

Оптические свойства нанокристаллического TiO_2 , легированного ионами Co , после различных обработок

© Е.В. Мостовщикова¹, А.Е. Ермаков^{1,2}, М.А. Уймин^{1,2}, А.С. Минин^{1,2}

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

E-mail: mostovsikova@imp.uran.ru

В инфракрасном и видимом диапазоне исследованы спектры поглощения нанопорошков анатаза TiO_2 , легированного кобальтом, после различных окислительных и восстановительных обработок. Отжиг приводит к появлению друдеподобного вклада в инфракрасной области и значительному изменению поглощения в видимом диапазоне за счет появления дефектов типа кислородные вакансии и ионы Ti^{3+} . Обнаруженный дополнительный вклад в спектрах поглощения нанопорошков $\text{TiO}_2:\text{Co}$ по сравнению со спектрами нелегированных порошков приписан $d-d$ -переходам с ионах Co^{2+} . Изменение поглощения, связанного с кобальтом, после отжигов объясняется изменением локального окружения ионов Co с октаэдрического на тетраэдрическое.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Спин“, № АААА-А18-118020290104-2) и программы УрО РАН (18-10-2-37).

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47607.32F

1. Введение

Диоксид титана TiO_2 является широкозонным полупроводником ($E_g = 3.04$ eV для рутила [1] и 3.42 eV для анатаза [2]), который исследуется с 1960-х годов. В то время TiO_2 рассматривался как модельный материал для изучения проводимости в материалах с сильной электрон-фононной связью [3]. Открытие фотокаталитических свойств в TiO_2 привело к началу новой эры для диоксида титана. В литературе имеется большое количество работ по исследованию фотокатализа с использованием TiO_2 для различных приложений, в том числе, связанных с очисткой окружающей среды (см., например, [4–7] и другие обзоры). При этом было показано, что уменьшение размера частиц до наномасштаба стабилизирует фазу анатаза, а также приводит к увеличению фотокаталитической активности за счет увеличения удельной поверхности. Различные восстановительные обработки, создание вакансий по кислороду или легирование модифицирует электронную структуру, оптические и фотокаталитические свойства, которые имеют практическое значение. Одной из целей модификации свойств диоксида титана является уменьшение запрещенной щели, поскольку широкая величина запрещенной зоны означает, что для использования TiO_2 на практике необходимо использование ультрафиолетового излучения. Kuznetsov и Serpone в обзоре [8] обобщили основные результаты статей, в которых рассматривались оптические свойства диоксида титана в видимом диапазоне, и провели классификацию и идентификацию полос поглощения, которые появляются в спектрах поглощения легированных или восстановленных образцов TiO_2 , и приписали их центрам, связанным с Ti^{n+} -ионами или

с F-центрами, связанными с кислородными вакансиями. Отметим, что в обзоре [8] представлены в основном данные для диоксида титана со структурой рутила, а эволюция спектров поглощения в видимом диапазоне в зависимости от дефектности или легирования TiO_2 со структурой анатаз исследовано слабо.

Другим способом для модификации свойств TiO_2 является легирование $3d$ -ионами. Легирование TiO_2 ионами $3d$ -металлов (магнитными ионами) приводит к появлению ферромагнитного поведения при комнатной температуре [9–12], таким образом, диоксид титана с примесью переходных металлов может рассматриваться, как материал, перспективный для спинтроники. При этом в литературе идет дискуссия о природе ферромагнетизма в нанопорошках TiO_2 с $3d$ -примесью. В качестве одной из возможных причин рассматривается сегрегация $3d$ -ионов на поверхности наночастиц диоксида титана [13,14]. Другим возможным объяснением ферромагнитного поведения наночастиц является обменное взаимодействие спинов введенных $3d$ -ионов через носители заряда, источником которых являются кислородные вакансии [10,12]. И третья возможная причина наблюдаемого ферромагнетизма может быть образование связанных магнитных поляронов [15]. Важным вопросом при рассмотрении свойств легированного TiO_2 является вопрос о локальном окружении $3d$ -ионов [16]. Авторы работы [17] подробно проанализировали возможные сценарии формирования октаэдрического и тетраэдрического локального окружения ионов Co в нанокристаллическом диоксиде титана и на основе данных рентгеновской спектроскопии сделали вывод о том, что ионы Co в нанопорошках TiO_2 имеют как тетраэдрическую, так и октаэдрическую координацию. Необходимо отметить,

что ферромагнитное состояние при комнатной температуре появляется в TiO_2 , легированном $3d$ -примесями, после восстановительного отжига и исчезает после окислительного.

Целью настоящей работы является изучение оптических свойств нанопорошков диоксида титана TiO_2 , легированного кобальтом, после восстановительного отжига в вакууме или окислительного отжига в воздушной атмосфере. Основное внимание будет уделено влиянию обработок на особенности системы носителей заряда, локализацию дефектов и координацию ионов кобальта.

