

08

Исследование влияния парциального давления кислорода на фазовый состав наночастиц оксида меди вакуумно-дугового синтеза

© А.В. Ушаков,^{1,2} И.В. Карпов,^{1,2} Л.Ю. Федоров,^{1,2} Е.А. Гончарова,^{1,2} М.В. Брунгардт,¹ В.Г. Демин¹

¹ Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия

² Федеральный исследовательский центр Красноярский научный центр СО РАН,
660036 Красноярск, Россия
e-mail: sfu-unesco@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 мая 2021 г.

В окончательной редакции 9 августа 2021 г.

Принято к публикации 10 августа 2021 г.

Исследовано влияние парциального давления кислорода (10–40%) на физические свойства осаждаемых наночастиц оксида меди, полученных в плазме дугового разряда низкого давления. Анализ рентгеновской дифракции показал, что кубическая структура Cu_2O меняется на моноклинную CuO при увеличении давления O_2 . Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света дополнительно подтвердили фазовые вариации оксидных наночастиц на основе меди. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия подтвердила изменение энергии связи в степени окисления наночастиц. Оптическая ширина запрещенной зоны осажденного Cu_2O составила 2.12 eV, а у CuO — 1.79–1.82 eV.

Ключевые слова: вакуумная дуга, оксиды, наночастицы, плазмохимические реакции.

DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51764.157-21

Введение

Использование наночастиц (НЧ) различных материалов и их химических соединений дает значительные преимущества благодаря их размерам и уникальным физико-химическим свойствам. Практически во всех случаях метод синтеза должен обеспечивать получение наночастиц с узким распределением по размерам, минимальный размер частиц, химическую чистоту и, следовательно, их специфические свойства [1–5].

В последние годы синтез и области применения Cu_2O и CuO с контролируемыми размерами и морфологией продолжают интенсивно исследоваться [6]. CuO является более стабильным оксидом, чем Cu_2O , вследствие большей стабильности ионов Cu (II) в окружающей среде. Несмотря на это, как CuO , так и Cu_2O благодаря низкой ширине запрещенной зоны, высокому оптическому поглощению и каталитической активности, имеют области широкого практического применения, наиболее важными из которых являются фотоэлектрические системы [7], газовые сенсоры [8], различные гетерогенные катализаторы [9]. Кроме того, оксиды меди нетоксичны [10], обладают низкой стоимостью и возможностью большого разнообразия морфологических форм при синтезе [11]. Одним из наиболее эффективных способов получения нанодисперсных материалов остается газофазный синтез и, в частности, метод испарения–конденсации [12–14].

Целью настоящей работы является исследование процессов вакуумно-дугового синтеза оксида меди при раз-

личных значениях парциального давления кислорода, исследование влияния этого параметра на фазовый состав формирующихся наночастиц, а также характеристика синтезируемых продуктов спектроскопическими методами.

1. Методика эксперимента

Экспериментальная установка и зависимость свойств порошка от условий распыления подробно обсуждаются в [15–18]. Наночастицы оксида меди наносили на подложку из нержавеющей стали с помощью дугового распыления с использованием катода из меди М0. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон, который подавался через испаритель и создавал в камере базовое давление 80 Па. В качестве реакционного газа использовался кислород. Синтез наночастиц исследовался при парциальном давлении кислорода 10, 20, 30 и 40%. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факела. Нарботка порошка происходила в течение 15 min, и после прогрева камеры (30 min) осажденный в процессе синтеза порошок снимали с подложки пластиковым скребком.

Исследование фазового состава полученных образцов проводили методом рентгеновской порошковой дифракции на оборудовании Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ монохроматизированном излучении ($\lambda = 0.15406$ nm). Образцы, помещаемые в кювету дифрактометра, представляли собой порошок, снятый скребком с подложки после

напыления. Такой порошок имеет случайный характер ориентации отдельных наночастиц и их агломератов. Количественный структурно-фазовый анализ дифрактограмм проведен с помощью программы полнопрофильного анализа Powder Cell 2.4. Средние параметры кристаллической решетки определялись методом Шеррера по дифракционным пикам с использованием уравнения $d = K\lambda/\beta \cos \theta$. Для идентификации рентгенограмм использованы базы данных PDF-4+ от International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Рамановские исследования проводились на спектрометре комбинационного рассеяния Bruker RFS 100/S. В качестве источника возбуждения использовался Nd-YAG-лазер с $\lambda = 532 \text{ nm}$ при выходной мощности 8 mW в диапазоне $50\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводились на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре PNOIBOS 150MCD9, SPECS GmbH при возбуждении излучением $\text{AlK}\alpha$ рентгеновской трубки. Для количественного анализа использовалось программное обеспечение Casa XPS.

