

PACSnumbers: 78.40.На, 78.67.Вf, 78.67.Sc, 81.07.Wx, 81.15.Fg, 81.16.Mк, 81.40.Wx

Особливості спектрів дифузного відбивання нанопорошків TiO_2 , легованих $3d$ -іонами

В. Н. Шевчук, Д. І. Попович*, В. М. Белюх, Ю. М. Усатенко

Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50,
79005 Львів, Україна

*Інститут прикладних проблем механіки і математики НАН України,
вул. Наукова, 3б,
79060 Львів, Україна

Спектри дифузного відбивання (ДВ) нанопорошків TiO_2 (домінантна фаза — рутил), V_2O_5 та нанокompatитів $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ досліджено в спектральному діапазоні 400–750 нм за кімнатної температури. $3d$ -іони контролювалися методом електронного парамагнетного резонансу. Результати мірянь ДВ проаналізовано в межах теорії Кубелки–Мунка. У легованому TiO_2 спостерігався зсув краю інтенсивного оптичного поглинання, поява смуг додаткового поглинання в домішкочивій області та просвітлення в нанокompatиті $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ в області спектра 400–460 нм. Різкими методами оцінено ширину забороненої зони нанопорошків TiO_2 , V_2O_5 та композитів на їх основі.

Diffuse-reflectance spectra (DR) of TiO_2 nanopowders (rutile is a dominate phase), V_2O_5 , and the $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ nanocomposites in spectral region 400–750 nm at room temperature are investigated. The $3d$ -ions are controlled by electron paramagnetic resonance method. The experimental data are analysed within the scope of the Kubelka–Munk theory. In doped TiO_2 , the shift of intense optical absorption edge, the appearance of addition absorption bands in impurity range and clarification in spectral area 400–460 nm for nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ are registered. The band gap of TiO_2 , V_2O_5 , and nanocomposites based on these powders are evaluated by different methods.

Спектри дифузного отраження (ДО) нанопорошков TiO_2 (доминирующая фаза — рутил), V_2O_5 и нанокompatитов $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ исследованы в спектральном диапазоне 400–750 нм при комнатной температуре. $3d$ -ионы контролировались методом электронного парамагнитного резонанса. Результаты измерений ДО проанализированы в рамках теории Кубелки–Мунка. В легированном TiO_2 наблюдался сдвиг

края интенсивного оптического поглощения, появление полос дополнительного поглощения в примесной области и просветление в нанокompозите $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ в области спектра 400–460 нм. Различными методами оценена ширина запрещённой зоны нанопорошков TiO_2 , V_2O_5 и компози- тов на их основе.

Ключові слова: нанопорошок, TiO_2 , V_2O_5 , $3d$ -йон, спектри дифузного від- бивання, лазерне оброблення.

(Отримано 25 червня 2012 р.)

1. ВСТУП

Сполуки на основі двоокису титану (TiO_2), зокрема, в нанопорошко- вому варіанті, завдяки своїм фізико-хімічним властивостям, мають широке технічне застосування в сучасних галузях електронної тех- ніки та новітніх технологій [1–3]. Нанотрубки на основі TiO_2 можуть бути використані також як каталізатор для знищення ракових клі- тин [4]. Цілеспрямоване формування необхідних для використання фізико-хімічних властивостей нанокристалічного TiO_2 , зокрема, модифікація його оптичних характеристик технологічним шляхом — одна з найактуальніших задач. На оптичні характеристики TiO_2 впливають: відхил від стехіометрії та пов'язане з цим власно дефек- тне розупорядкування, стан поверхні, яка в нанопорошку є знач- ною, адсорбційні процеси, введення в процесі синтезу як металів (перехідних [5–7] і рідкісноземельних [8–9]), так і неметалічних іо- нів [10], тощо. Однак, фізичні процеси при утворенні нанокompози- та та супровідне дефектоутворення в нанокристалічному TiO_2 , не- зважаючи на наявні дослідження [5–10] в поєднанні з технологією одержання, вивчено недостатньо. Дослідження нанорозмірних ефек- тів знаходяться на стадії накопичення експериментальних даних.

