

03,08

Электронная зонная структура и свойства твердого раствора $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$

© О.В. Аношина¹, В.П. Жуков², А.С. Борунович¹¹ Российский государственный профессионально-педагогический университет, Екатеринбург, Россия² Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: anoshina@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 19 мая 2015 г.)

С использованием полнопотенциального линейного метода присоединенных плоских волн (FLAPW) выполнены расчеты электронной зонной структуры твердого раствора $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0.0625, 0.125$), входящего в состав спинтронного композита $\text{EuO}:\text{Fe}$. Расчеты выполнены с коррекцией обменно-корреляционного потенциала по схеме $\text{GGA}+U$. Показано, что катионы железа и европия имеют степень окисления, близкую к $2+$. При этом катионы железа находятся в высокоспиновом состоянии с магнитным моментом, близким к $4\mu_B$, что объясняет значительное повышение температуры Кюри композита при легировании EuO железом. Показано, что имеет место незначительный перенос электронной плотности от катионов Eu^{2+} к катионам Fe^{2+} . Приводятся аргументы в пользу того, что основным фактором, обеспечивающим высокую концентрацию катионов Eu^{3+} в композите, является, вероятно, присутствие нанокластеров Eu_2O_3 .

1. Введение

Существующие до сих пор проблемы полупроводниковой спинтроники, в основном материаловедческие, связаны с поиском и созданием материала-инжектора спинов в немагнитный широкозонный полупроводник, способный служить основой спинового транзистора. Для достижения этого необходима высокая (выше комнатной) температура Кюри T_C такого спинтроники, повышенная величина его удельной намагниченности насыщения M и достаточная большая величина спиновой поляризации токопереноса P . Из всех известных в настоящее время спинтроников — ферромагнитных полупроводников — только некоторые легированные манганиты лантана [1,2], а также $\text{Fe}(\text{Co})$ -легированные оксиды ZnO , TiO_2 , SiO_2 и др. [3–5] приближаются к указанным выше требованиям к T_C . Рекордным по своим магнитным (M и P) параметрам при низких температурах остается „классический“ ферромагнитный полупроводник — монооксид европия (EuO), для которого при $T = 4.2\text{ K}$ величины $M = 2.4\text{ T}$ (240 emu/g), $P \approx 96\%$ [6]. Однако пониженная величина $T_C = 69\text{ K}$ ограничивает его использование только низкими температурами.

О возможности и результатах применения EuO и его твердых растворов $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{O}$ ($R = \text{Sm}, \text{Gd}$), обладающих повышенными величинами $T_C = 120\text{--}130\text{ K}$, в низкотемпературной спинтронике сообщалось в монографии [7]. С тех пор удалось синтезировать ферромагнитный композит $\text{EuO}:\text{Fe}$ с $T_C = 480\text{ K}$, состав которого соответствовал полупроводниковой проводимости при комнатной температуре. Его намагниченность насыщения при этом составляла $M \leq 60\text{ emu/g}$, т.е. соответствовала величине M чистого железа [8], что также является пока рекордным для спинтроников.

Из отмеченного выше очевидно, что дальнейшее изучение физических свойств и развитие технологии синтеза спинтронных материалов на основе EuO представляет значительный интерес. Во многом это связано с возможными особенностями электронной зонной структуры (ЗС) монооксида, возникающими при его легировании редкоземельными или переходными металлами, в том числе и железом. Известно, что в состав композита $\text{EuO}:\text{Fe}$ входят зоны чистого, т.е. недолегированного EuO , наночастицы железа и зоны твердого раствора (ТР) $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ [9,10]. Электронная зонная структура чистого монооксида европия многократно изучалась как экспериментальными спектроскопическими методами, так и вычислительными методами физики твердого тела (см. ссылки в [11]). Однако зонная структура ТР $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ фактически не изучена. В частности, отсутствуют теоретические расчеты, которые способствовали бы объяснению его экспериментально установленных свойств. Между тем исследование ЗС подобного ТР представляет значительный интерес, так как согласно имеющимся представлениям, именно данный ТР может быть ответственным за ряд ценных характеристик композита как спинового инжектора при комнатных температурах (в частности, за значения магнитного момента на атомах железа более высокие, чем в чистом железе). В связи с указанным в настоящей работе впервые выполнено исследование ЗС данного ТР исходя из *ab initio* вычислительных методов физики твердого тела и проведено сопоставление с имеющимися результатами экспериментальных исследований композита.