Оптические измерения проводились на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 с получением спектров пропускания. Образцы для исследования были приготовлены совместным с бромидом калия и снятыми с подложки наночастицами (в соотношении 1 : 100) прессования таблеток диаметром 13 mm и толщиной $\sim 0.55 \text{ mm}$.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы НЧ оксида меди при различных парциальных давлениях O_2 от 10 до 40%. Приведенные дифрактограммы демонстрируют образование трех различных фаз оксида меди при изменении парциального давления O_2 . При осаждении НЧ при парциальном давлении 10% O_2

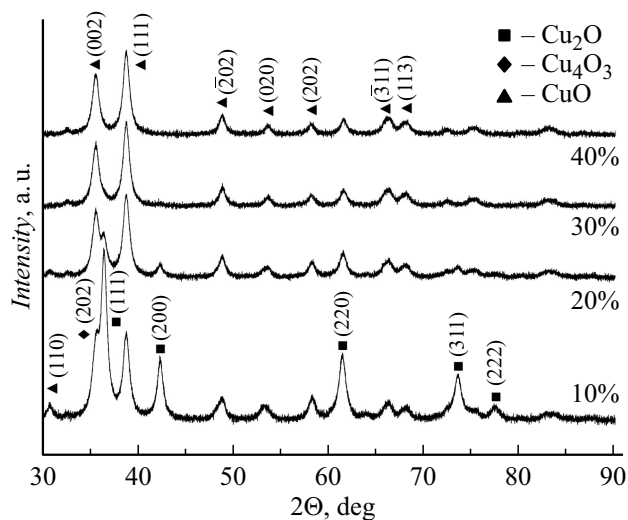


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы НЧ оксида меди, осажденных при различных парциальных давлениях кислорода.

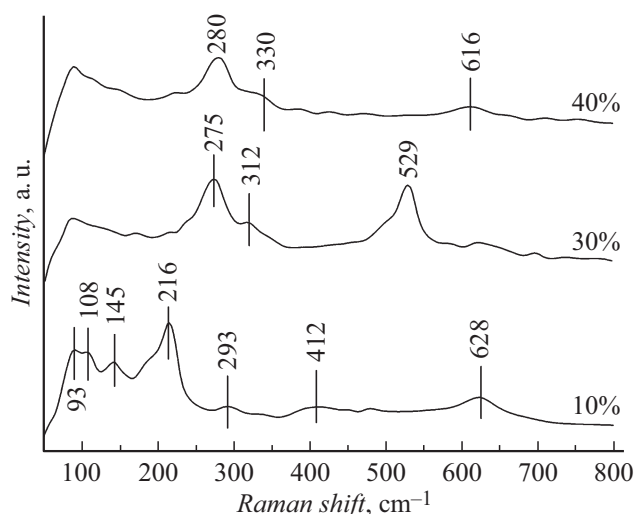


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния НЧ оксида меди, осажденных при различных парциальных давлениях кислорода.

были получены три основных дифракционных пика при 36.5° , 42.4° и 61.4° , которым соответствуют кристаллические плоскости отражения (111), (200) и (220) для фазы Cu_2O [PDF-4+ № 78-2076]. Дифракционные пики смешанных фаз Cu_4O_3 и CuO появляются при 35.7° и 38.6° , что соответствует кристаллическим плоскостям (202) для фазы парамелаконита Cu_4O_3 [PDF-4+ № 04-007-2184] и (111) для фазы CuO соответственно. Когда давление O_2 увеличивается до 20%, соответствующие дифракционные пики Cu_2O исчезают. Дальнейшее увеличение парциального давления O_2 до 40% приводит к образованию монофазных НЧ CuO , а наблюдаемые дифракционные пики при 35.6° , 38.6° и 48.8° подтверждают ориентацию кристаллических плоскостей (002), (111) и (-202) для фазы CuO [PDF-4+ № 45-0937].