Входження перехідних іонів суттєво впливає як на край оптич- ного поглинання, так і викликає певні особливості в домішкочній області оптичних спектрів композита на основі нано- TiO_2 . Такі змі- ни важливі для цілеспрямованого формування властивостей нано- порошку двоокису титану відповідно до практичних потреб. У да- ній роботі виконано дослідження спектрів дифузного відбивання (ДВ) нанокристалічного TiO_2 , номінально чистого та з домішками перехідних металів Cr, Mn, або V а також нанокристалічного V_2O_5 . У роботах [11, 12] нами опубліковані попередні результати дослі- джень спектрів ДВ нанопорошків оксидів.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Мірювання виконано за кімнатної температури на повітрі. Спектри

ДВ одержані за двопрменевою методикою з використанням інтегральної сфери на базі спектрофотометра СФ-10 в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 400\text{--}750$ нм. У межах спектроскопії ДВ, застосовуваної до нанопорошків, залежність коефіцієнта ДВ $R(\lambda)$ в моделі Кубелки–Мунка [13, 14] трансформували у функцію:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = k/s, \quad (1)$$

де k і s — коефіцієнти поглинання і розсіяння світла дисперсної системи відповідно, які вважаємо однаковими для прямого та зворотнього потоків світла. Як випливає з (1), форма кривої спектральної залежності функції $F(R)$ в припущенні оптично товстого шару і слабкої залежності $s(\lambda)$ близька до спектра оптичного поглинання зразка.

Ширину забороненої зони E_g для досліджених зразків, як і в роботах [15, 16], визначали двома способами: за спектрами ДВ та за спектральною залежністю функції $F(R)$. Беручи до уваги застереження авторів [15, 16], можемо стверджувати, що в першому випадку одержуємо оцінку верхньої межі значення E_g , а відповідно в другому — нижньої.

Зразки для досліджень були одержані золь–гель-методом. Введення модифікувальних домішок виконували двоетапним шляхом імпульсного лазерного опромінення леґувальної домішки та відпалу мішені матеріалу [17]. Застосована методика дозволяє виготовляти композитний порошок із середньгеометричним діаметром зерна 5–10 нм і питомою поверхнею 80–190 м²/г. Схеми лазерного наплення леґувальної домішки та відпалу нанопорошкового матеріалу подані на рис. 1. Процес імпульсного випаровування матеріалу мішені здійснювався з використанням лазера ЛТИ-205 (YAG:Nd, довжина хвилі випромінювання — 1,06 мкм, тривалість імпульсу — 10 нс, густина енергії — $10^6\text{--}5 \cdot 10^7$ Вт/см², частота імпульсів — 14–56 Гц, діаметр пучка — 5 мм, енергія в імпульсі — 0,1–0,35 Дж). Лазерне випромінювання фокусувалося на мішень (рис. 1,

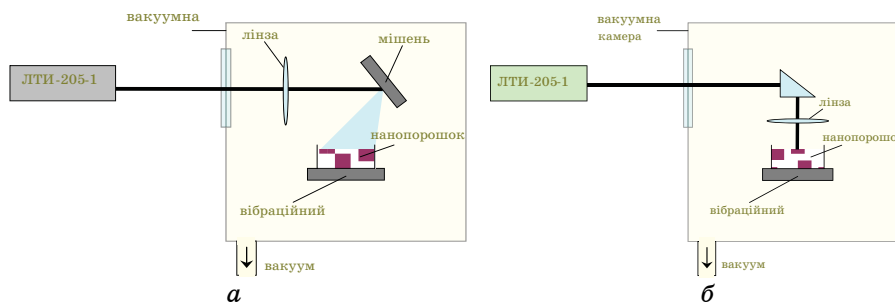


Рис. 1. Схема лазерного наплення леґувальної домішки на нанопорошковий матеріал (а) та лазерного відпалу нанопорошку (б).

а), яка знаходилася у вакуумі (залишковий тиск газів — 10^{-5} тор), що дозволяло одержувати хімічно чисті матеріали. Для рівномірного нанесення плівки на поверхні порошку кювету з оброблюваною речовиною розміщували на вібраційному пристрої, змонтованому на базі звукового динаміка з живленням від низькочастотного генератора 10–40 Гц. Для рівномірної імплантації легувальної домішки в нанокристали виконувався їх лазерний відпал (рис. 1, б). Час лазерного оброблення становив 5 хв., частота проходження імпульсів при цьому — 56 Гц, густина енергії — $0,2$ Дж/см².