2. Метод расчета

В исходном кристалле кубическая (типа NaCl) ячейка EuO состоит из одноименных катионов $4f$ -металла —

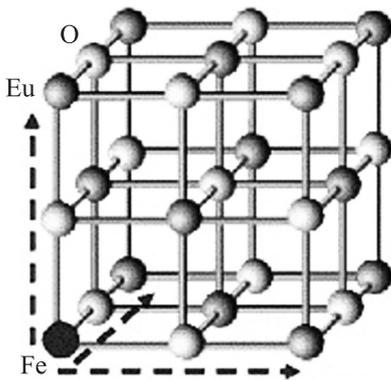


Рис. 1. Элементарная ячейка $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$.

Eu^{2+} — и равного числа анионов O^{2-} . Для расчета зонной структуры был применен метод, аналогичный использованному при расчете ЗС легированных редкоземельными металлами фаз EuO и EuS [12]. Расчеты проводились для концентрации легирования исходного монооксида европия железом, равной 6.25 и 12.5 at.%. В основу расчетов были положены сверхъячейки, получаемые путем трансляции элементарной ячейки EuO вдоль кристаллографических осей с последующим замещением одного из катионов европия ионом железа в соответствии с указанной концентрацией легирования (рис. 1). Концентрации железа, равной 6.25 at.%, соответствовала сверхъячейка из 32 атомов с заменой одного атома европия на атом железа, а концентрации 12.5 at.% — аналогичная ячейка из 16 атомов. Расчеты зонных состояний для указанных сверхъячеек были выполнены линейным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [13]), являющимся одной из реализаций теории функционала электронной плотности. Для обменно-корреляционного потенциала использовалась обобщенная градиентная аппроксимация (GGA) [14]. Метод FLAPW основан на разделении пространства элементарной ячейки на атомные МТ (muffin-tin)-сферы и межатомную область и представлении волновых функций в виде линейной комбинации сферических гармоник внутри МТ-сфер и плоских волн в межатомном пространстве. В наших расчетах радиусы МТ-сфер составляли 2.1 а.е., число k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна для состава с концентрацией 12.5 at.% Fe было равным 72, а для состава с концентрацией 6.25 at.% Fe — 26.

Известно, что в случае систем с сильно коррелированными электронами, каковыми являются и соединения европия, GGA-приближение делает возможным расчеты для больших элементарных ячеек, однако для корректного описания величин энергетических щелей в спектре зонных состояний оно требует определенных коррекций. В данном случае выполнялись коррекции спектра зонных состояний с использованием GGA + U -приближения [15]. При таком подходе вводятся поправки к обменно-корреляционному потенциалу для атомов,

имеющих валентные электроны на достаточно локализованных орбиталях, каковыми в нашем случае являются $4f$ - и $5d$ -орбитали атомов европия и $3d$ -орбитали атомов железа. Величины поправок зависят от значений параметров U кулоновского и J обменного взаимодействий, которые чаще всего определяются путем подгонки характеристик рассчитанного спектра зонных состояний к имеющимся экспериментальным данным. Известно также, что параметр J значительно меньше U и мало влияет на результаты расчетов. Поэтому для всех упомянутых орбиталей мы полагали $J = 0$. Для атомов железа мы использовали значение $U = 5 \text{ eV}$, предложенное в работе [16] на основании расчетов зонной структуры Fe_3O_4 методом FLAPW. Точно такое же значение $U = 5 \text{ eV}$ было предложено для $4f$ - и $5d$ -орбиталей европия в работе [17], посвященной расчету зонной структуры EuO с учетом корреляционных поправок. Путем варьирования этих величин в пределах 1 eV вблизи указанного выше значения нами было установлено, что оптимальными значениями для орбиталей европия являются $U(4f) = 5.5 \text{ eV}$ и $U(5d) = 5 \text{ eV}$, приводящие к хорошему согласию результатов зонных расчетов и имеющихся экспериментальных данных (см. далее).