С использованием уравнения Дебая-Шеррера были рассчитаны области когерентного рассеяния (ОКР) наночастиц Cu_2O и CuO . Полученные значения ОКР, отождествляемые с размером кристаллитов, практически не изменялись с увеличением давления O_2 и составляли 12 nm . Процентное содержание кислорода не оказывало влияние на значения ОКР. Здесь определяющую роль играет величина общего давления, о чем более подробно можно ознакомиться в предшествующих работах [15,17-19]. Дополнительно, в этих работах приведено сопоставление результатов вычисленного из рентгенограмм среднего размера ОКР с результатами просвечивающей электронной микроскопии. Среди НЧ CuO лучшую кристалличность показывают осажденные при давлении 40% O_2 .

Рамановская спектроскопия является дополнительным методом для определения фазовой структуры НЧ. Влияние парциальных давлений O_2 на формирование структуры осажденных НЧ было дополнительно изучено с помощью анализа комбинационного рассеяния света (рис. 2). Наиболее доминирующий пик возникает при

216 cm^{-1} для НЧ, осажденных при давлении 10% O_2 , что соответствует рамановской моде второго порядка ($2\Gamma_{12}^-$) Cu_2O . Пик при 145 cm^{-1} можно отнести к комбинационному рассеянию света на фонах симметрии F_{1u} . Пик при 108 cm^{-1} отнесен к неактивному рамановскому режиму. Слабый пик при 412 cm^{-1} соответствует четырехфононной моде ($3\Gamma_{12}^- + \Gamma_{25}^-$). Кроме того, слабый пик, расположенный при 293 cm^{-1} , связан с оберточной модой второго порядка симметрии A_{2u} . Умеренный пик на 628 cm^{-1} относится к активному инфракрасному режиму. Небольшой пик при 93 cm^{-1} был обнаружен для дефектов, резонансного возбуждения и нестехиометрии в НЧ Cu_2O . Эти наблюдаемые моды колебаний подтверждают наличие фазы Cu_2O с кубической структурой в пространственной группе Oh^4 с двумя формульными единицами на элементарную ячейку. Рамановский спектр НЧ, осажденных при парциальном давлении 30% O_2 , показывает характерные пики при 275, 320 и 529 cm^{-1} . Сильный пик при 275 cm^{-1} с пиком на плече при 320 cm^{-1} соответствует рамановской моде A_g и B_g^1 CuO соответственно. Другой пик наблюдается при 529 cm^{-1} , который приписывается рамановской моде A_{1g} фазы парамеланонита Cu_4O_3 . Следовательно, это подтверждает образование двухфазной системы CuO и Cu_4O_3 . Это хорошо согласуется с результатами рентгеновской дифракции. НЧ, полученные при 40% парциальном давлении O_2 , демонстрируют три пика при 280, 330 и 616 cm^{-1} , что соответствует режиму комбинационного рассеяния A_g , B_g^1 и B_g^2 CuO соответственно. По результатам CuO принадлежит к пространственной группе C_{2h}^6 с моноклинной структурой из двух молекул на примитивную ячейку. Комбинация рентгеноструктурного анализа и рамановских исследований прямо устанавливает фазовый состав, существующий в осажденных НЧ оксида меди, как функцию парциального давления O_2 .

Синтез однофазных НЧ оксида меди является сложной задачей, так как изменение парциального давления имеет очень маленькое окно (около 10%) для достижения определенной фазы. Это связано с тем, что при увеличении парциального давления O_2 длина свободного пробега распрыснутых атомов меди уменьшается, что, в свою очередь, снижает скорость осаждения НЧ [20–23].

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) использовался для подтверждения химического состояния составляющих элементов в подготов-

Таблица 1. Относительная атомная концентрация меди, кислорода и углерода, вычисленная из обзорных спектров

Парциальное давление кислорода, %	Содержание элемента, ат.%		
	Cu	O	C
10	40.7	28.1	31.2
20	38.2	25.1	36.7
30	37.1	27.1	35.8
40	35.1	34.0	30.9