2. Эксперимент

Нанокристаллические порошки TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{Co}$ (содержание кобальта составляло ~ 1.5 at.%) были приготовлены гидротермальным методом [10]. В качестве исходных материалов были взяты 15% раствор хлорида титана (III) в 10% растворе HCl , „химически чистый“ гидрат хлорида кобальта (II) и гидроксид аммония. Порошок $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был растворен в TiCl_3 в соответствии с установленным молярным соотношением, затем по каплям был добавлен NH_4OH при постоянном перемешивании, чтобы получить $\text{pH} = 9.2$. Реакционная масса была помещена в автоклав при 430 K на 24 h, а затем охлаждена естественным способом. Готовый продукт был отфильтрован, промыт в воде до получения нейтральной реакции и высушен в воздушной атмосфере при 320 K. Для определения содержания кобальта и титана в образцах была использована масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ICP-MS.

Для изменения дефектности полученные нанопорошки были подвержены следующим обработкам. Во-первых, прежде, чем производить отжиг, порошки были повергнуты травлению в соляной кислоте HCl для того, чтобы удалить загрязнения, которые могут присутствовать на поверхности наночастиц. Эти порошки далее будем называть порошками в исходном состоянии. Затем порошки были отожжены в вакууме при давлении 10^{-4} Pa при температуре $T \sim 1000$ K в течение 30 min. После этого одна часть отожженных в вакууме порошков была отожжена в воздушной атмосфере при $T \sim 670$ K в течение 2 h, а другая часть была снова подвержена травлению в соляной кислоте.

По данным рентгеновской дифракции нанопорошки TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{Co}$ в начальном состоянии имели структуру анатаза. Размер наночастиц, определенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии, составлял примерно 60–80 nm в длину и 20–25 nm в ширину. Восстановительный отжиг привел к появлению небольшого количества фазы со структурой рутил. Оцененная доля фазы рутила в нанопорошках после отжига в вакууме составила не более 5%. Отжиг в вакууме также привел к небольшому увеличению размеров наночастиц порошков, что было определено на основании уширения линий рентгеновской дифракции.

Для оптических исследований нанопорошки TiO_2 или $\text{TiO}_2:\text{Co}$ были скомпактированы с диэлектрической матрицей CsI (соотношение масс исследуемых порошков и порошка CsI составляло 4:300) под давлением $P = 5$ GPa. Для изучения эволюции ИК-поглощения нанопорошков TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{Co}$ в спектральном интервале 0.1–1.2 eV был использован призмный спектрометр и в диапазоне 1.2–2.8 eV — решеточный спектрометр. Спектральное разрешение составляло примерно 0.02 eV. Были измерены спектры пропускания композитов и рассчитана оптическая плотность $D(E) = \ln(1/t(E))$, где $t = I/I_0$ — пропускание, I, I_0 — интенсивность света, прошедшая через полученный композит и спрессованную матрицу CsI без добавления диоксида титана, соответственно. Измерение оптических спектров проводилось при комнатной температуре. Хотя оптическая плотность не дает информацию о величине коэффициента поглощения исследуемого материала, спектры оптической плотности воспроизводят все особенности спектров поглощения и их эволюцию в зависимости от легирования или различных обработок. Для простоты, оптическую плотность D , полученную, как описано выше, будем называть поглощением.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Эволюция ИК-спектров. Обнаружение делокализованных носителей заряда

На рис. 1 представлены спектры оптической плотности $D(E)$ нанопорошков TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{Co}$ в исходном состоянии. Спектры для порошков нелегированного и легированного кобальтом диоксида титана имеют одинаковый характер. В низкоэнергетической области (при энергии $E < 0.15$ eV) поглощение увеличивается с уменьшением энергии (рис. 1, *a*). В работе [18] показано, что частота высокоэнергетического оптического фона в анатазе TiO_2 составляет $\nu_{\text{LO}} = 876 \text{ cm}^{-1}$ (~ 0.11 eV), следовательно, мы могли бы приписать рост величины D с уменьшением энергии краю фоновой полосы. Как показано в [19], уменьшение размера частиц порошка до наномасштаба приводит к относительно слабому отклонению частоты и параметра затухания фона по сравнению с теми же параметрами осцилляторов в объемном крупноразмерном анатазе. Вблизи края фоновой полосы в спектрах видны три слабые полосы поглощения, с максимумами при энергии $E = 0.17$ eV, 0.2 eV (рис. 1, *a*) и 0.4 eV (рис. 1, *b*). Эти полосы могут быть приписаны колебаниям молекул b-CO_3 , воды и O-H , находящимся на поверхности наночастиц [20]. В литературе отмечается существование в ИК-спектрах и других полос поглощения, которые связаны с колебаниями различных молекул, адсорбированных из воздушной атмосферы на поверхность наночастиц (см., например, [21–23]).

