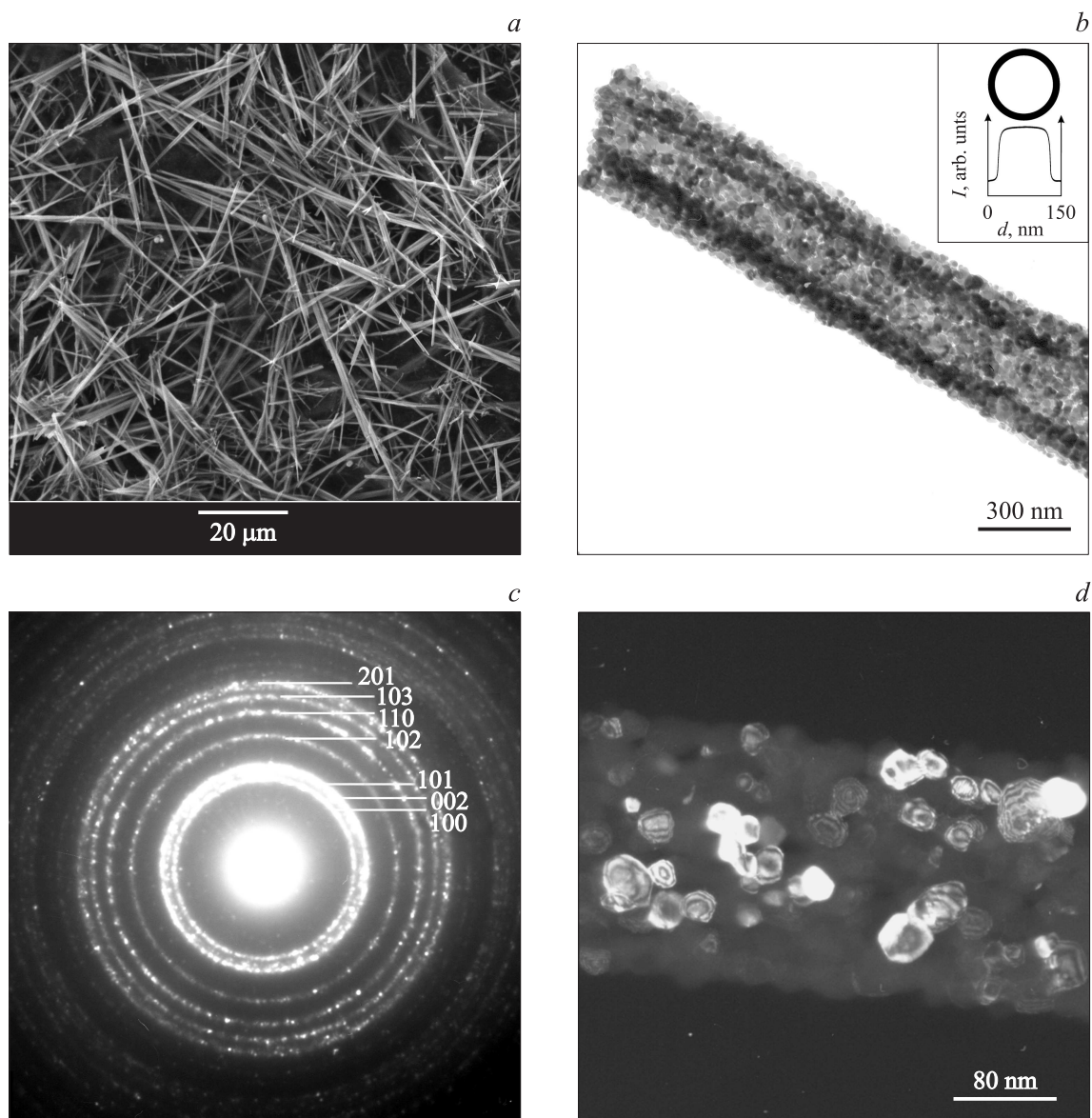


Рис. 1. Морфология и структура $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$). *a* — РЭМ изображение, *b* — светлопольное электронно-микроскопическое изображение трубчатых частиц (на вставке — распределение дифракционной интенсивности), *c* — электронно-дифракционная картина индивидуальной трубчатой частицы, *d* — темнопольное электронно-микроскопическое изображение в группе рефлексов (100), (002) и (101), позволяющее выявить наноскопические размеры кристаллитов.