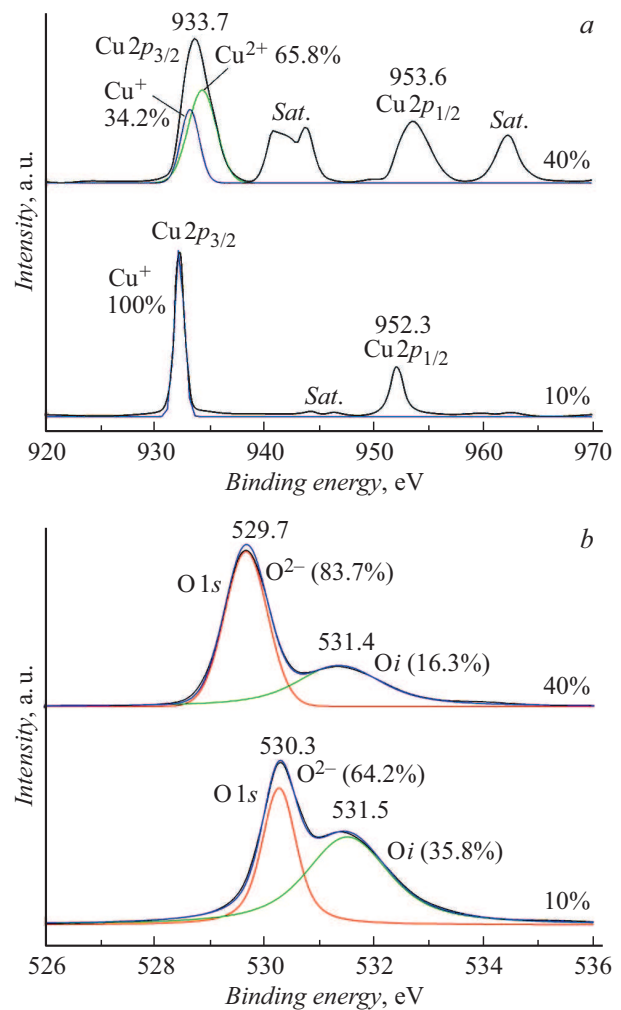


Рис. 3. Спектры РФЭС в узком сканировании $\text{Cu}2p$ (a) и $\text{O}1s$ (b) НЧ оксида меди, осажденных при различных парциальных давлениях кислорода.

ленных образцах. На поверхности НЧ обнаруживаются только три элемента, а именно Cu, O и C. В табл. 1 представлены значения относительной атомной концентрации меди, кислорода и углерода, вычисленные из обзорных спектров образцов (в работе не приведены), синтезированных при различных значениях парциального давления кислорода. Углерод присутствует в положении пика $\text{C}1s$ (284.8 eV) — неизбежно адсорбированный образцами из атмосферы, либо непосредственно в процессе получения из вакуумного масла.

Метод РФЭС позволяет работать только с поверхностным слоем, при котором большая часть сигнала (95%) поступает с глубины менее 8 nm от поверхности. В этой связи для анализа фазового состава образцов недостаточно данных об атомных процентах, поскольку на результат влияет любая перегруппировка атомов, приводящая к образованию соединений на поверхности наночастиц, поэтому для установления фазового состава оксидных наночастиц были изучены спектры РФЭС с узким сканированием основных уровней $\text{Cu}2p$ и $\text{O}1s$ (рис. 3).

Таблица 2. Количественный анализ РФЭС спектров остовных уровней $Cu2p_{3/2}$ и $O1s$

Условия получения	Фотоэлектронная линия	Значение энергии связи, eV	Процентное содержание, %	Состояние атома
40% O_2	$Cu2p_{3/2}$	932.7	34.2	Cu^+
		934.6		Cu^{2+}
	$O1s$	530.3	83.7	O_{2-}
	Плечевой пик	531.5	16.3	O_i
10% O_2	$Cu2p_{3/2}$	932.7	100	Cu^+
	$O1s$	529.7	64.2	O_{2-}
	Плечевой пик	531.4	35.8	O_i