В средней части спектров наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при $E = 1.2$ eV. В об-

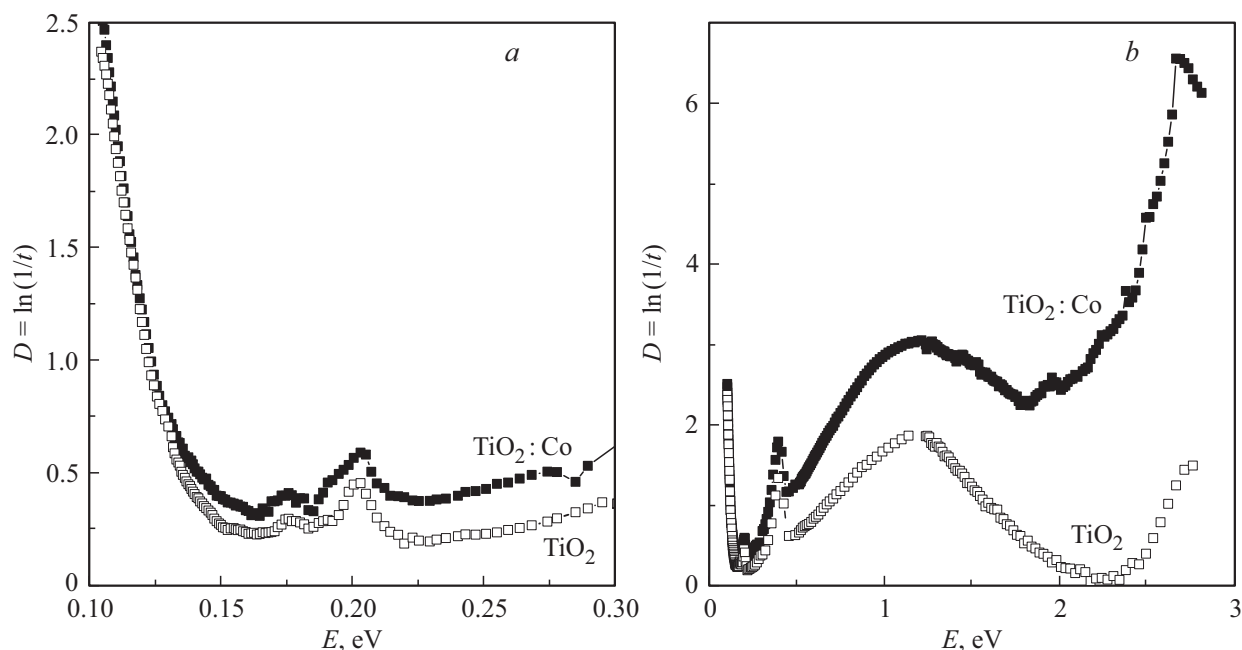


Рис. 1. Спектры оптической плотности $D(E)$ нанопорошков нелегированного TiO_2 (светлые символы) и легированного $\text{TiO}_2:\text{Co}$ (темные символы) в исходном состоянии в низкоэнергетической области спектра (а) и во всем измеренном спектральном интервале (b).

зоре [8] отмечается, что полосы поглощения, наблюдаемые в спектрах восстановленного диоксида титана при энергиях менее, чем 2.0 eV, связаны с электронными переходами, включающими различные дефекты, связанные в ионами Ti^{3+} (и, возможно, ионами Ti^{2+}). Это могут быть переходы с переносом заряда $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ посредством электрона, который является общим для двух катионов Ti^{n+} , или электронные переходы, включающие кластеры $\{\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}\}$ [8]. С другой стороны, полоса поглощения, наблюдаемая в спектрах при 1.2 eV, может быть связана с поляронным поглощением за счет перескоков самозахваченных электронов между Ti^{4+} и Ti^{3+} [24]. Последнее предположение находится в согласии с вычислениями, проведенными в работе [25], из которых была оценена энергия активации поляронов $E_a \sim 0.3$ eV, что предполагает существование поляронной полосы поглощения, центрированной при энергии $E = 4E_a \sim 1.2$ eV.

Хотя вопрос о природе полосы поглощения при 1.2 eV в настоящее время не решен окончательно, мы можем сделать вывод о том, что в наших нанопорошках TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{Co}$ в исходном состоянии имеется некоторое количество ионов Ti^{3+} и отклонение по кислородной стехиометрии. Это утверждение согласуется с результатами, приведенными в [26], в соответствии с которыми нанопорошки TiO_2 содержат 0.5% ($\sim 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) кислородных вакансий (V_O), даже после отжига в кислороде при 1000°C.

В спектральном диапазоне $E > 2.25$ eV наблюдается рост поглощения с энергией. Это увеличение поглощения может быть связано с краем фундаментального по-

глощения, либо с краем полосы поглощения, связанной с F-центрами [8].