3. Результаты расчетов и обсуждение

Расчитанные нами плотности зонных состояний для чистого и легированного железом оксида европия показаны на рис. 2–4. Во всех случаях ниже энергий -2 eV расположены зонные состояния, образованные в основном $2p$ -орбиталями атомов кислорода, тогда как при энергии выше 0.5 eV находятся зонные состояния, образованные $5d$ -орбиталями атомов европия (энергия состояний приводится относительно уровня Ферми). В прифермиевской области расположены зонные состояния, сформированные $4f$ -орбиталями европия. В случае чистого EuO запрещенная щель, т.е. энергия активации проводимости, между уровнем Ферми вблизи потолка

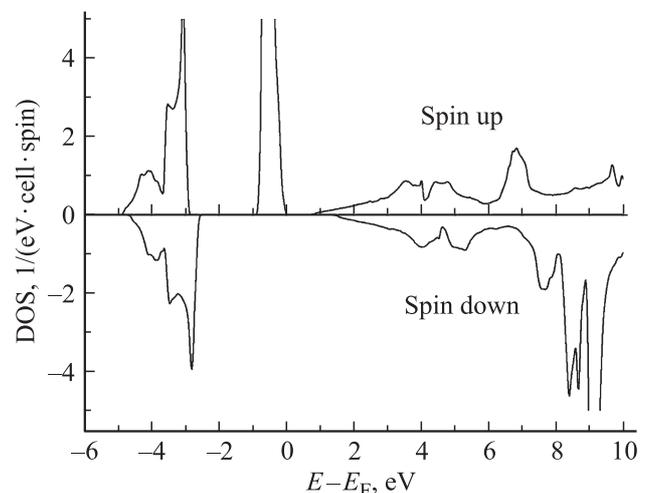


Рис. 2. Плотность электронных состояний EuO .

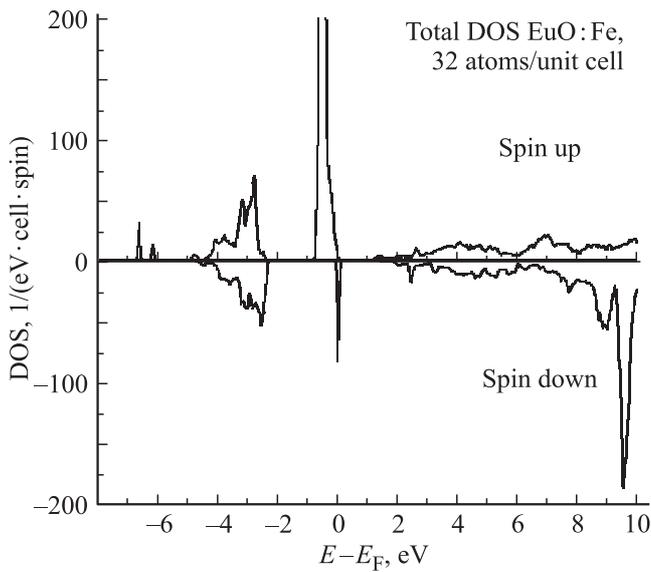


Рис. 3. Плотность электронных состояний $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ с концентрацией легирующей примеси 6.25 at.%.

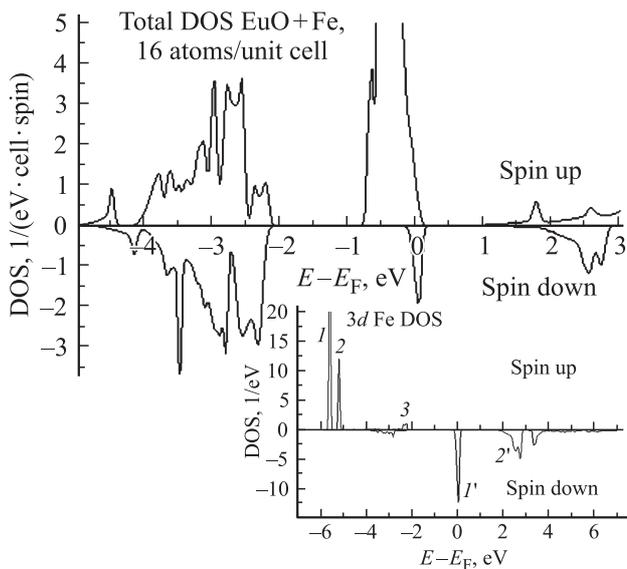


Рис. 4. Плотность электронных состояний $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ с концентрацией легирующей примеси 12.5 at.%. На вставке приведена парциальная плотность электронных $3d$ -состояний железа.

$4f$ -зоны и дном $5d$ -зоны составляет 0.8 eV , что неплохо согласуется с экспериментальным значением 1.2 eV [7]; также расчеты хорошо воспроизводят интервал между максимумами зон $2p\text{O}$ - и $4f\text{Eu}$ -состояний, равный 2.5 eV [18].