РФЭС спектры остовного уровня $Cu2p$ показывают, что фотоэлектронные пики, относящиеся к $Cu2p_{3/2}$ и $Cu2p_{1/2}$, наблюдаются при 932.2 и 952.3 eV соответственно для НЧ с преобладанием Cu_2O фазы (полученных при 10% O_2). Аналогично, те же пики обнаруживаются при 933.7 и 953.6 eV для НЧ фазы CuO (полученных при 40% O_2). Ионы Cu^+ в НЧ Cu_2O имеют высокий интенсивный пик в положении $2p_{3/2}$ по сравнению с ионами Cu^{2+} в НЧ CuO . Помимо основных пиков энергии связи, также наблюдаются сателлитные пики. Это связано с разными типами частиц, связывающих Cu и O , или степенями окисления Cu^+ и Cu^{2+} . Для НЧ Cu_2O также наблюдаются некоторые небольшие слабые сателлитные пики на стороне с более высокой энергией связи в диапазоне 944–946 eV. Точно также НЧ CuO имеют сильные и широкие сателлитные пики, расположенные в диапазоне от 940 до 944 eV, что соответствует дублетным состояниям окисления Cu^{2+} . Наряду с этим для фазы CuO также наблюдается одиночный сателлитный пик при 962.3 eV.

Было обнаружено, что пик $Cu2p_{3/2}$ смещается в сторону более высоких значений энергии связи от 932.2 до 933.7 eV, когда парциальное давление O_2 увеличивается с 10 до 40%. Это указывает на изменение степени окисления Cu с Cu^+ на Cu^{2+} . Изменения энергии связи подтверждаются пиками $Cu2p_{3/2}$, наблюдаемыми как для НЧ Cu_2O , так и для однофазных НЧ CuO .

Из спектра $O1s$ осажденных НЧ видно, что основной пик $O1s$ обнаруживается при 530.3 и 529.7 eV для НЧ оксида меди, синтезированных при 10 и 40% соответственно. Кроме того, плечевые пики также наблюдаются при 531.5 и 531.4 eV. Было обнаружено, что пик $O1s$ немного смещается в сторону более низкой энергии связи от 530.3 до 529.7 eV, когда парциальное давление O_2 увеличивается с 10 до 40%. Более низкие пики энергии связи могут быть отнесены к компонентам связывания Cu и O в оксидах меди, тогда как пики с более высокими плечами энергии связи обусловлены хемосорбированным кислородом (O_i) на поверхности.

В табл. 2 представлены результаты количественного анализа РФЭС спектров остовных уровней $Cu2p_{3/2}$ и $O1s$. Из представленных данных отмечается присутствие атомов кислорода в состоянии Cu^+ в образцах, полученных при парциальном давлении O_2 40%, по-видимому, свидетельствующее о присутствии фазы Cu_2O в поверхностном слое наночастиц.

Полученные результаты РФЭС дополняют результаты рентгеновской дифракции, Рамана и энергодисперсионного анализа, обсужденные ранее, а также хорошо согласуются с данными, представленными в работах [24–27].

Спектры пропускания осажденных НЧ при различных парциальных давлениях O_2 показаны на рис. 4.

Обнаружено, что оптическое пропускание осаждаемых наночастиц зависит только от их фазового состава, определяемого значением парциального давления O_2 при синтезе. Необходимо отметить, что при всех режимах средний диаметр НЧ поддерживается на уровне около 12 nm. Коэффициент пропускания уменьшается с увеличением парциального давления O_2 . В частности, НЧ, осажденные при 10% парциального давления O_2 , имеют, из-за недостатка O_2 , высокий средний коэффициент пропускания — около 80% в ближней инфракрасной области. НЧ, осажденные при парциальном давлении 40% O_2 , демонстрируют средний коэффициент пропускания — 60%. Пропускание образцов с Cu_2O резко снижается с длины волны ниже 600 nm. Аналогично спектры пропускания CuO имеют край поглощения с критической длиной волны около 700 nm. Все полученные НЧ обладают поглощающей способностью видимого света. Что касается небольших колебаний на спектре оксида меди, полученного при парциальном давлении кислорода 10%, то, по-видимому, их можно объяснить разницей показателей преломления между оксидными наночастицами и подложкой [28].

