

Синтез и оптические свойства пленок оксида титана, модифицированных кобальтом

© В.А. Логачева¹, А.Н. Лукин¹, Н.Н. Афонин², О.В. Сербин¹

¹ Воронежский государственный университет,
394018 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный педагогический университет,
394043 Воронеж, Россия

e-mail: kcmf@main.vsu.ru

Поступила в редакцию 24.01.2019 г.

В окончательной редакции 24.01.2019 г.

Принята к публикации 05.02.2019 г.

Методами рентгено-фазового анализа, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии, ИК спектроскопии исследованы свойства поликристаллических пленок TiO_2 , модифицированных кобальтом путем магнетронного распыления и последующей импульсной фотонной обработки на воздухе. Установлено, что в процессе модификации происходит формирование нанокристаллической (с размерами зерен ~ 50 nm) пленки, состоящей из оксидов кобальта и титана, поверхность которых проявляет магнитные свойства. В ИК спектрах отражения, полученных при разных углах падения луча, в области $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ наблюдали две полосы поперечных (TO) и соответствующие им две полосы продольных колебательных мод (LO), которые идентифицируют образование Co_3O_4 в структуре шпинели. Исследование оптического поглощения указывает на преимущественное существование в пленках фаз с прямозонными оптическими переходами с энергией 1.43 и 1.83 eV для Co_3O_4 и 2.65 eV для кубической фазы CoO.

DOI: 10.21883/OS.2019.06.47769.32-19

Введение

Диоксид титана TiO_2 обладает высокой стойкостью к процессам фотокоррозии, широко распространен в природе и не является токсичным. Он имеет широкий круг применения и используется в солнечных и топливных элементах, химических источниках тока, защитных и оптических покрытиях, газовых сенсорах, электрохромных устройствах, варисторах, самоочищающихся поверхностях, фотокатализаторах для деструкции токсичных органических соединений, в процессах фотоэлектрохимического разложения воды для получения водорода [1]. Ширина запрещенной зоны диоксида титана составляет 3.2 eV (для анатаза и брукита) и 3.0 eV (для рутила) [2]. Поэтому он проявляет значительную фотокаталитическую активность только при воздействии ультрафиолетового излучения с длиной волны меньше 400 nm, а следовательно проведение фотокаталитических реакций с применением TiO_2 требует использования специальных ультрафиолетовых источников [3]. Расширение спектра поглощения в видимую область позволило бы применять солнечное излучение. Одним из подходов, используемых для изменения оптических свойств TiO_2 , является легирование оксида титана ионами переходных металлов.

Модификация оксида титана кобальтом представляет особый интерес, поскольку оксиды кобальта, образующиеся в TiO_2 , обладают привлекательными оптически-

ми, магнитными, электронными и химическими свойствами. Они широко применяются в катализе [4], как анодные материалы в литий-ионных аккумуляторах [5,6]. В пленочном исполнении они используются как электрохимические суперконденсаторы [7], применяются в спинтронике [8] и газовых сенсорах [9]. Стабильными являются два антиферромагнитных оксида кобальта: CoO кубической структуры с шириной запрещенной зоны 2.2–2.8 eV и температурой Нееля 298 K [10–12] и Co_3O_4 шпинельной структуры — полупроводник *p*-типа с шириной запрещенной зоны 1.4–1.8 eV и температурой Нееля 40 K [13]. Известно, что катионы Co^{3+} распределены в шпинели в октаэдрических позициях. Все *d*-электроны Co^{3+} спарены и не проявляют магнитных моментов. Ионы Co^{2+} — тетраэдрически координируются с ионами кислорода, имеют три неспаренных *d*-электрона, приводящих к магнитным моментам $3\mu_B$ [14,15]. Co_3O_4 устойчив до 800°C и разлагается до CoO при температуре выше 900°C. Следовательно, ферромагнетизм, активируемый в антиферромагнитном полупроводнике Co_3O_4 , позволяет использовать его в спинтронике для хранения и обработки информации [16,17].

Целью работы было исследование оптических свойств пленок оксида титана, модифицированных кобальтом в процессе магнетронного распыления металла и последующей импульсной фотонной обработки.