уравнением

$$\alpha(\nu) = [A(h\nu - E_g)^{1/2}]/h\nu, \quad (1)$$

где α — коэффициент поглощения, $h\nu$ — энергия фотона, E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, A — не зависящая от частоты ν постоянная [16]. Согласно этому уравнению, ширина оптической щели может быть получена экстраполяцией линейного участка зависимости $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ до пересечения с осью абсцисс (вставка на рис. 2). Установленные таким образом значения оптической ширины запрещенной зоны представлены в таблице. Наименьшим значением оптической

щели, 3.10 eV, характеризуется образец, содержащий медь $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$.

Особого внимания заслуживает тот факт, что смещение края полосы фундаментального поглощения в область более низких энергий наблюдается не только в спектрах $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$), но и в спектре трубчатых квазиодномеров недопированного ZnO. Для нанокристаллического оксида цинка, не содержащего примесей, напротив, можно было ожидать синий сдвиг края полосы поглощения, связанный с эффектами размерного квантования и фононного конфинмента [17–21]. Однако влияние этих факторов на ширину оптической щели ZnO становится наиболее заметным в

Экспериментальные значения эффективной ширины запрещенной зоны и концентрации собственных дефектов V_{O}^+ в недопированном ZnO и твердых растворах $\text{Zn}_{0.95}M_{0.05}\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), значения остаточной концентрации гидрохинона после окисления на воздухе в присутствии $\text{Zn}_{0.95}M_{0.05}\text{O}$ при облучении в ультрафиолетовом и синем диапазонах в течение 7 h

Образец	Ширина запрещенной зоны, eV	Концентрация вакансий V_{O}^+ , 10^{15} spin/g	Остаточная концентрация гидрохинона $C_M \cdot 10^4$, mol/l	
			УФ-диапазон	Синий свет
ZnO*	3.23	—	—	—
ZnO**	3.20	2.5	1.44	1.76
$\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$	3.20	3	1.04	0.53
$\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$	3.12	5	0.5	0.48
$\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$	3.10	8	0	0.45

* Исходный реактив.

** Образец, полученный при термоллизе формиатогликолята цинка.

материалах с размерами индивидуальных кристаллитов, не превышающими 10–15 nm [17–19]. Поскольку размеры кристаллитов полученного нами недопированного ZnO, как было показано выше, составляют 20–30 nm, эффект синего сдвига не выражен. Смещение края полосы поглощения этого образца в низкочастотную область мы связываем с высокой степенью собственной дефектности, обусловленной особенностями формирования структуры вюртцита при термоллизе формиатогликолята. Присутствие в структуре собственных дефектов, равно как и примесных центров, приводит к формированию в запрещенной зоне локальных уровней и, как следствие, появлению оптической плотности при энергиях меньше края фундаментального поглощения [22–24].