Многочисленные исследования оксидов меди Cu_2O (см., например, [29,30]) показали, что для них характерны прямые межзонные переходы. Что касается CuO , то по результатам исследований оптического поглощения оксиды $Cu(II)$ являются полупроводниками

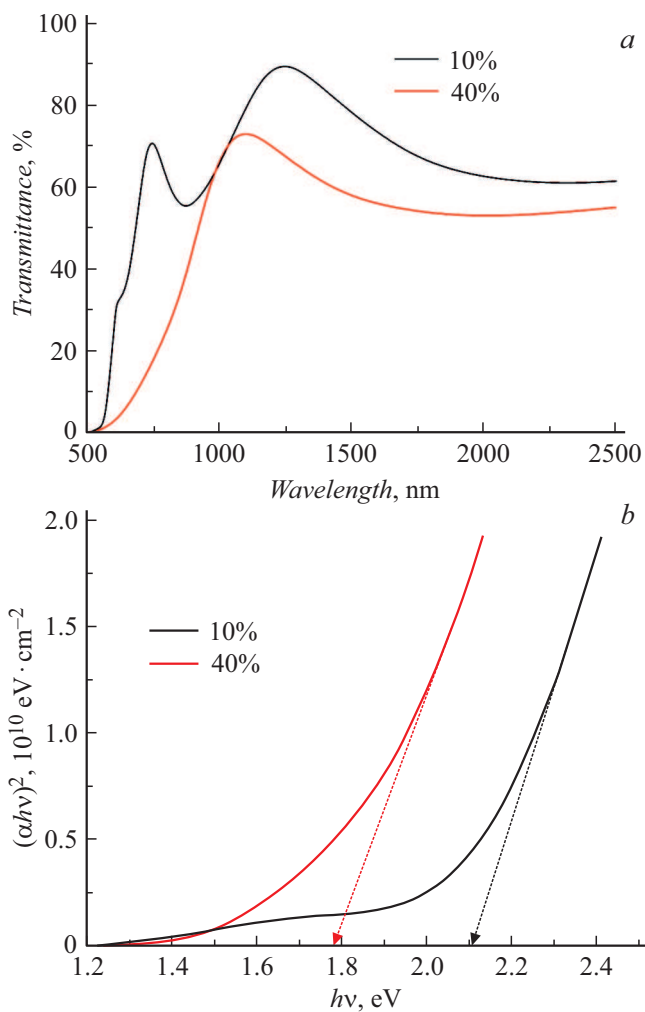


Рис. 4. Спектры пропускания (а) и график Таука (б) НЧ оксида меди при различном парциальном давлении кислорода.

с энергетической щелью в диапазоне $\sim 1\text{--}2\text{ eV}$ (см., например, [31]). Однако с теоретической точки зрения, расчет электронной структуры CuO является сложной задачей [32] и воспроизводимых результатов точных значений запрещенной зоны, а также характера зонного перехода, опубликовано не было. В работе [33] были построены диаграммы зонной структуры различных фаз оксида меди и получены расчетные значения ширины запрещенной зоны для непрямого перехода в CuO. При этом авторы этой работы отдельно отмечают хорошее согласие с экспериментом для Cu₂O и расхождения для CuO.

Тем не менее в настоящей работе ширина запрещенной зоны обоих оксидов определяется моделью параболических зон Таука с использованием соотношения

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{n/2},$$

где A — пропорциональная константа, n — зависит от характера перехода ($n = 1$ для прямого разрешенного перехода), hv — энергия падающего фотона, α —

коэффициент поглощения, а E_g — ширина оптической запрещенной зоны. Здесь коэффициент поглощения α напрямую связан с коэффициентом пропускания (T) и диаметром (d) НЧ. Коэффициент поглощения α можно оценить из следующего соотношения [34]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{1}{T} \right],$$

где T — коэффициент пропускания, d — средний диаметр НЧ.

На рис. 4, б показаны графики Таука (зависимости $(\alpha hv)^2$ от энергии фотонов hv) осажденных НЧ при различных парциальных давлениях O₂.

Пересечение прямой с осью hv в нуле определяет ширину запрещенной зоны (E_g) для разрешенного оптического перехода. Образцы наночастиц, имеющие преобладающую фазу Cu₂O (осажденные при 10% парциального давления O₂), показывают значение ширины запрещенной зоны 2.12 eV. Ширина запрещенной зоны НЧ CuO, осажденных при 40%, составила 1.82 eV. Полученные значения хорошо согласуются с результатами, представленными в работах [35,36].