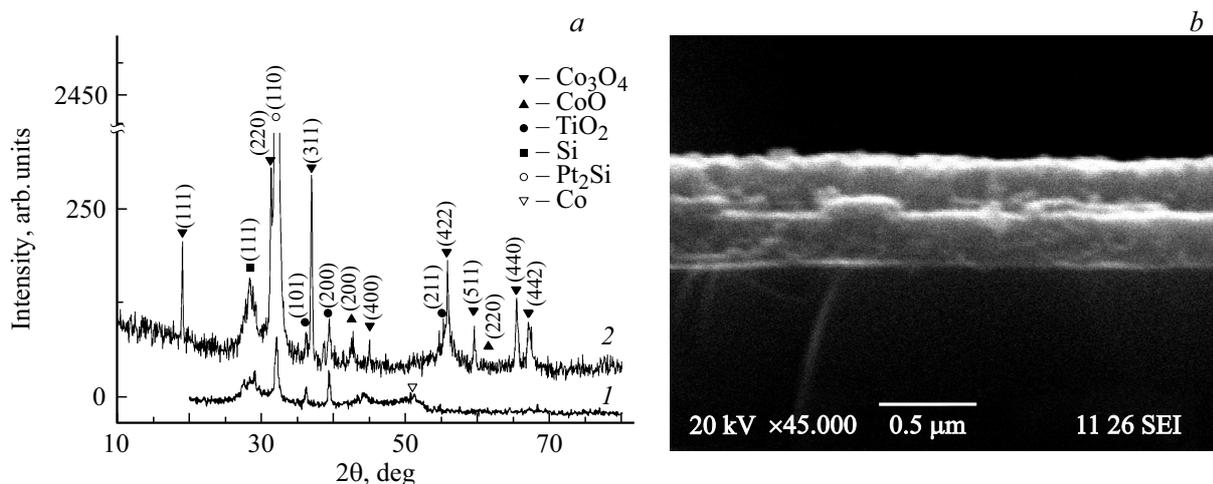


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и скол (b) пленочной системы Co–TiO₂/Pt/Si после ИФО при $E = 120 \text{ J/cm}^2$.

Методика эксперимента

В настоящей работе поликристаллические пленки оксида титана толщиной 200 nm в структуре рутила получали путем магнетронного распыления металлического титана на подложки монокристаллического кремния с подслоем платины (для предотвращения диффузии кремния в оксидную пленку) с последующим термоокислением титана в потоке кислорода при $T = 973 \text{ K}$ в течение 30 min.

Модификацию оксида титана кобальтом осуществляли в два этапа. На первом этапе магнетронным распылением в плазме аргона осаждали кобальт на оксид титана при давлении в камере $13.3 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$, токе разряда 0.5 A, напряжении разряда 420 V, скорости распыления кобальта 1.13 nm/s. Толщина пленки кобальта задавалась временем распыления и составляла 100 nm. В результате была сформирована двухслойная пленочная система Co–TiO₂/Pt/Si. На втором этапе образцы подвергали импульсной фотонной обработке (ИФО) на модернизированной установке УОЛП–1. Нагрев осуществляли излучением трех газоразрядных ксеноновых ламп ИНП 16/250 с некогерентным излучением в диапазоне 0.2–1.2 μm. Процедуру ИФО проводили на воздухе с заданными параметрами энергии излучения, поступающей на поверхность образца: $E = 90, 110, 120 \text{ J/cm}^2$.

Фазовый состав композитных пленок исследовали с применением дифрактометра ARL X'TRA. Толщину пленок определяли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сколах образцов в растровом электронном микроскопе JSM-6510 LV с разрешающей способностью в высоком вакууме 4 nm.

Морфологию поверхности изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47PRO в полуконтактном режиме с использованием кантилевера HA_NC. Магнитная си-

ловая микроскопия (МСМ) образцов была проведена с использованием кантилевера MFM_LM.

Измерение спектров отражения пленочной системы проводилось на инфракрасном фурье-спектрометре Vertex-70 фирмы Брукер (Германия) в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре с применением приставки зеркального отражения с регулируемым углом падения при 13, 45 и 70°. Поскольку исследуемый образец представляет собой гетероструктуру, содержащую несколько фаз, то в зависимости от глубины проникновения ИК излучения можно было наблюдать как спектры отражения-поглощения (RAS), так и зеркального отражения от поверхности. Оптические свойства тонкопленочных структур в видимой и ультрафиолетовой областях спектра (190–900 nm) исследовали с использованием спектрофотометра Lambda-650 фирмы Percin Elmer (США) с приставкой зеркального отражения URA при угле падения–отражения 8°.

Результаты и их обсуждение

После магнетронного распыления кобальта методом РФА в пленочной системе Co–TiO₂/Pt/Si были обнаружены следующие фазы: Co, TiO₂ в структуре рутила, Pt и Si. Взаимодействия кобальта с оксидом титана в процессе магнетронного распыления не происходит (рис. 1, а, кривая 1).

После ИФО на воздухе в течение 1.3 s при энергии $E = 120 \text{ J/cm}^2$ происходит образование Co₃O₄ гранцентрированной кубической структуры шпинели (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) с параметром решетки $a = 8.065 \text{ \AA}$. На дифрактограмме доминируют его рефлексы, зарегистрированные при следующих значениях 2θ : 19.02, 31.32, 36.9, 38.65, 55.68, 59.42, 65.37° [JCPDS Card no. 01-074-1656]. Дифракционные рефлексы при значениях $2\theta = 42.6, 61.8^\circ$ отражают образование CoO кубической структуры с параметром решетки