Наиболее существенные изменения в спектре зонных состояний EuO при легировании его железом заключаются в появлении двух полос зонных состояний с положительным направлением z -проекции спина (spin-up) при энергии вблизи -6 eV и одной полосы с отрицательным направлением спина (spin-down) на

уровне Ферми. Различия между ЗС, полученными для 32 -атомной сверхъядчейки (рис. 3), т.е. при замещении европия 6.25 at.% железа, и ЗС для 16 -атомной сверхъядчейки, т.е. при замещении 12.5 at.% железа, незначительны, поэтому далее рассмотрим в основном случай 16 -атомной сверхъядчейки.

Полученные для этого случая значения магнитных моментов на ионах Fe составили $3.74\mu_B$, а на катионах Eu^{2+} — от 6.86 до $6.88\mu_B$. Для объяснения этих значений рассмотрим парциальную плотность $3d$ -состояний атомов железа (рис. 4). Отмеченные цифрами 1 и 2 полосы spin-up зонных состояний имеют тип локальной симметрии t_{2g} и e_g и содержат $3+2$ электрона. Еще один пик плотности $3d$ Fe -состояний (пик 3) расположен у потолка валентной $2p\text{O}$ -зоны, но он является следствием гибридизации $2p\text{O}$ - и $3d\text{Fe}$ -состояний. Полоса 1' соответствует spin-down $3d$ Fe -состояниям с e_g -типом локальной симметрии: она содержит один электрон. Полоса 2' соответствует незаполненной зоне spin-down $3d$ Fe -состояний. Отсюда следует, что ионы железа в структуре монооксида сохраняют 6 электронов, т.е. находятся в зарядовом состоянии $2+$ и должны иметь магнитный момент, равный $4\mu_B$, что соответствует приведенным выше данным. Полоса spin-up $4f$ -состояний в прифермиевской области содержит ~ 7 электронов, т.е. магнитный момент атомов Eu равен $\sim 7\mu_B$, что также соответствует приведенным выше величинам. Следовательно, образование анионов O^{2-} происходит за счет переноса электронов с $4s$ -состояний железа и $6s$ -состояний европия. Причиной наличия больших магнитных моментов на атомах железа является большое обменное расщепление состояний ионов железа — порядка 5 eV (рис. 4, вставка), вследствие чего большинство spin-down состояний железа не заселено электронами. В результате этого магнитный момент на катионах Fe^{2+} на $\sim 1.7\mu_B$ превышает магнитный момент чистого железа. Соответственно при комнатных температурах численное значение намагниченности насыщения композита вследствие легирования достигает $40\text{--}60\text{ emu/g}$ [8]. Поскольку $3d$ -орбитали железа локализованы в пространстве в гораздо меньшей степени, чем $4f$ -состояния европия, появление атомов железа в структуре монооксида приводит к усилению обменного взаимодействия между f - и d -катионами и, как следствие, к повышению температуры Кюри композита. Это делает Fe -легированный монооксид европия рекорсменом среди всех прочих известных полупроводниковых ферромагнитных материалов, рекомендуемых для спинтроники в качестве инжекторов спинов, в том числе при комнатных температурах.

Заметим также, что в интервале энергий примерно от 0.9 до 1.3 eV , т.е. вблизи дна зоны проводимости, spin-down зонных состояний нет, т.е. даже в присутствии атомов железа возможна 100% спиновая поляризация носителей заряда, что соответствует указанным ранее значениям спиновой поляризации P в чистом EuO [6].

Из результатов расчетов (рис. 3 и 4), следует, что при малых концентрациях железа в EuO как его примесные

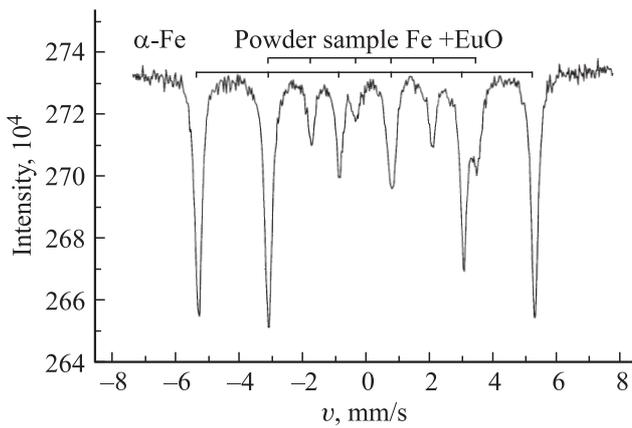


Рис. 5. ^{57}Fe ЯГР-спектр объемного образца композита $\text{EuO}:\text{Fe}$ при комнатной температуре.