Заключение

Таким образом, в работе изучено влияние парциального давления кислорода в газовой смеси плазмохимического реактора на соотношение формирующихся кристаллических фаз наночастиц оксида меди. Комплекс рентгеновских и спектроскопических методов исследований подтвердил вариации фазового состава синтезируемых оксидных наночастиц в зависимости от парциального давления кислорода. С ростом концентрации O₂ происходит трансформация структуры наночастиц с состава Cu₂O и Cu₃O₄ до монофазы CuO. Фотоэлектронные спектры демонстрируют, во первых, сильное загрязнение поверхности наночастиц адсорбированным углеродом, что может быть вызвано масляной системой вакуумирования технологической установки, а во вторых, присутствие частиц фазового состава Cu₂O в поверхностном слое фазы CuO, как следствие недостаточного насыщения кислородом образующихся в результате дугового испарения кластеров меди. Результаты определения ширины запрещенной зоны для разрешенного оптического перехода наночастиц Cu₂O и CuO, составившие 2.12 eV и 1.82 eV соответственно, хорошо согласуются с литературными данными. Однако определение характера зонного перехода и значения ширины запрещенной зоны для наночастиц CuO требуют дополнительных исследований, поскольку традиционные методы в рамках теории функционала плотности не могут описать это соединение, как полупроводник. Вместе с тем результаты таких исследований могли бы приблизить практическое использование оксидов меди в фотоэлектрических устройствах.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00021). Оптические исследования проведены в центре коллективного пользования Сибирского федерального университета при поддержке Государственного задания министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSRZ-2020-0011).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.M. Niemeyer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (22), 4128 (2010). DOI: 10.1002/1521-3773(20011119)40:22
- [2] W. Ma, L. Xu, A.F. de Moura, X. Wu, H. Kuang, C. Xu, N.A. Kotov. *Chemical Rev.*, **117** (12), 8041 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00755
- [3] L. Mohammed, H.G. Goma, D. Ragab, J. Zhu. *Particuology*, **30**, 1 (2017). DOI: 10.1016/j.partic.2016.06.001
- [4] W. Xiang, Y. Liu, J. Yao, R. Sun. *Physica E: Low-dimensional Syst., Nanostruct.*, **97**, 363 (2018). DOI: 10.1016/j.physe.2017.12.016
- [5] S.P. Jahromi, A. Pandikumar, B.T. Goh, Y.S. Lim, W.J. Basirun, H.N. Lim, N.M. Huang. *RSC Adv.*, **5** (18), 14010 (2015). DOI: 10.1039/C4RA16776G
- [6] P. Lignier, R. Bellabarba, R.P.R. Tooze. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 1708 (2012). DOI: 10.1039/C1CS15223H
- [7] Y. Abdu, A.O. Musa. *J. Pure. Appl. Sci.*, **2**, 8 (2009).
- [8] K.J. Choi, H.W. Jang. *Sensors* (Basel, Switzerland, 2010), v. 10, p. 4083. DOI: 10.3390/s100404083
- [9] M.B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma. *Chem. Rev.*, **116**, 3722 (2016). DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00482
- [10] O. Bondarenko, K. Juganson, A. Ivask, K. Kasemets, M. Mortimer, A. Kahru. *Archives of Toxicology*, **87** (7), 1181 (2013). DOI: 10.1007/s00204-013-1079-4
- [11] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang. *Progress Mater. Sci.*, **60**, 208 (2014). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.003
- [12] F. Gao, X.J. Liu, J.S. Zhang, M.Z. Song, N. Li. *J. Appl. Phys.*, **111**, 084507 (2012). DOI: 10.1063/1.4704382
- [13] Q. Yang, Z. Guo, X.H. Zhou, J.T. Zou, S.H. Liang. *Mater. Lett.*, **153**, 128 (2015). DOI: 10.1016/j.matlet.2015.04.045
- [14] A.H. Jayatissa, K. Guo, A.C. Jayasuriya. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 9474 (2009). DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.07.072