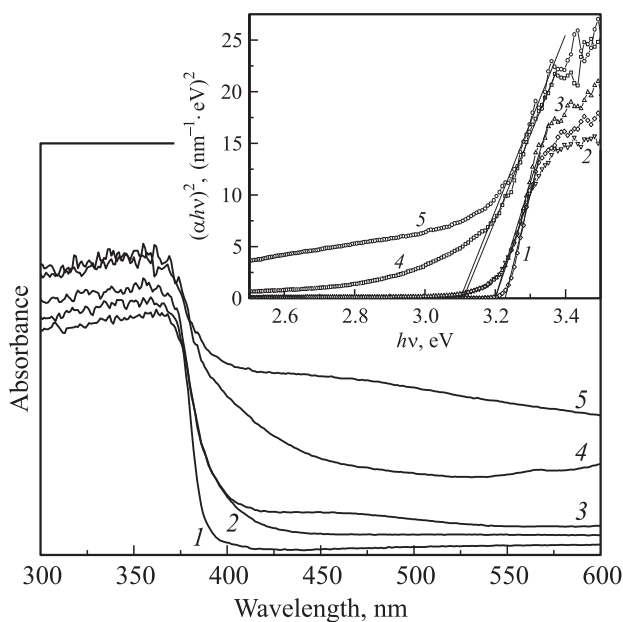


Рис. 2. Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах, зарегистрированные при комнатной температуре. 1 — исходный реактив ZnO, 2 — ZnO, полученный из формиатогликолята цинка, 3 — $\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$, 4 — $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$, 5 — $\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$. На вставке — зависимости $(\alpha hv)^2 = f(hv)$.

Ранее методом электронного парамагнитного резонанса нами было установлено, что недопированный оксид цинка, полученный в виде нанотрубок при термоллизе $\text{Zn}(\text{HCOO})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1/2}$, характеризуется высоким содержанием дефектов в кислородной подрешетке [15]. В спектре ЭПР этого образца присутствовала узкая симметричная линия лоренцевой формы ($\Delta H = 4.5 \pm 0.2$ G) с g -фактором, близким по величине к чисто спиновому значению и равным 2.002 ± 0.001 . Анализ литературных данных показывает, что сведения относительно принадлежности этой линии к тому или иному сорту собственных дефектов в ZnO достаточно противоречивы [25,26]. Первоначально данный сигнал связывали с междоузельными ионами кислорода O_i^- [27] и однократно заряженными вакансиями цинка V_{Zn}^- [28]. В настоящее время в результате многочисленных теоретических и экспериментальных исследований накоплен обширный материал, свидетельствующий о том, что указанная линия относится к кислородным вакансиям с одним захваченным электроном V_{O}^+ [24–26].

В работе [15] нами было показано, что интенсивность линии с g -фактором, равным 2.002, наблюдаемой нами в спектре выделенного из формиатогликолята ZnO, существенно зависит от температуры и состава газовой среды, при которых производился отжиг. При этом ширина и положение линии постоянны независимо от способа разложения прекурсора и условий последующей термообработки. Наиболее интенсивный сигнал зарегистрирован в спектре продукта термоллиза формиатогликолята в гелии при 500°C . При последующем прокаливании этого образца на воздухе при температурах $300\text{--}600^\circ\text{C}$ интенсивность линии экспоненциально убывала, а после отжига при 700°C сигнал исчезал. Подобная зависимость интенсивности линии от температуры отжига наблюдалась и в случае образца ZnO, полученного термоллизом прекурсора на воздухе. На основании этих данных и анализа представленных в литературе сведений был сделан вывод о том, что сигнал с $g = 2.002$ в спектре ЭПР полученного нами оксида

цинка связан с дефектами в кислородной подрешетке, а именно с кислородными вакансиями V_O^+ .

Линия ЭПР с g -фактором, равным 2.002, подобная обнаруженной ранее в спектре недопированного ZnO, зарегистрирована также в спектрах образцов $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$). Отсутствие указанного сигнала в спектре исходного реактива ZnO, использованного для синтеза прекурсоров, позволяет сделать вывод о том, что данный сигнал не связан с присутствующими в нем неконтролируемыми примесями. По площади под кривой поглощения линии с g -фактором, равным 2.002, определено количество парамагнитных центров V_O^+ (см. таблицу). Наибольшее количество вакансий V_O^+ содержится в образце $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ ($8 \cdot 10^{15}$ spin/g). В ряду $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O \rightarrow Zn_{0.95}Co_{0.05}O \rightarrow Zn_{0.95}Ni_{0.05}O \rightarrow ZnO$ количество таких центров уменьшается и в случае недопированного ZnO составляет $2.5 \cdot 10^{15}$ spin/g. Таким образом, введение в структуру ZnO изовалентных примесей Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} способствует ионизации нейтральных вакансий V_O^0 и превращению их в однозарядные V_O^+ .