Введение ионов кобальта в диоксид титана приводит к существенному увеличению поглощения в высокоэнергетической части спектра (рис. 1, b), но практически не влияет на поглощение в ближнем ИК-диапазоне вблизи области фоновых полос (рис. 1, a). Наблюдаемый дополнительный высокоэнергетический вклад в поглощение будет рассмотрен несколько позже.

Рассмотрим, как меняются спектры поглощения нанопорошков TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{Co}$ в ИК-области после различных отжигов. Данный вопрос представляет интерес в связи с тем, что одним из возможных объяснений появления ферромагнетизма при комнатной температуре в указанных материалах после отжига в восстановительной атмосфере является косвенный обмен между ионами кобальта через носители заряда [10]. В то же время, в работах [13,14] было показано, что после отжига в вакууме вследствие диффузии формируется обогащенная кобальтом поверхность наночастиц, в том числе с формированием областей металлического кобальта. Как следствие, в спектрах поглощения порошков TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{Co}$ после восстановительного отжига возможно появление дополнительного вклада в поглощение. На рис. 2 показана эволюция спектра поглощения нелегированного TiO_2 и легированного кобальтом $\text{TiO}_2:\text{Co}$ нанопорошков после восстановительного, окислительного отжига и после травления в кислоте. Видно, что слабые полосы поглощения при энергиях $E = 0.17, 0.2$ и 0.4 eV почти исчезают, что можно объяснить удалением соответствующих молекул с поверхности наночастиц.

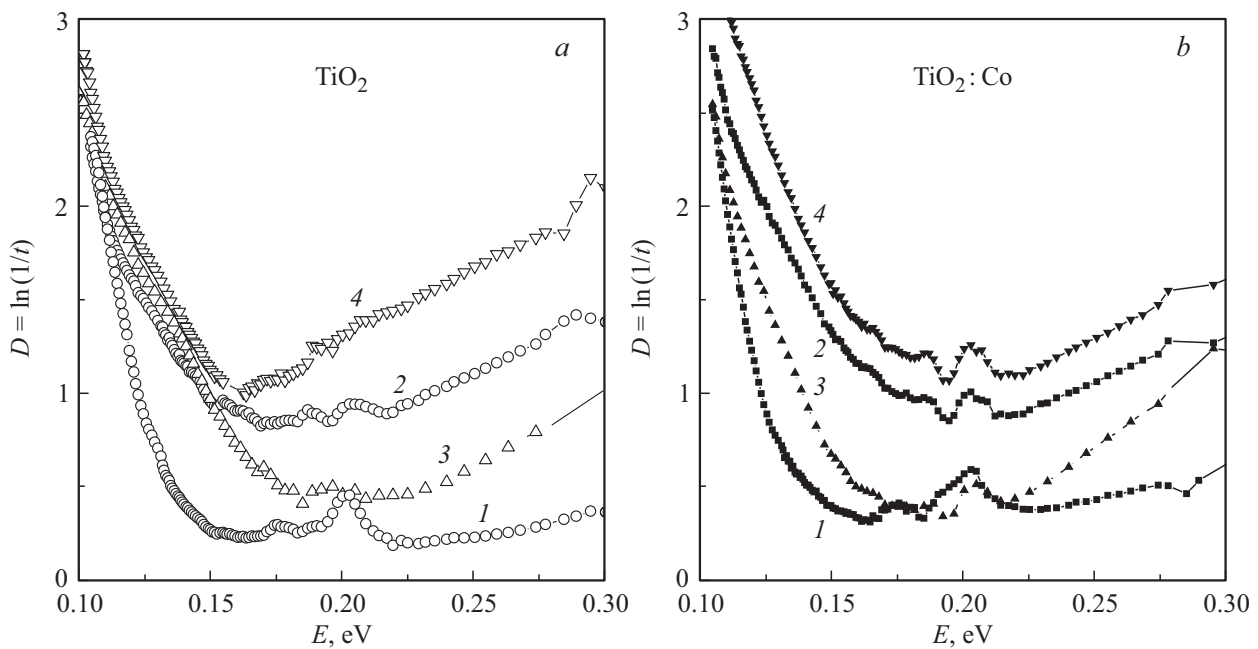


Рис. 2. Спектры оптической плотности $D(E)$ порошков нелегированного TiO_2 (a) и легированного $\text{TiO}_2:\text{Co}$ (b) в исходном состоянии (1), после отжига в вакууме (2), после последовательных отжигов в вакууме и на воздухе (3) и после травления в соляной кислоте (4).