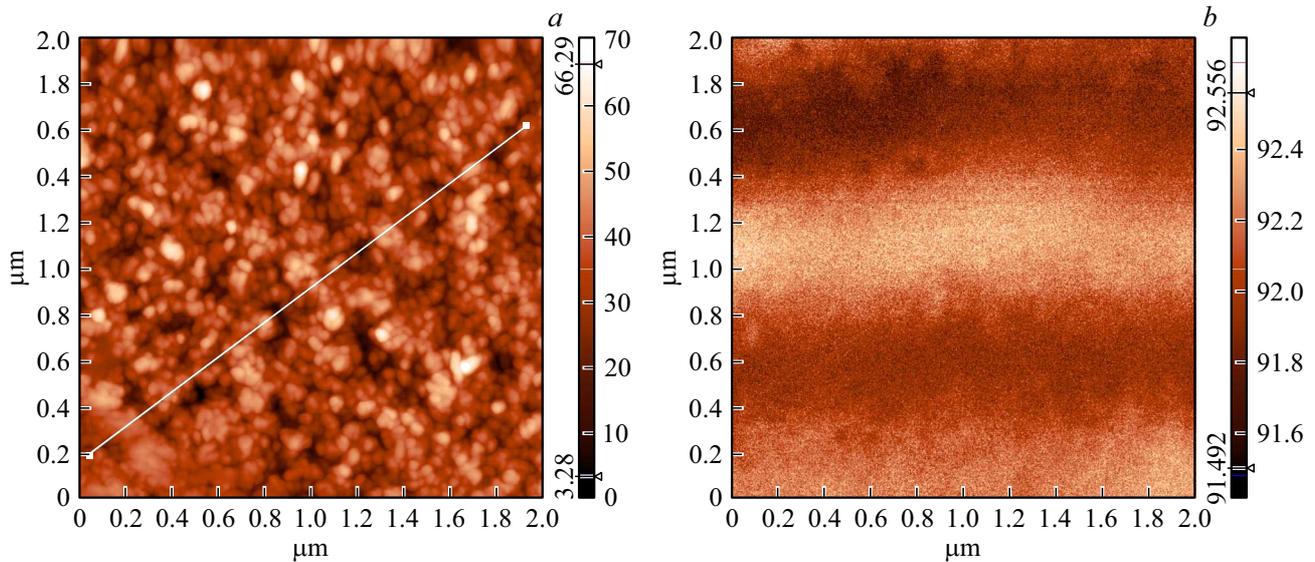


Рис. 2. Изображение поверхности $2 \times 2 \mu\text{m}$ пленочного образца системы Co–TiO₂/Pt/Si после ИФО при $E = 120 \text{ J/cm}^2$: *a* — топография поверхности (метод АСМ), *b* — распределение градиента магнитных сил (метод МСМ).

$a = 4.240 \text{ \AA}$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) [JCPDS Card no. 01-075-0418]. На дифрактограмме также присутствуют незначительной интенсивности рефлексы оксида титана TiO₂ тетрагональной структуры рутила (пространственная группа $P4_2/mnm$) с параметрами решетки $a = b = 4.5890 \text{ \AA}$, $c = 2.9540 \text{ \AA}$ [JCPDS Card no. 01-073-1765]. Кроме того, в процессе ИФО происходит образование силицида платины тетрагональной структуры Pt₂Si (пространственная группа $I4/mmm$), параметры решетки $a = b = 3.9480 \text{ \AA}$, $c = 5.9630 \text{ \AA}$ ([JCPDS Card no. 03-065-7973] (рис. 1, *a*, кривая 2). Обнаруженное методом РФА фазообразование в процессе ИФО объясняется образованием большой концентрации неравновесных вакансий в зоне локализации светового излучения, приводящего к ускорению контролируемых диффузией твердофазных процессов [18].

На микрофотографии скола пленочной структуры видны 2 слоя: нижний TiO₂ толщиной $\sim 300 \text{ nm}$ и верхний слой оксида кобальта толщиной $\sim 350 \text{ nm}$ (рис. 1, *b*). Следует отметить, что граница раздела пленка оксида — кремний резкая, без следов диффузии кремния.

АСМ- и МСМ-изображения поверхности пленочной системы Co–TiO₂/Pt/Si после ИФО при $E = 120 \text{ J/cm}^2$ представлены на рис. 2. Поверхность гладкая с зернами овальной формы размером 30–50 nm. Мелкие зерна, соединяясь между собой, образуют агломераты (рис. 2, *a*). Результаты исследования магнитного отклика показали, что на поверхности формируются магнитные домены лентообразной формы, МСМ-изображение которых явно не коррелирует с топографическим АСМ-изображением. Магнитные домены представляют собой равномерно распределенные параллельные полосы с периодом $\sim 500 \text{ nm}$ (рис. 2, *b*).

Известно, что ионы Co³⁺, находясь в низкоспиновом состоянии в октаэдрической позиции в объеме материала, не имеют магнитного момента, в то время как ионы Co²⁺ в тетраэдрической позиции проявляют отличный от нуля магнитный момент. На поверхности объемная симметрия кристалла нарушается, каждый ион кобальта Co³⁺ связан с другим посредством одного кислородного атома в отличие от объема, где связь осуществляется посредством двух атомов кислорода. В [19] методом молекулярной динамики установлено, что ионы Co³⁺ поверхностного слоя имеют отличные от нуля магнитные моменты. Кроме того, ферромагнетизм может быть следствием взаимодействия антиферромагнитного оксида Co₃O₄ и парамагнитного TiO₂. В [20] показано, что низкотемпературный отжиг ($< 500^\circ\text{C}$) приводит к восстановлению иона Co³⁺ в октаэдрических позициях до Co²⁺ в результате взаимодействия на межфазных границах Co₃O₄ с анатазом. В нашем случае диффузия катионов металлов Ti⁴⁺ и Co³⁺, активированная ИФО, может привести к модификации электронной конфигурации оксидов и проявлению магнитных свойств. Таким образом, магнитный сигнал на поверхности композитной пленки мог возникнуть на межфазных границах двух оксидов: Co₃O₄ и TiO₂, взаимодействие которых активируется ИФО и приводит к образованию сложных оксидов. Но на первых этапах реакции они не обнаруживаются методом РФА, поскольку представляют очень незначительную часть всего материала пленки.