Согласно результатам *ab initio* расчетов, вакансии V_O^+ в условиях термодинамического равновесия нестабильны и для их создания необходимо возбуждение системы [24]. Высокое содержание V_O^+ в образцах $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$) и недопированном ZnO мы связываем с наличием развитой поверхности, выявляемой методом ПЭМ и характерной для нанокристаллических трубчатых образований [10–15]. Определяющая роль поверхности в стабилизации дефектов типа V_O^+ подчеркивалась ранее неоднократно [29–31].

Помимо сигнала с g -фактором, равным 2.002, в спектрах образцов $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ и $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ присутствуют также широкие линии с g -факторами, равными 2.23 и 2.1 (рис. 3), принадлежащие соответственно катионам Co^{2+} ($d^7, S = 3/2$) и Cu^{2+} ($d^9, S = 1/2$), расположен-

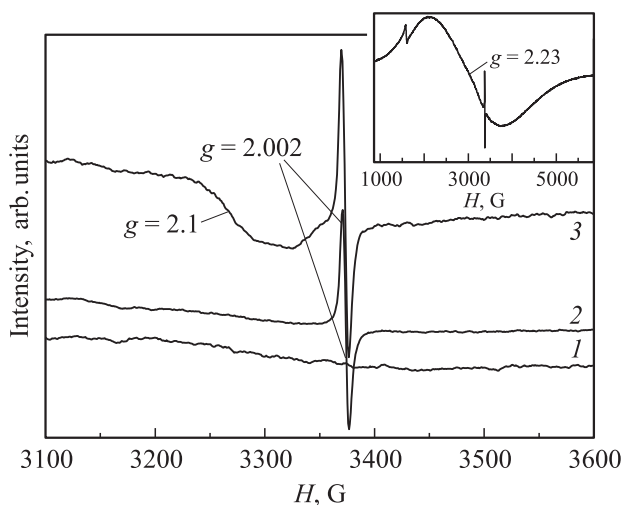


Рис. 3. Спектры ЭПР. 1 — исходный реактив ZnO, 2 — $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$, 3 — $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$. На вставке — $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ (сигнал при 1500 G относится к Fe^{3+} в стекле ампулы).

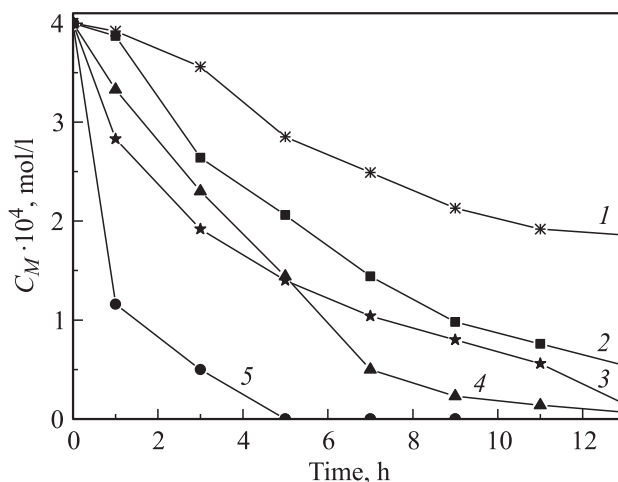


Рис. 4. Кинетические зависимости окисления гидрохинона при УФ-облучении. 1 — без катализатора, 2–5 — в присутствии в качестве катализатора исходного реактива ZnO (2), $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ (3), $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ (4), $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ (5).

ным в тетраэдрических позициях цинка. Асимметричная форма линии с g -фактором, равным 2.1, в спектре $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ указывает на анизотропию ближайшего кристаллического окружения.