После отжига в вакууме поглощение вблизи фоновно-го края увеличивается, начинается при больших энергиях, и кривая $D(E)$ в области энергий ниже 0.2 eV имеет изгиб вверх по сравнению со спектром для порошка в исходном состоянии. Отметим, что наблюдаемая форма спектра поглощения после восстановительного отжига имеет характер, типичный для материалов с делокализованными носителями заряда. Важно, что эти делокализованные носители появляются не только в порошке TiO_2 , легированном кобальтом, но и в нелегированном порошке. Следовательно, происхождение этих носителей не связано с возможным появлением областей металлического кобальта. Таким образом, появление друдеподобного дополнительного вклада в поглощение в спектрах $D(E)$ может быть объяснено появлением делокализованных носителей заряда, связанных с кислородными вакансиями.

Последующий отжиг нанопорошков в воздушной атмосфере приводит к уменьшению поглощения, но остаточный друдеподобный вклад остается. Как видно из рис. 2, в случае нанопорошка, содержащего ионы Co , изменение поглощения сильнее, чем в случае порошка нелегированного TiO_2 . Одной из возможных причин этого может быть то, что легирование диоксида титана ионами кобальта сопровождается значительным увеличением кислородных вакансий, как это было показано в помощью ЭПР [10]. Другой причиной может быть сегрегация ионов Co на поверхности наночастиц после отжига в вакууме, что может приводить к сегрегации делокализованных носителей заряда. В результате, вклад делокализованных носителей заряда в поглощение в нанопорошках $\text{TiO}_2:\text{Co}$ сильнее.

Теперь рассмотрим влияние травления в соляной кислоте на спектры поглощения. Хотя травление отожженного в вакууме нанопорошка $\text{TiO}_2:\text{Co}$ приводит к удалению ионов кобальта с поверхности наночастиц, поглощение в рассматриваемом диапазоне не только не уменьшается, а несколько увеличивается по сравнению со спектром $D(E)$ для порошков после отжига в вакууме. Наблюдаемое изменение спектров снова свидетельствует о том, что делокализованные носители заряда не связаны с возможным появлением областей металлического кобальта, поскольку, если бы эта связь имела бы место, поглощение в спектре $D(E)$ порошка диоксида титана с кобальтом должно было бы уменьшиться. Увеличение ИК-поглощения после обработки порошков в кислоте может быть объяснено тем фактом, что травление нанопорошков TiO_2 или $\text{TiO}_2:\text{Co}$ приводит к появлению на поверхности наночастиц гидроксильных групп [27,28]. Данные гидроксильные группы являются дополнительным источником кислородных вакансий V_{O} или появления ионов Ti^{3+} [29].

3.2. Эволюция оптических спектров в видимом диапазоне. Изменение координации ионов Co

Как отмечалось ранее, легирование ионами кобальта приводит к увеличению поглощения в видимой области спектра. Вычитание кривой $D(E)$, измеренной для нелегированного TiO_2 , из кривой $D(E)$ для порошка $\text{TiO}_2:\text{Co}$ позволяет более подробно проанализировать дополнительное поглощение ΔD , которое появляется в

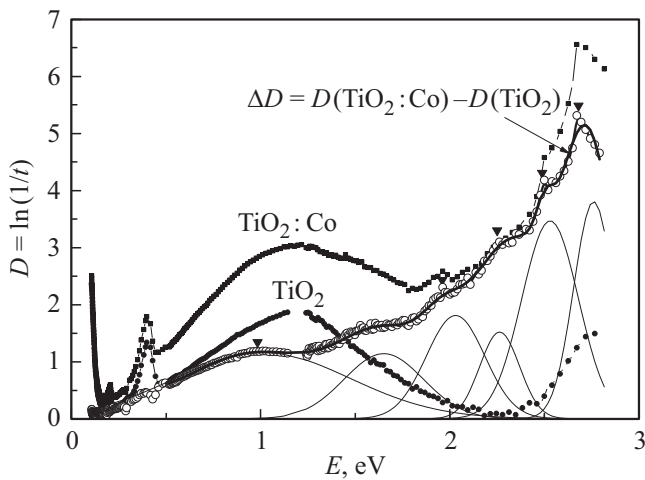


Рис. 3. Спектры $D(E)$ нанопорошков TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{Co}$ в исходном состоянии (темные символы), разность спектров $\Delta D(E)$ (светлые кружки) и результат подгонки спектра $\Delta D(E)$ суммой гауссовых кривых (линии).

спектре после введения ионов Co. Спектр $\Delta D(E)$ показан на рис. 3. Величина ΔD для порошков в исходном состоянии увеличивается с энергией, и на кривой $\Delta D(E)$ наблюдаются некоторые особенности (пики). Кривая $\Delta D(E)$ удовлетворительно описывается суперпозицией гауссовых кривых, которые показаны на рис. 3. Энергии, которые соответствуют максимумам гауссовых кривых, близки к значениям, при которых наблюдаются полосы поглощения, обнаруженные в спектре поглощения нанопорошка $\text{ZnO}:\text{Co}$ [30]. При этом в работе [30] эти полосы были объяснены, как $d-d$ -переходы в ионах Co^{2+} в октаэдрическом локальном окружении. Это позволяет предположить, что наблюдаемые нами особенности в спектре $\Delta D(E)$ для порошка в исходном состоянии связаны с $d-d$ -переходами в ионах Co^{2+} с октаэдрической координацией. Следует напомнить, что в отличие от ZnO , октаэдрическое окружение ионов Co в диоксиде титана является типичным, если ионы кобальта замещают ионы Ti.