Для уточнения природы наблюдаемого поверхностного магнетизма необходимо сопоставить магнитные свойства с другими свойствами, чувствительными к модификации электронной конфигурации оксидов. Поэтому были исследованы оптические свойства синтезированной

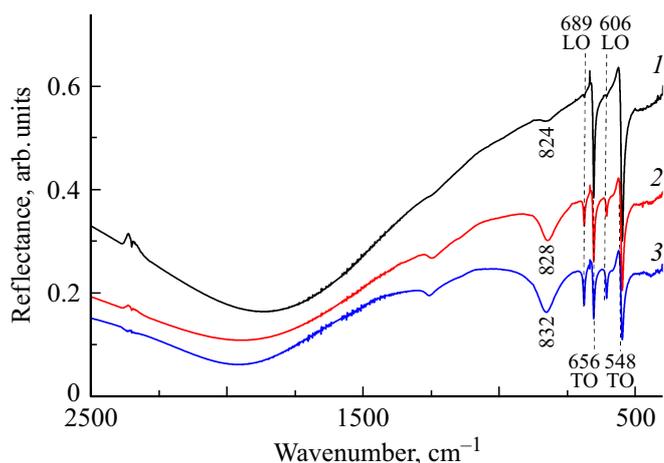


Рис. 3. Инфракрасные спектры пленочного образца системы $\text{Co-TiO}_2/\text{Pt/Si}$ после ИФО при $E = 120 \text{ J/cm}^2$, полученные при углах падения 13 (1), 45 (2), 70° (3).

композитной пленки методом ИК спектроскопии. Оптические свойства чувствительны к нарушениям симметрии атомов на поверхности, возникновению новых электронных уровней поверхностных состояний, приводящих к сдвигам характеристических полос в ИК спектре. Кроме того, анализ спектров отражения–поглощения (RAS) является простым неразрушающим экспериментальным методом для исследования оптических свойств как объема образцов, так и их поверхности. В зависимости от угла падения анализирующего луча можно наблюдать как LO- (продольные), так и TO- (поперечные) полосы поглощения оптических фононов.

На рис. 3 представлены ИК спектры RAS пленочной структуры $\text{Co-TiO}_2/\text{Pt/Si}$ после ИФО при $E = 120 \text{ J/cm}^2$. При угле падения луча 13°, близком к нормальному, в области $600\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ в ИК спектре RAS пленки (рис. 3, кривая 1) наблюдали только две полосы поглощения 653 и 548 cm^{-1} , которые относятся к поперечным (TO) колебаниям связи Co-O для Co_3O_4 [21]. Аналогичные полосы присутствуют в спектрах оксидов кобальта, синтезированных другими методами, в частности микроволновыми [22]. Полоса 653 cm^{-1} относится к валентным колебаниям связи Co-O , характерным для переходов $d-d$ ионов Co^{2+} в тетраэдрических позициях [23], а 548 cm^{-1} — для Co^{3+} в октаэдрических позициях шпинели [24,25].

В спектрах отражения, снятых при скользких углах падения луча 45 и 70°, можно наблюдать четыре полосы поглощения (рис. 3, кривые 2, 3). К уже обнаруженным двум TO-колебательным модам в спектре появляются и усиливаются с увеличением угла падения возбуждающего излучения соответствующие им LO-полосы поглощения при 689 и 606 cm^{-1} , которые происходят из продольных колебательных мод связи металла с кислородом и подтверждают образование Co_3O_4 в структуре шпинели [26].

Таким образом, скользкий угол падения луча позволяет наблюдать обе колебательные моды LO и TO, характерные для Co_3O_4 . Отсутствие продольных LO-колебательных мод при нормальном угле падения объясняется тем, что они возбуждаются только s -поляризованным лучом света. TO-колебательные моды остаются более сильными по интенсивности в спектре отражения Co_3O_4 , чем LO, даже под углом падения 70°, потому что они возбуждаются как s -, так и p -поляризованными лучами света. Еще одно важное замечание состоит в том, что положения всех четырех фононов остаются неизменными даже при изменении угла падения анализирующего луча.

Помимо полос поглощения, характеризующих оксиды кобальта, в спектре RAS присутствует полоса поглощения в области 800 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связей $\nu(\text{Ti-O})$, обусловленным искажениями симметрии координационного окружения Ti^{4+} [27,28]. Появление этой полосы связано с включением Co в решетку TiO_2 . В результате замены ионами кобальта Co^{2+} ионов Ti^{4+} для сохранения электронейтральности создаются кислородные вакансии. Отсутствие атомов кислорода в решетке, вызванное легированием Co^{2+} , уменьшает число связей Ti-O , что подразумевает понижении симметрии.