электроны на состояниях ниже валентной зоны, так и spin-down электроны на уровне Ферми образуют довольно узкие (локальные) уровни энергий. С ростом концентрации железа состояния в прифермиевской области размываются в примесную d -зону (рис. 3), что также является прямым указанием на осуществление d - f -обменного взаимодействия между электронами примеси и матрицы, приводящего к повышению температуры Кюри.

Данные расчетов находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными магнитными, оптическими и резонансными характеристиками. Для начала сравним экспериментальные результаты исследований резонансных спектров композита — ядерного гироманитного резонанса (ЯГР) на ядрах ^{57}Fe и ^{151}Eu [19] — с представлениями о структуре композита, положенными в основу расчета его электронной зонной структуры. На рис. 5 представлены мессбауэровские спектры ^{57}Fe объемных образцов композита. Они содержат две шестерки зеемановских линий (одна — с $H_{\text{eff}} = 32.8 \text{ T}$, $\delta = 0$, $\Delta E = 0$, другая — с $H_{\text{eff}} = 19.2 \text{ T}$, $\delta = +0.20 \text{ mm/s}$, $\Delta E = 0.005 \text{ mm/s}$), относящихся соответственно к α -Fe и железосодержащим кластерам, которые мы обозначаем как Fe + EuO. Относительная интенсивность секстетов $I(\alpha\text{-Fe}) \approx 0.72$, $I(\text{Fe} + \text{EuO}) \approx 0.28$. Исходя из этого можно заключить, что присутствие железа в композите предпочтительно соответствует его вхождению в металлические нанокластеры α -Fe. Доля кластеров Fe + EuO в композите заметно меньше, но соответствует отнюдь не пренебрежимой вероятности образования твердых растворов замещения $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ в решетке EuO.

Еще одно соответствие касается величины энергии активации проводимости, экспериментально определяемой по положению края поглощения на кривой оптической прозрачности пленок композита. По данным работы [10] она составляет величину порядка 0.75 eV , что неплохо согласуется с теоретически рассчитанной щелью между уровнем Ферми и дном зоны проводимости ($\sim 1 \text{ eV}$) для обоих составов.

Рис. 6 иллюстрирует мессбауэровский спектр ^{151}Eu композита, полученный при комнатной температуре. Он представляет собой наложение двух линий, из которых первая характеризуется изомерным сдвигом $\delta = -12.6 \text{ mm/s}$, а вторая — значением $\delta = +0.02 \text{ mm/s}$. Первая линия отвечает парамагнитному состоянию иона Eu^{2+} матрицы, вторая ответственна за проявление валентного состояния Eu^{3+} . Такие изомерные сдвиги ЯГР-спектров ^{151}Eu в композите отвечают положению названных ионов в решетках EuO и Eu_2O_3 [20].

Появление линии состояния ионов Eu^{3+} (с интенсивностью ~ 0.55) помимо линии ионов Eu^{2+} (с интенсивностью ~ 0.45) в литературе интерпретируется как следствие образования ионов Eu^{3+} в результате „индукционного“ эффекта — переноса электронной плотности от Eu^{2+} к примесным ионам, внедренным в решетку матрицы [20, 21]. Наличие подобного переноса, который может быть интерпретирован как переход части ионов европия Eu^{2+} в состояние Eu^{3+} , а части ионов железа — в состояние Fe^+ , не противоречит результатам наших расчетов электронной зонной структуры. Для прояснения этого не совсем очевидного факта на рис. 7 в увеличенном виде приводится плотность электронных

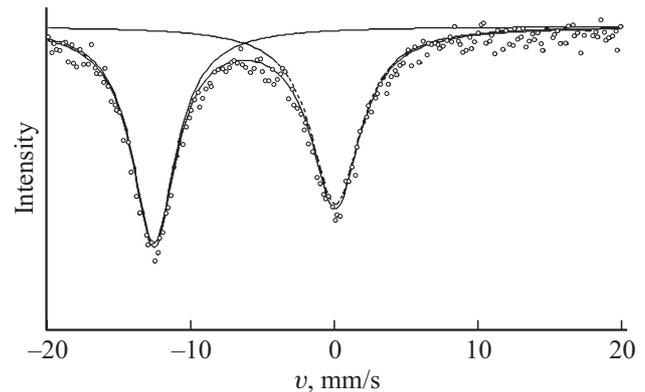


Рис. 6. ^{151}Eu ЯГР-спектр композита $\text{EuO}:\text{Fe}$ при комнатной температуре.