На рис. 4 показана эволюция вклада в спектры поглощения, связанного с ионами кобальта, $\Delta D(E)$ после различных отжигов. После восстанавливающего отжига в вакууме форма кривой $\Delta D(E)$ существенно меняется. Величина ΔD становится меньше в областях 0.2–1.0 eV и 2.0–2.8 eV и увеличивается в области 1.1–2.0 eV (рис. 4, a). При этом положение особенностей (пики) в спектре $\Delta D(E)$ для порошков, отожженных в вакууме, не совпадает с положением особенностей на кривой $\Delta D(E)$, соответствующей порошкам в исходном состоянии. Наблюдаемое изменение можно объяснить изменением локального окружения ионов Co^{2+} вследствие тенденции диффузии ионов кобальта к поверхности и большого количества кислородных вакансий. Как отмечалось выше, в работе [17] было показано, что после восстановительной обработки нанопорошков $\text{TiO}_2:\text{Co}$ преимущественная координация ионов явля-

ется тетраэдрической. Сравнение спектра $\Delta D(E)$ для порошков, отожженных в вакууме, с данными работ, посвященных изучению спектров поглощения матери-

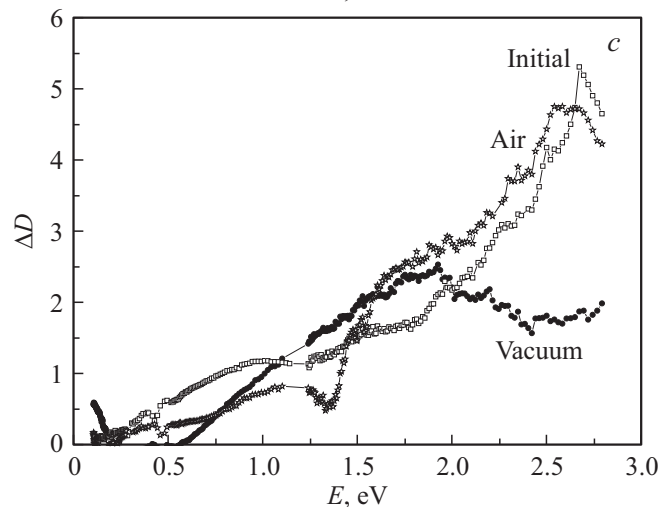
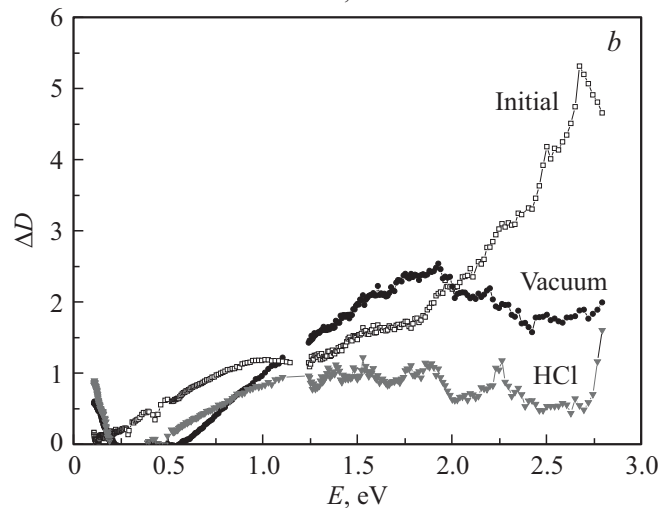
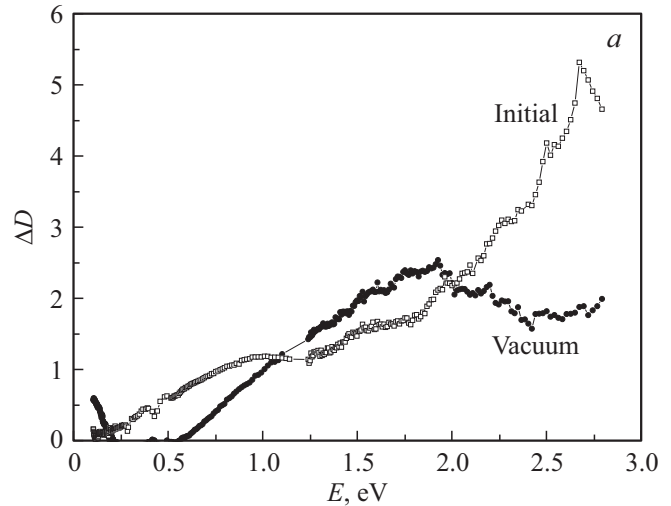


Рис. 4. Разность между спектрами поглощения нанопорошков TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{Co}$ в начальном состоянии и после отжига в вакууме (a), после травления в соляной кислоте (b), после отжига в воздушной атмосфере (c).