Изменяя угол падения θ анализирующего излучения в инфракрасном диапазоне, методом абсорбционной спектроскопии можно анализировать оптические свойства как поверхности, так и объема пленки. При $\theta = 13$ и 40° анализировались колебания связей во внутренних слоях пленки, а при $\theta = 70^\circ$ — на ее поверхности. Как видно из рис. 3, интенсивность полосы поглощения в области 800 cm^{-1} увеличивается при скользком угле падения (рис. 3, кривая 3). Следовательно, эта фаза формируется на поверхности пленочной структуры $\text{Co-TiO}_2/\text{Pt/Si}$. Кроме того, наблюдается смещение полосы $\nu(\text{Ti-O})$ в область более высоких волновых чисел (от 824 до 832 cm^{-1}), что связано с образованием более сильных связей на поверхности по сравнению с объемом пленки.

Таким образом, методом ИК спектроскопии обнаружена полоса поглощения в области $825\text{--}834 \text{ cm}^{-1}$, указывающая на замещение титана кобальтом и присутствие кислородных вакансий в решетке TiO_2 , модифицированной кобальтом.

Изучали влияние длительности ИФО и, следовательно, ее энергетическое воздействие, на структуру поверхности пленочной системы $\text{Co-TiO}_2/\text{Pt/Si}$. На рис. 4 представлены ИК спектры RAS при скользком угле падения 70°, полученные после ИФО при силе тока 216 A в течение 1, 1.2, 1.3 с с энергией воздействия $E = 90, 100, 120 \text{ J/cm}^2$ соответственно. По мере увеличения длительности импульса растет отношение интенсивности колебательных мод LO и TO. Это обусловлено увеличением степени дисперсности отражающих частиц в синтезируемой пленке. По мере уменьшения размера частиц уменьшается эффективная поверхность

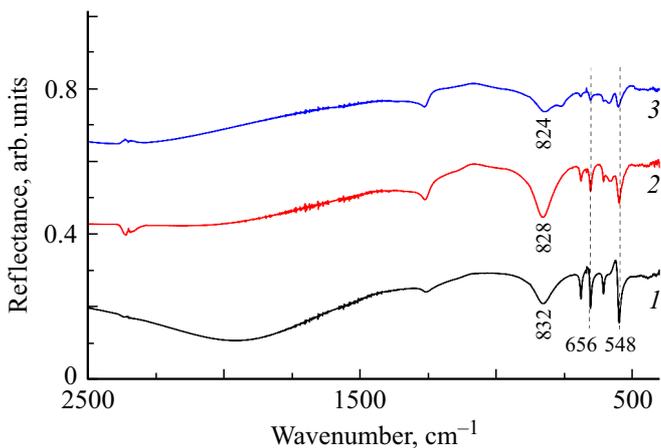


Рис. 4. Инфракрасные спектры, полученные при угле падения 70° пленочной системы Co–TiO₂/Pt/Si после ИФО в течение 1 (1), 1.2 (2), 1.3 s (3).

отражающей частицы с нормальным отражением за счет увеличения кривизны поверхности. Это наряду с увеличением рассеяния под большим углом и приводит к усилению отношения интенсивностей колебательных мод LO и TO. Таким образом, увеличение длительности ИФО приводит к росту дисперсности исследуемой пленки.

На рис. 5 представлен зависимость спектра отражения пленки от энергии фотонов при угле падения 8° в видимой и ультрафиолетовой областях спектра (190–900 nm). Сложная структура спектра отражения, по нашему мнению, определяется наличием в пленке нескольких фаз с различной шириной запрещенной зоны, а отражение происходит не только от поверхности, но и от границы раздела пленка-подложка. В этом случае наблюдаем суммарный спектр зеркального отражения и пропускания через двойной слой пленки.

Для анализа спектра использовали методику расчета величины $2\alpha d$ [29], по формуле

$$2\alpha d = \ln[(R_{\max} - R_{\min}) / (R - R_{\max})], \quad (1)$$

где α — коэффициент поглощения, d — толщина пленки, R — коэффициент отражения. Ширину запрещенной зоны и тип оптического перехода определяли по соотношению Тауца [30]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (2)$$

где $h\nu$ — энергия фотона, A — константа, имеющая отношение к материалу, а n — величина, зависящая от природы перехода (2 для прямого разрешенного перехода, $2/3$ для прямого запрещенного перехода и $1/2$ для непрямого разрешенного перехода). Спектр поглощения гетерогенной структуры является суперпозицией спектров поглощения отдельных фаз, поэтому на спектре наблюдается сложный край, состоящий из трех участков (рис. 6).

Экспериментальный спектр поглощения хорошо приближается функцией (1) со значением $n = 2$ в (2), что предполагает наличие в пленке полупроводниковых фаз с прямыми переходами при этих энергиях. Линейные участки были экстраполированы к нулевому значению $(\alpha h\nu)^2$ с целью определения начала края собственного поглощения при прямых межзонных переходах.