Фотокаталитические свойства полученных образцов ZnO и $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$) рассматривали на примере реакции окисления гидрохинона в водной среде. Из представленных на рис. 4 концентрационных зависимостей, демонстрирующих изменение концентрации гидрохинона во времени в присутствии недопированного ZnO и твердых растворов $Zn_{0.95}M_{0.05}O$, видно, что введение примесей существенно повышает фотокаталитическую активность ZnO при облучении в УФ-диапазоне спектра. Наиболее эффективным в качестве фотокатализатора является образец, содержащий медь ($Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$). Сравнительно меньшей фотокаталитической активностью характеризуются образцы $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ и $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$. Поскольку все полученные образцы $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$), как было показано методами электронной микроскопии, обладают одинаковыми морфологическими и микроструктурными характеристиками, наблюдаемая разница в фотокаталитическом поведении $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$) обусловлена особенностями их электронного строения, связанными с присутствием в структуре собственных дефектов и примесных атомов разного сорта.

Интересным результатом работы представляется тот факт, что полученные твердые растворы $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$) и недопированный ZnO проявляют фотокаталитическую активность не только в УФ-области, но и в синем диапазоне спектра (см. таблицу). Как было показано выше, введение в ZnO примесей смещает край его оптического поглощения в область более низких энергий. Так, например, край оптического поглощения $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ наблюдается при ~ 400 nm,

что соответствует эффективной ширине запрещенной зоны 3.10 eV. Однако в условиях предпринятого эксперимента энергия возбуждающего излучения в видимой области значительно меньше этой величины (максимум излучения лампы синего света находится при 440–460 nm, ~ 2.8 eV) и недостаточна для проявления материалом фотокаталитической активности. В то же время методом ЭПР было показано, что все полученные образцы $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$) характеризуются высоким содержанием кислородных вакансий. На основании этих данных можно предположить, что высокая фотокаталитическая активность синтезированных $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$) и недопированного ZnO, наблюдаемая в синем свете, обусловлена наличием именно этого сорта дефектов.

4. Заключение

С использованием прекурсорной технологии осуществлен синтез трубчатых агрегатов с нанокристаллической структурой $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$). Методом спектроскопии оптического поглощения определены значения эффективной ширины запрещенной зоны. В ряду $ZnO \rightarrow Zn_{0.95}Ni_{0.05}O \rightarrow Zn_{0.95}Co_{0.05}O \rightarrow Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ ширина оптической щели убывает. Методом ЭПР уточнена дефектная структура полученных твердых растворов $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ ($M = Co, Ni, Cu$). Установлено, что введение изовалентных примесей Ni^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} оказывает значительное влияние на концентрацию кислородных вакансий V_O^+ , являющихся основным сортом собственных дефектов. Наибольшее количество таких дефектов — $8 \cdot 10^{15}$ spin/g — содержится в образце, легированном медью ($Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$). На примере реакции окисления гидрохинона исследованы фотокаталитические свойства $Zn_{0.95}M_{0.05}O$. Полученные материалы каталитически активны не только в УФ-области, но и в видимом диапазоне спектра. Показано, что повышение фотокаталитической активности в ряду $ZnO \rightarrow Zn_{0.95}Ni_{0.05}O \rightarrow Zn_{0.95}Co_{0.05}O \rightarrow Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ коррелирует с уменьшением в этом ряду оптической щели и возрастанием концентрации собственных дефектов V_O^+ .