лов, содержащих ионы Co в тетраэдрическом локальном окружении, (ZnO [31], ZnS , CdS [32]) подтверждает наше предположение. Число полос поглощения, связанных с $d-d$ -переходами в ионах Co^{2+} с тетраэдрической координацией может быть больше десятка в зависимости от качества исследуемого кристалла, содержащего кобальт [32]. В случае нанопорошков, наиболее интенсивные полосы поглощения, связанные с $d-d$ -переходами тетраэдрически окруженного кобальта, находятся при энергиях 2.16 eV (574 nm), 2.00 eV (612 nm) и 1.86 eV (666 nm) [31]. Авторы работы [33] на основе теоретических расчетов показали, в чем состоит различие спектров поглощения диоксида титана с ионами кобальта в октаэдрическом и тетраэдрическом локальном окружении (в глубине наночастицы или на поверхности, соответственно). Это различие состоит в том, что в первом случае поглощение, связанное с $d-d$ -переходами, увеличивается с энергией (с уменьшением длины волны), а во втором — $d-d$ -поглощение имеет форму широкого размытого пика с максимумом при ~ 1.6 eV. Как видно из рис. 4, а, описанный характер $\Delta D(E)$ спектров наблюдается, соответственно, для порошков в исходном состоянии и после отжига в вакууме.

После обработки нанопорошков, отожженных в вакууме, в соляной кислоте разница между спектрами поглощения $\Delta D(E)$ становится меньше (рис. 4, б). Это можно объяснить удалением ионов кобальта с поверхности наночастиц. Поскольку после отжига в вакууме формируется обогащенная кобальтом поверхность, то травление в кислоте удаляет значительную часть введенных при легировании ионов кобальта [10].

Отжиг нанопорошков TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{Co}$ в воздушной атмосфере, который был проведен после восстановительного отжига в вакууме, снова привел к изменению формы кривой $\Delta D(E)$. За исключением аномалии, которая наблюдается при ~ 1.4 eV, поглощение, связанное с $d-d$ -переходами, имеет практически такой же характер, что и для порошков в исходном состоянии (рис. 4, в). Это позволяет предположить, что отжиг в воздушной атмосфере восстанавливает локальное окружение ионов Co^{2+} , которое становится преимущественно октаэдрическим. Возможно, в результате отжига в воздушной атмосфере происходит „залечивание“ кислородных вакансий.

4. Выводы

Для нанокристаллического TiO_2 со структурой анатаза, легированного ионами кобальта, подвергнутого восстановительным и окислительным отжигам, исследованы спектры поглощения в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне и в видимом диапазоне. Обнаружено, в спектрах оптической плотности (спектрах поглощения) после восстановительного отжига в вакууме в ИК-диапазоне появляется друдеподобный вклад. Этот вклад уменьшается после отжига в воздушной атмосфере и увеличивается после травления нанопорошков

в соляной кислоте. Друдеподобный вклад обусловлен существованием кислородных вакансий и не связан с наличием ионов кобальта.

В спектрах поглощения нанопорошков $\text{TiO}_2:\text{Co}$ в видимом диапазоне наблюдается дополнительный вклад в поглощение, связанный с $d-d$ -переходами в ионах Co^{2+} , находящихся в октаэдрическом окружении. Эволюция $d-d$ -переходов после отжига в вакууме объясняется изменением локального окружения ионов кобальта с октаэдрического на тетраэдрическое вследствие тенденции диффузии ионов кобальта к поверхности наночастиц и создания в процессе отжига большого количества кислородных вакансий. Последующий отжиг в воздушной атмосфере приводит к восстановлению октаэдрического окружения ионов Co^{2+} . Травление в соляной кислоте нанопорошков $\text{TiO}_2:\text{Co}$ после отжига в вакууме приводит к существенному ослаблению вклада в поглощение, связанного с $d-d$ -переходами, из-за удаления значительной части ионов кобальта с поверхности наночастиц.

Авторы выражают благодарность Г.С. Захаровой за синтез нанопорошков.