Исследование оптического поглощения гетероструктуры Co–TiO₂/Pt/Si указывает на преимущественное существование в пленках фаз с энергиями оптических переходов 1.45, 1.84 и 2.65 eV. В ряде работ было показано, что для Co₃O₄ характерны многозонные переходы и возможность вырождения валентной зоны, а значения энергий зависят от способа получения оксида Co₃O₄, размера и формы частиц. Для кристаллических пленок E_g составило значение 1.88, 2.13 eV [31] и 1.48–1.51 eV для низкоэнергетической области и 2.08–2.11 eV для высокоэнергетической области при отжиге пленок при $T = 300$ и 500°C соответственно [32]. Для наночастиц и объемных образцов получали большие значения — 1.77 и 3.15 eV [33], 1.62 и 3.11 eV для нелегированных наночастиц Co₃O₄ размером 25 nm в [34]. Увеличение размера кристаллитов при увеличении температуры отжига или легировании, например, Li приводило к увеличению энергии оптических переходов до 3.29–3.98 eV. Энергия перехода $E_g = 1.84$ eV для полученных нами композитных пленок может быть отнесена к процессу переноса заряда O²⁻–Co²⁺ (энергия оптического перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости). Наличие в оксиде кобальта Co₃O₄ центров Co³⁺ приводит к появлению уровня внутри запрещенной зоны (уровень Co³⁺ расположен ниже зоны проводимости), а $E_g = 1.45$ eV может быть связана с переносом заряда O²⁻–Co³⁺. Эти значения находятся в хорошем соответствии со значениями прямых разрешенных оптических переходов для наночастиц Co₃O₄, полученными в ряде работ [31,33,35,36]. Энергия перехода

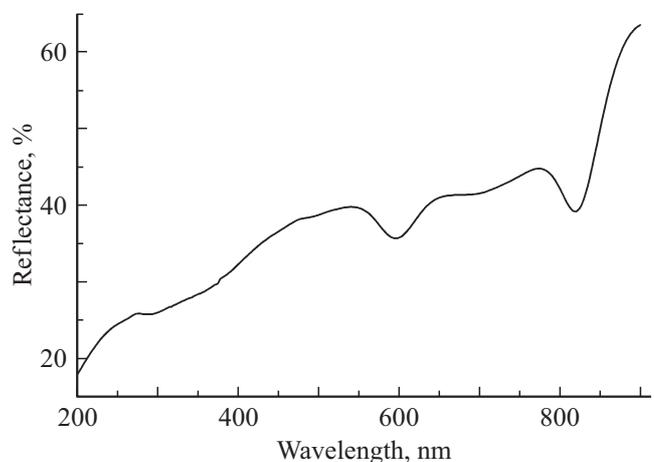


Рис. 5. Зависимость спектра отражения пленки образца системы Co–TiO₂/Pt/Si после ИФО от энергии фотонов при угле падения 8° .

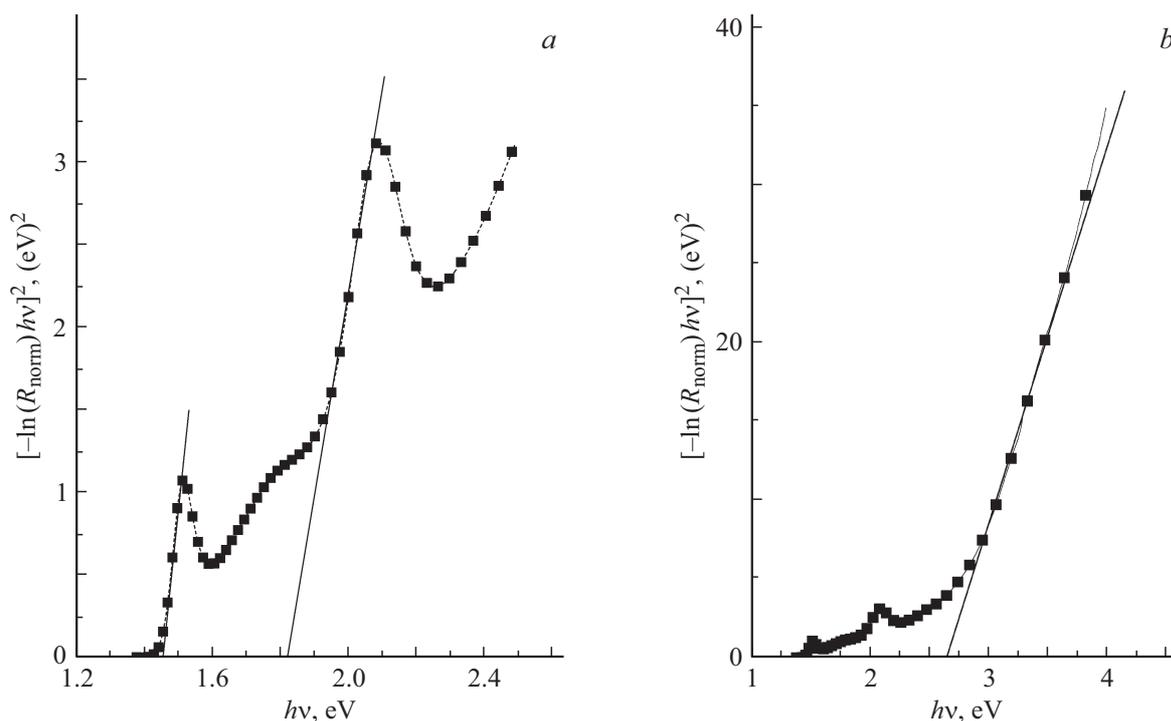


Рис. 6. Зависимость $(ahv)^2$ от энергии фотонов для пленочной системы Co–TiO₂/Pt/Si после ИФО.