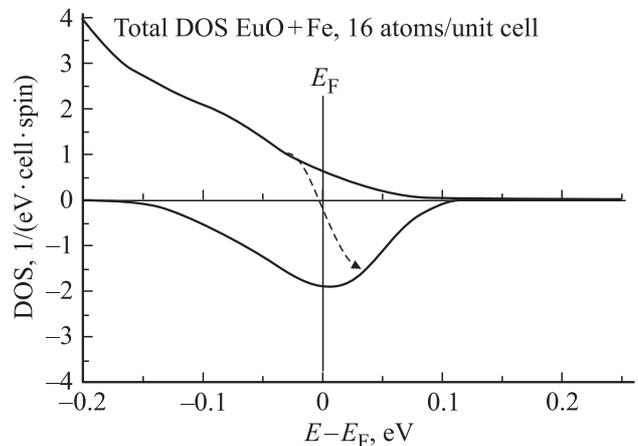


Рис. 7. Плотность электронных состояний для $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ при $x = 0.125$ вблизи уровня Ферми.

состояний вблизи уровня Ферми для состава с 12.5 at.% железа.

Из этого рисунка можно видеть, что положение уровня Ферми не совпадает с краем полосы $4f$ -состояний. Примерно 0.03 $4f$ -состояния (в расчете на один атом европия) остаются пустыми. С другой стороны, можно заметить, что полоса $3d$ -состояний железа (с отрицательным значением проекции спина) является относительно уровня Ферми асимметричной, т.е. число состояний, занятых электронами (слева от энергии Ферми), оказывается несколько большим (их обнуление соответствует энергии -0.15 eV), чем число пустых состояний в этой зоне (справа от энергии Ферми, обнуление при 0.1 eV). Оба эти обстоятельства свидетельствуют о том, что действительно имеется незначительный перенос электронной плотности с $4f$ Eu^{2+} -состояний на $3d$ Fe^{2+} -состояния (около 0.03 электрона на примесный Fe-узел). Наши расчеты, как и подавляющее большинство подобных расчетов методами теории функционала электронной плотности, относятся к температуре $T = 0\text{ K}$. Очевидно, что определенное „размазывание“ уровня Ферми с ростом температуры, ориентировочно показанное на рисунке штриховой линией, должно сопровождаться несколько повышенным переносом электронной плотности с $4f$ Eu -состояний на $3d$ Fe -состояния.

Заметим, однако, что число электронов, переносимых в результате осуществления данного эффекта на ионы железа, должно быть пропорционально его концентрации в матрице. Отсюда следует, что при малых (порядка нескольких процентов) степенях замещения атомов европия атомами железа нельзя ожидать, что концентрация ионов Eu^{3+} будет сопоставимой с концентрацией ионов Eu^{2+} в композите, что имеет место в эксперименте (рис. 6). Данное противоречие можно объяснить, если предположить, что в структуре изученных ранее композитов $\text{EuO}:\text{Fe}$ присутствуют наночастицы Eu_2O_3 , которые не фиксируются методами рентгеновской дифракции ввиду их малых размеров, но могут быть идентифицированы рентгеноспектральными методами. Аргументы в пользу существования подобных агрегатов неоднократно приводились в литературе, например в работах по исследованию свойств фотокаталитических оксидов, легированных $3d$ -элементами. Так, в [22] на основе изучения рентгеновских спектров поглощения было показано, что при легировании рутила ванадием наряду с образованием твердого раствора формируются и агрегаты V_2O_5 . Аналогично наночастицы оксидов образуются и при легировании рутила железом, хромом, кобальтом. В [23] с использованием метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии было показано, что при легировании анатаза хромом в его структуре возникают наночастицы Cr_2O_3 , а в [24] установлено, что экспериментальные спектры оптического поглощения легированного железом анатаза могут быть объяснены присутствием наночастиц гематита или ильменита. Что касается Fe-легированного монооксида европия, то нам известна лишь одна работа [9], в которой методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии было показано,

что до 10% ионов европия в монооксиде состава $\text{EuO}_{1.04}$ находятся в состоянии окисления $3+$, что согласуется с представлениями о том, что монооксид данного состава содержит примесь фазы Eu_2O_3 .