Список литературы

- [1] Y. Abdollahi, A.H. Abdullah, Z. Zainal, N.A. Yusof. Int. J. Basic. Appl. Sci. **11**, 4, 62 (2011).
- [2] Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, X. Tan. Mater. Sci. Eng. B **142**, 121 (2007).
- [3] R. Slama, F. Ghribi, A. Houas, C. Barthou, L. El Mir. Thin Solid Films **519**, 5792 (2011).
- [4] D. Zhang, F. Zeng. J. Mater. Sci. **47**, 2155 (2012).
- [5] L. Li, W. Wang, H. Liu, X. Liu, Q. Song, S. Ren. J. Phys. Chem. C. **113**, 8460 (2009).
- [6] W. Choi, A. Termin, M.J. Hoffmann. Phys. Chem. **98**, 13 669 (1994).
- [7] J. Wang, P. Liu, X. Fu, Z. Li, W. Han, X. Wang. Langmuir. **25**, 1218 (2009).
- [8] S. Polarz, J. Strunk, V. Ischenko, M.W.E. van den Berg, O. Hinrichsen, M. Muhler, M. Driess. Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 2965 (2006).
- [9] S.A. French, A.A. Sokol, S.T. Bromley, C. Richard, A. Catlow, S.C. Rogers, F. King, P. Sherwood. Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 4437 (2001).
- [10] О.И. Гырдасова, В.Н. Красильников, М.А. Мелкозерова, Е.В. Шалаева, Е.В. Заболоцкая, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, В.Г. Бамбуров. ДАН **447**, 3, 292 (2012).
- [11] О.И. Гырдасова, М.А. Мелкозерова, В.Н. Красильников, М.В. Кузнецов, Е.В. Заболоцкая, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко. Изв. РАН. Сер. физ. **77**, 3, 339 (2013).
- [12] В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко. ЖНХ **56**, 2, 179 (2011).
- [13] О.И. Гырдасова, Е.В. Шалаева, В.Н. Красильников. Способ получения нанотрубок оксида цинка (варианты). Патент на изобретение № 2451579. Приоритет от 27 июля 2010 г. Зарегистрирован в Госреестре изобретений РФ 27 мая 2012 г.
- [14] О.И. Гырдасова, В.Н. Красильников, Е.В. Шалаева, М.В. Кузнецов, А.П. Тютюнник. ЖНХ **57**, 1, 78 (2012).
- [15] М.А. Мелкозерова, В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, Е.В. Заболоцкая, Е.В. Шалаева, Р.Ф. Самигуллина. Теорет. и эксперим. химия. **48**, 3, 139 (2012).
- [16] Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. Наука, М. (1977). 368 с.
- [17] K.-F. Lin, H.-M. Cheng, H.-C. Hsu, L.-J. Lin, W.-F. Hsieh. Chem. Phys. Lett. **409**, 208 (2005).
- [18] P.A. Savarimuthu, I.L. Lee, K.K. Jin. Appl. Phys. Lett. **90**, 103 107 (2007).
- [19] J.G. Lu, Z.Z. Ye, Y.Z. Zhang, Q.L. Liang, Sz. Fujita, Z.L. Wang. Appl. Phys. Lett. **89**, 023 122 (2006).
- [20] S.M. Soosen, J. Koshy, A. Chandran, K.C. George. Ind. J. Pure Appl. Phys. **48**, 703 (2010).
- [21] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. ФТТ **16**, 1209 (1982).
- [22] M.G. Wardle, J.P. Goss, P.R. Briddon. Phys. Rev. B **72**, 155 108 (2005).
- [23] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan. Phys. Rev. B **61**, 15 019 (2000).
- [24] A. Janotti, C.G. Van de Walle. Phys. Rev. B **76**, 165 202 (2007).
- [25] L.S. Vlasenko. Appl. Magn. Reson. **39**, 103 (2010).
- [26] V.A. Nikitenko. Zinc oxide — a material for micro- and optoelectronic applications. Springer. (2005). P. 69.
- [27] A. Pöpl, G. Völkel. Phys. Status Solidi A **125**, 571 (1991).
- [28] D. Galland, A. Herve. Solid State Commun. **14**, 953 (1974).
- [29] B. Yu, C. Zhu, F. Gan, Y. Huang. Mater. Lett. **33**, 247 (1998).
- [30] P. Jakes, E. Erdem. Phys. Status Solidi RRL **5**, 2, 56 (2011).
- [31] P. Erhart, K. Albe, A. Klein. Phys. Rev. B **73**, 205 203 (2006).