$E_g = 2.65$ eV совпадает со значениями энергий прямых переходов для многослойных пленок CoO (толщиной от 135 до 522 nm), которые изменялись в диапазоне 2.0–2.78 eV [37]. Для каждой из фаз исследуемой в настоящей работе пленки оксида титана, модифицированной кобальтом, наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны по сравнению с объемными и пленочными образцами, полученными другими авторами. Наблюдаемый эффект можно отнести к наличию дефектов (в основном вакансий) в межзеренных областях, которые образуются в результате взаимодействия CoO и TiO₂.

Заключение

Магнетронным распылением кобальта на поверхность поликристаллических пленок рутила с последующей ИФО на воздухе были синтезированы пленки, состоящие из оксидов кобальта: Co₃O₄, CoO, и титана TiO₂ в структуре рутила. В процессе модификации происходит формирование нанокристаллической (с размерами зерен ~ 50 nm) пленки, поверхность которой проявляет магнитные свойства.

Методом ИК спектроскопии установлено, что помимо ТО (653 и 548 см⁻¹) и соответствующих им LO (689 и 606 см⁻¹) колебательных мод связи Co–O, характерных для Co₃O₄ в структуре шпинели, появляется дополнительная полоса в области 800 см⁻¹, обусловленная колебаниями связи $\nu(\text{Ti–O})$. Смещение

этой полосы в область низких длин волн по сравнению с колебания связи в нелегированных пленках TiO₂ вызвано замещением ионами кобальта Co²⁺ ионов Ti⁴⁺ в узлах кристаллической решетки рутила, которое сопровождается генерацией вакансий. Взаимодействие двух оксидов происходит на межзеренной границе на поверхности пленки, о чем свидетельствует увеличение интенсивности этой полосы при скользящем угле падения. Оптические измерения поглощения показали, что увеличение энергии ИФО приводит к росту дисперсности пленки. Магнитный сигнал от поверхности может быть следствием взаимодействия антиферромагнитного оксида Co₃O₄ и парамагнитного TiO₂, которое активируется ИФО и приводит к образованию сложных оксидов.

Исследование оптического поглощения указывает на преимущественное существование в пленках фаз с прямозонными оптическими переходами с энергией 1.43 и 1.83 eV для Co₃O₄ и 2.65 eV для кубической фазы CoO.

Таким образом, модификация кобальтом оксида титана посредством магнетронного распыления и ИФО привела к формированию пленки, в которой край поглощения значительно сдвигается в видимую область спектра.

Благодарности

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета.