Список литературы

- [1] J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu. Phys. Rev. B **18**, 5606 (1978).
- [2] H. Tang, F. Levy, H. Berger, P.E. Schmid. Phys. Rev. B **52**, 7771 (1995).
- [3] V.N. Bogomolov, E.K. Kudinov, D.N. Mirlin, Y.A. Firsov. ФТТ **9**, 2077 (1967).
- [4] Shipra Mital Gupta, Manoj Tripathi. Chin. Sci. Bull. **56**, 1639 (2011).
- [5] Environmentally Benign Photocatalysts: Applications of Titanium Oxide-based Materials. / Eds M. Anpo, P.V. Kamat (Springer, N. Y., 2010).
- [6] Xianluo Hu, Guisheng Li, Jimmy C.Yu. Langmuir **26**, 5, 3031 (2010).
- [7] X. Chen. Chin. J. Catal. **30**, 839 (2009).
- [8] V.N. Kuznetsov, N. Serpone. J. Phys. Chem. C **113**, 15110 (2009).
- [9] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma. Science **291**, 854 (2001).
- [10] A.Ye. Yermakov, G.S. Zakharova, M.A. Uimin, M.V. Kuznetsov, L.S. Molochnikov, S.F. Konev, A.S. Konev, A.S. Minin, V.V. Mesilov, V.R. Galakhov, A.S. Volegov, A.V. Korolyov, A.F. Gubkin, A.M. Murzakayev, A.D. Svyazhin, K.V. Melanin. J. Phys. Chem. C **120**, 28857 (2016).
- [11] S.A. Ahmed. JMMM **442**, 152 (2017).
- [12] Batakrushna Santara, Bappaditya Pal, P.K. Giri. J. Appl. Phys. **110**, 114322 (2011).
- [13] A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, R. Blinc. Physica B: Condens. Matter **406**, 1673 (2011).
- [14] A. Fabre, S. Salameh, L.C. Ciacchi, M.T. Kreutzer, J.R. van Ommen. J. Nanopart. Res. **18**, 200 (2016).
- [15] Thanitip S. Krasienapiba, Tomoteru Fukumura, Tetsuya Hasegawa. AIP Advances **6**, 055802 (2016).
- [16] O. Yildirim, S. Cornelius, A. Smekhova, G. Zykov, E.A. Gan'shina, A.B. Granovsky, R. Hubner, C. Bahtz, K. Potzger. J. Appl. Phys. **117**, 183901 (2015).

- [17] V.V. Mesilov, V.R. Galakhov, A.F. Gubkin, E.A. Sherstobitova, G.S. Zakharova, M.A. Uimin, A.Ye. Yermakov, K.O. Kvashnina, D.A. Smirnov. *J. Phys. Chem. C* **121**, 24235 (2017).
- [18] R.J. Gonzalez, R. Zallen, H. Berger. *Phys. Rev. B* **55**, 7014 (1997).
- [19] M. Grujic-Brojcic, M.J. Scepanovic, Z.D. Dohcevic-Mitrovic, I. Hinic, B. Matovic, G. Stanisic, Z.V. Popovic. *J. Phys. D* **38**, 1415, (2005).
- [20] Chunyan Yan, Wentao Yi, Hongmei Yuan, Xiaoxia Wu, Faqiang Li. *Environmental Prog. Sustainable Energy* **33**, 419 (2014).
- [21] J.A. Wang, R. Limas-Ballesteros, T. Lopez, A. Moreno, R. Gomez, O. Novaro, X. Bokhimi. *J. Phys. Chem. B* **105**, 9692 (2001).
- [22] Y. Gao, Y. Masuda, W.-S. Seo, H. Ohta, K. Koumoto. *Ceram. Int.* **30**, 1365 (2004).
- [23] T. Prakash, M. Navaneethan, J. Archana, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, Y. Hayakawa. *J. Mater. Sci.* **5**, 43 (2017).
- [24] C.A. Triana, C.G. Granqvist, G.A. Niklasson. *J. Appl. Phys.* **119**, 015701 (2016).
- [25] N. Aaron Deskins, Michel Dupuis. *Phys. Rev. B* **75**, 195212 (2007).
- [26] P. Deak, B. Aradi, T. Frauenheim. *Phys. Rev. B* **86**, 195206 (2012).
- [27] S.K. Park, H. Shin. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14**, 8122 (2014).
- [28] J. Soria, J. Sanz, M.J. Torralvo, I. Sobrados, C. Garlisi, G. Palmisano, S. Cetinkaya, S.V. Yurdakal. *Appl. Catal. B* **210**, 306 (2017).
- [29] Z.P. Tshabalala, D.E. Motaung, G.H. Mhlongo, O.M. Ntwaeaborwa. *Sens. Actuators B* **224**, 841 (2016).
- [30] B. Babu, Ch. Rama Krishna, Ch. Venkata Reddy, V. Pushpa Manjari, R.V.S.S.N. Ravikuma. *Spectrochim. Acta A* **109**, 90 (2013).
- [31] A.H. Farha, Sh.A. Mansour, M.F. Kotkata. *J. Mater. Sci.* **51**, 9855 (2016).
- [32] Herbert A. Weakliem. *J. Chem. Phys.* **36**, 2117 (1962).
- [33] S. Jensen, D. Kilin. *Mol. Phys.* **114**, 469 (2015).

Редактор К.В. Емцев