- [15] И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров. *ЖТФ*, **87** (1), 140 (2017). DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51764.157-21 [I.V. Karpov, A.V. Ushakov, A.A. Lepeshev, L.Yu. Fedorov. *Tech. Phys.*, **62** (1), 168 (2017). DOI: 10.1134/S106378421701011X]
- [16] A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev. *J. Superconductivity and Novel Magnetism*, **30** (12), 3351 (2017). DOI: 10.1007/s10948-017-4311-2
- [17] A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev, L.Yu. Fedorov. *Int. J. Nanosci.*, **16** (4), 1750001 (2017). DOI: 10.1142/S0219581X17500016
- [18] I.V. Karpov, A.V. Ushakov, V.G. Demin, A.A. Shaihadinov, A.I. Demchenko, L.Yu. Fedorov, E.A. Goncharova, A.K. Abkaryan. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **490**, 165492 (2019). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165492
- [19] A.V. Uschakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev, M.I. Petrov. *Vacuum*, **133**, 25 (2016). DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.08.007
- [20] X. Hu, F. Gao, Y. Xiang, H. Wu, X. Zheng, J. Jiang, J. Li, H. Yang, S. Liu. *Mater. Lett.*, **176**, 282 (2016). DOI: 10.1016/j.matlet.2016.04.055
- [21] S. Cui, E.C. Mattson, G. Lu, C. Hirschmugl, M. Gajdardziska-Josifovska, J. Chen. *J. Nanopart. Res.*, **14**, 744 (2012). DOI: 10.1007/s11051-012-0744-5
- [22] S. Sério, M.E. Melo Jorge, M.J.P. Maneira, Y. Nunes. *Mater. Chem. Phys.*, **126**, 73 (2011). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.12.008
- [23] E. Turgut, Ö. Coban, S. Saritas, S. Tüzemen, M. Yildirim, E. Gür. *Appl. Surf. Sci.*, **435**, 880 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.11.133
- [24] Y. Alajlani, F. Placido, A. Barlow, H.O. Chu, S. Song, S.U. Rahman, R. De Bold, D. Gibson. *Vacuum*, **144**, 217 (2017). DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.08.005
- [25] G. Murdoch, M. Greiner, M. Helander, Z. Wang, Z. Lu. *Appl. Phys. Lett.*, **93** (8), 318 (2008). DOI: 10.1063/1.2966140
- [26] T. Gaewdang, N. Wongcharoen. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **211**, 012025 (2017). DOI: 10.1088/1757-899X/211/1/012025
- [27] A. Jilani, M.S. Abdel-Wahab, M.H.D. Othman, V. Sajith, A. Alsharie. *Optik*, **144**, 207 (2017). DOI: 10.1016/j.ijleo.2017.06.075
- [28] S. Cho. *Met. Mater. Int.*, **19** (6) 1327 (2013). DOI: 10.1007/s12540-013-6030-y
- [29] Д.А. Кудряшов, А.С. Гудовских, А.В. Бабичев, А.В. Филимонов, А.М. Можаров, В.Ф. Агекян, Е.В. Борисов, А.Ю. Серов, Н.Г. Филозофов. *ФТП*, **51** (1), 111 (2017). DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51764.157-21 [D.A. Kudryashov, A.S. Gudovskikh, A.V. Babichev, A.V. Filimonov, A.M. Mozharov, V.F. Agekyan, E.V. Borisov, A.Yu. Serov, N.G. Filozofov. *Semiconductors*, **51** (1), 110 (2017). DOI: 10.1134/S1063782617010110]
- [30] А.Б. Гордиенко, Ю.Н. Журавлев, Д.Г. Федоров. *ФТТ*, **49** (2), 216 (2007). [A.B. Gordienko, Yu.N. Zhuravlev, D.G. Fedorov. *Phys. Solid State*, **49** (2), 223 (2007). DOI: 10.1134/S1063783407020072]
- [31] D. Chauhan, V.R. Satsangi, S. Dass, R. Shrivastav. *Bull. Mater. Sci.*, **29** (7), 709 (2007).
- [32] B.K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P.J. Klar, Th. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, C. Ronning. *Phys. Stat. Sol. B*, **249** (8), 1487 (2012). DOI: 10.1002/pssb.201248128
- [33] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger. *Phys. Rev. B*, **87**, 115111 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.115111
- [34] M.T.S. Nair, L. Guerrero, O.L. Arenas, P.K. Nair. *Appl. Surf. Sci.*, **150** (1–4), 143 (1999). DOI: 10.1016/S0169-4332(99)00239-1
- [35] S.C. Ray. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **68** (3–4), 307 (2001). DOI: 10.1016/S0927-0248(00)00364-0
- [36] A.Y. Oral, E. Menşur, M.H. Aslan, E. Başaran. *Mater. Chem. Phys.*, **83** (1), 140 (2004). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2003.09.015