Список литературы

- [1] Ngo T.Q., Posadas A., Seo H., Hoang S., McDaniel M.D., Utess D., Triyoso D.H., Mullins C.B., Demkov A.A., Ekerdt J.G. // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. P. 084901. doi 10.1063/1.4819106
- [2] Pawar S.G., Patil S.L., Chougule M.A., Patil V.B. // *J. Mater. Sci.: Mater. in Electron.* 2011. V. 22. N 3. P. 260. doi 10.1007/S10854-010-0125-8
- [3] Kumar S.G., Devi L.G. // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. N 46. P. 13211. doi 10.1021/jp204364a
- [4] Pfeil T.L., Pourpoint T.L., Groven L.J. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. P. 2149. doi 10.1016/j.ijhydene.2013.11.104
- [5] Liu M., Li Y., Wang K., Luo Y., Hou S., Wang P., Pang F., Ji Fe., Zhao L. // *Ceramics International.* 2018. V. 44. N 16. P. 19631. doi 10.1016/j.ceramint.2018.07.213
- [6] Peng S. J., Li L.L., Hu Y.X., Srinivasan M., Cheng F., Chen J., Ramakrishna S. // *ACS Nano.* 2015. V. 9. N 2. P. 1945. doi 10.1021/nn506851x
- [7] Jang G.-S., Ameen S., Akhtar M.S., Shin H.-S. // *Ceramics International.* 2018. V. 44. N 1. P. 588. doi 10.1016/j.ceramint.2017.09.217
- [8] Makhlof S.A. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. V. 246. N 1–2. P. 184. doi 10.1016/S0304-8853(02)00050-1
- [9] Yamaura H., Moriya K., Miura N., Yamazoe N. // *Sens. Actuators B.* 2000. V. 65. P. 39. doi 10.1016/S0925-4005(99)00456-6
- [10] Rao C.N.R., Raveau B. *Transition Metal Oxides.* N.Y.: VCH, 1995. 338 p. doi 10.1002/amo.860050510
- [11] Berger A., Pechan M.J., Compton R., Jiang J.S., Pearson J.E., Bader S.D. // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 306. N 1–4. P. 235. doi 10.1016/S0921-4526(01)01010-9
- [12] Liao L., Zhang Q., Su Z. et al. // *Nature Nanotechnol.* 2013. V. 9. N 1. P. 69. doi 10.1038/nnano.2013.272
- [13] Mousavand T., Naka T., Sato K., Ohara S., Umetsu M., Takami S., Nakane T., Matsushita A., Adschiri T. // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. N 14. P. 144411. doi 10.1103/physrevb.79.144411
- [14] Chen J., Wu X., Selloni A. // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. N 24. P. 245204. doi 10.1103/physrevb.83.245204
- [15] Chen Y.H., Zhou J.F., Mullarkey D., O'Connell R., Schmitt W., Venkatesan M., Coey M., Zhang H.Z. // *AIP Advances.* 2015. V. 5. N 8. P. 10.1063/1.4928494. doi 10.1063/1.4928494
- [16] Choudhury B., Choudhury A., Maidul Islam A.K.M., Alagarsamy P., Mukherjee M. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. N 5. P. 440. doi 10.1016/j.jmmm.2010.09.043
- [17] Pellicer E., Cabo M., Rossinyol E. // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 23. N 7. P. 900. doi 10.1002/adfm.201201486
- [18] Иевлев В.М. // *Успехи химии.* 2013. Т. 82. № 9. С. 815; Ievlev V.M. // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. N 9. P. 815. doi 10.1070/RC2013v082n09ABEH004357
- [19] Hashim A.H., Zayed A.O.H., Zain S.M., Lee V.S., Said S.M. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 427. P. 1090. doi 10.1016/j.apsusc.2017.09.085
- [20] Serrano A., Fernandez Pinel E., Quesada A. // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. N 14. P. 144405. doi 10.1103/PhysRevB.79.144405 G.
- [21] Lenglet M., Lopitiaux J., Terrier L., Chartier P., Koenig J.F., Nkeng E., Poillerat G. // *J. de Phys. IV.* 1993. V. 03. N C9. P. C9–477. doi 10.1051/jp4:1993951
- [22] Merino M.C.G., Nasisi L.D.T., Montoya W.M. // *Proc. Mater. Sci.* 2015. V. 8. P. 534. doi 10.1016/j.mspro.2015.04.105
- [23] Pan G.X., Xia X.H., Cao F., Chen J., Zhang Y.J. // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 173. P. 385. doi 10.1016/j.electacta.2015.05.078
- [24] Cheng K., Cao D. X., Yang F., Xu Y., Sun G., Ye K., Wang G. // *J. Power Sources.* 2014. V. 253. P. 214. doi 10.1016/j.jpowsour.2013.12.068
- [25] Makhlof M.Th., Abu-Zied B.M., Mansoure T.H. // *Phys. Chem.* 2012. V. 2. N 6. P. 86. doi 10.5923/j.pc.20120206.01
- [26] Li Y., Qiu W., Qin F., Fang H., Hadjiev V.G., Litvinov D., Bao J. // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. N 8. P. 4511. doi 10.1021/acs.jpcc.5b11185
- [27] Vasconcelos D.C.L., Costa V.C., Nunes E.H., Sabioni A.C.S., Gasparon M., Vasconcelos W.L. // *Mater. Sci. Appl.* 2011. V. 2. N 10. P. 1375. doi 10.4236/msa.2011.210186
- [28] Khanahmadzadeh S., Enhessari M., Solati Z., Mohebalizadeh A., Alipouramjad A. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015. V. 31. P. 599. doi 10.1016/j.mssp.2014.12.043
- [29] Kumar V., Sharma S.Kr., Sharma T.P., Singh V. // *Opt. Mater.* 1999. V. 12. P. 115. doi 10.1016/S0925-3467(98)00052-4
- [30] Tauc J. // *Amorphous and liquid semiconductors* / Ed by Tauc J. N.Y.: Premium Press, 1974. P. 159. doi 10.1007/978-1-4615-8705-7
- [31] Barreca D., Massignan C., Daolio S., Fabrizio M., Piccirillo C., Armelao L., Tondello E. // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 588. doi 10.1021/cm001041x
- [32] Louardi A., Rmili A., Ouachtari F., Bouaoud A., Elidrissi B., Erguig H. // *J. Alloys and Comp.* 2011. V. 509. N 37. P. 9183. doi 10.1016/j.jallcom.2011.06.106
- [33] Xu R., Zeng H.C. // *Langmuir.* 2004. V. 20. N 22. P. 9780. doi 10.1021/la049164+
- [34] Gu F., Li C., Hu Y., Zhang L. // *J. Cryst. Growth.* 2007. V. 304. N 2. P. 369. doi 10.1016/j.jcrysgro.2007.03.040
- [35] Vijayakumar S., Ponnalagi A.K., Nagamuthu S., Muralidharan G. // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 106. P. 500. doi 10.1016/j.electacta.2013.05.121
- [36] He T., Chen D., Jiao X., Wang Y., Duan Y. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. N 15. P. 4023. doi 10.1021/cm050727s
- [37] Purushothaman K.K., Sethuraman B., Anupama M.P., Dhanasankar M., Muralidharan G. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2013. V. 16. N 6. P. 1410. doi 10.1016/j.mssp.2013.04.023