4. Заключение

Таким образом, проведенное сопоставление результатов расчета электронной зонной структуры ТР $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, являющегося структурной составляющей спинтронного композита состава $\text{EuO}:\text{Fe}$, с результатами экспериментальных исследований последнего указывает на оправданный выбор теоретической модели легирования решетки монооксида. Показано, что катионы железа в ТР находятся в высокоспиновом состоянии, на $1.7\mu_B$ превосходящим собственный магнитный момент чистого железа. Показано также, что при этом катионы железа и европия в структуре монооксида имеют степень окисления, близкую к $2+$. Как в чистом, так и в Fe-легированном монооксиде состояния вблизи дна зоны проводимости ($5d$ -состояния европия) являются 100% спин-поляризованными. Показано, что в Fe-легированном монооксиде имеет место незначительный перенос электронной плотности от ионов Eu^{2+} к ионам Fe^{2+} , однако основным фактором, обеспечивающим наблюдаемое в экспериментах присутствие ионов Eu^{3+} , является, по-видимому, наличие в структуре легированного монооксида нанокластеров Eu_2O_3 .

Вычисления проводились на кластере УРАН Института математики и механики УрО РАН.

Авторы признательны Н.И. Медведевой за конструктивное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma. *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [2] Г.В. Лашкарев, М.В. Радченко, В.А. Карпина, В.И. Сичковский. *ФНТ* **33**, 2/3, 228 (2007).
- [3] S.A. Chambers, T. Droubay, C.M. Wang, A.S. Lea, R.F.C. Farrow, L. Folks, V. Deline, S. Anders. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1257 (2003).
- [4] Л.А. Балагуров, С.О. Климонский, С.П. Кобелева. *Письма в ЖЭТФ* **79**, 2, 111 (2004).
- [5] G.D. Nipan, V.A. Ketsko, A.I. Stognii, N.T. Kuznetsov. *Inorgan. Mater.* **46**, 13, 35 (2010).
- [6] M.I. Auslender, V.Yu. Irkhin. *Solid State Commun.* **50**, 1003 (1984).
- [7] А.С. Борухович. *Физика материалов и структур сверхпроводящей и полупроводниковой спиновой электроники*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (2004). 175 с.
- [8] А.С. Борухович, Н.И. Игнатъева, В.Г. Бамбуров. *Докл. Изд-во РАН* **402**, 2, 185 (2005).
- [9] Н.И. Игнатъева, А.С. Шкварин, В.И. Осотов, Л.Д. Финкельштейн. *ЖНХ* **54**, 10, 1591 (2009).
- [10] А.С. Борухович, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко. *Неорганические материалы* **45**, 3, 296 (2009).

- [11] H. Wang, C. Schuster, U. Schwingenschlögl. *Chem. Phys. Lett.* **524**, 68 (2012).
- [12] J.M. An, K.D. Belashchenko. *Phys. Rev. B* **88**, 5, 054421 (2013).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *Wien2k: An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties.* University of Technology, Vienna (2008).
- [14] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [15] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **48**, 16 929 (1993).
- [16] Z. Novotny, N. Mulakaluri, Z. Edes, M.I. Schmid, R. Pentcheva, U. Diebold, G.S. Parkinson. *Phys. Rev. B* **87**, 195 410 (2013).
- [17] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.-J. Huang. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 047 201 (2002).
- [18] D.E. Eastman, F. Holtzberg, S. Methfessel. *Phys. Rev. Lett.* **23**, 226 (1969).
- [19] А.С. Борухович, Н.И. Игнатъева, К.И. Янушкевич. *Письма в ЖЭТФ* **89**, 4, 215 (2009).
- [20] С.А. Немов, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.А. Томильцев. *ФХС* **33**, 6, 897 (2007).
- [21] K. Tanaka, N. Tatehata, K. Fujita, K. Hirao. *J. Appl. Phys.* **89**, 4, 2213 (2001).
- [22] T. Tachikawa, M. Fujisuka, T. Majima. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17 466 (2004).
- [23] J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang, L. Zhang. *Appl. Catalys. B* **62**, 329 (2006).
- [24] В.Н. Красильников, В.П. Жуков, Л.А. Переляева. *ФТТ* **55**, 1788 (2013).