У даній роботі досліджено нанопорошки TiO_2 (домінуюча фаза — рутил), наноккомпозити $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ та V_2O_5 . Присутність d -іонів у наноккомпозитах контролювалась методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), радіоспектрметр Х-діапазону типу РЕ-1306. Вміст модифікувального складника в TiO_2 становив 3 ваг.%. Наноккомпозит $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ досліджено також з вмістом 10 ваг.% V_2O_5 . Площа питомої поверхні досліджених зразків становила близько 150 м²/г. Дослідження у випадку нанопорошку V_2O_5 розміри зерен були різними. Для виявлення розмірного ефекту на спектри ДВ V_2O_5 вимірювання виконані на порошках з розмірами зерен $\langle d \rangle = 80\text{--}100$ нм та на суміші з широким набором розмірів об'єктів ДВ. Фракції нанопорошків з визначеним розміром зерна одержували заснованим на законі Стокса седиментаційним методом [18] осадження порошку в дистильованій воді. Після осадження порошку протягом розрахункового часу виконували відбір проби з наступним висушуванням.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При кімнатній температурі в наноккомпозитах $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ зафіксовані сигнали ЕПР, які за попереднім аналізом можуть бути зіставлені з центрами Cr^{5+} , Mn^{4+} , V^{4+} відповідно. У чистому V_2O_5 також спостерігався сигнал ЕПР, форма якого близька до такого в наноккомпозиті $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$.

Спектри ДВ нанопорошків TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, V_2O_5 показано на рис. 2. Відбивна здатність у домішкочувальній області спектра чистого TiO_2 , як бачимо, найбільша в порівнянні з іншими зразками. Введення d -іонів (Cr, Mn, V) викликає зміни в спектрі ДВ наноккомпозита щодо чистого TiO_2 . При цьому в домішкочувальній області 440–700 нм формуються широкі неелементарні смуги відбивання/поглинання (рис. 3, 4). З цього огляду особливо ілюстративний наноккомпозит $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$. Зростання відсоткового вмісту ванадію в ньому призводить (рис. 4) до зменшення відбивної здатності, розмиття краю поглинання вихідної сполуки та перехід до спектра стовідсоткового п'ятиокису ванадію, який має меншу ширину забороненої зони порівняно з двоокисом титану. У таблиці 1

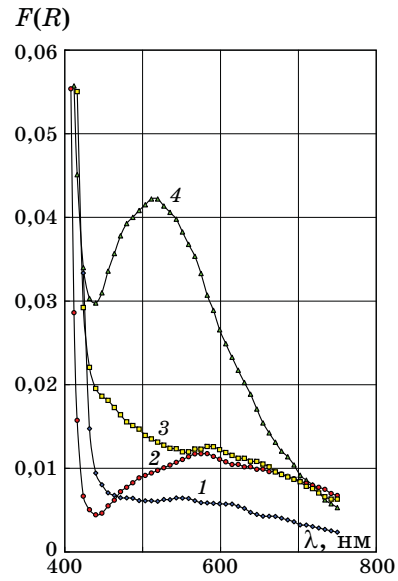
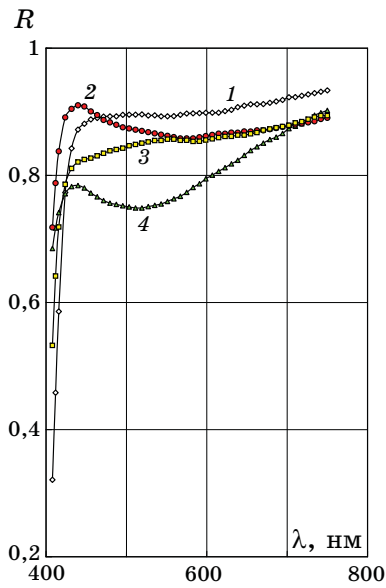


Рис. 2. Спектри ДВ нанопорошків TiO_2 та нанокompatивів на його основі при 295 К. Крива 1 — TiO_2 ; 2 — $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$; 3 — $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$; 4 — $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$.

зведено експериментальні дані з визначення ширини забороненої зони досліджених композитів і нелегованого TiO_2 , а для порівняння вказано також значення E_g , взяті з відповідних публікацій.

В області власного поглинання легованого TiO_2 спостерігаємо

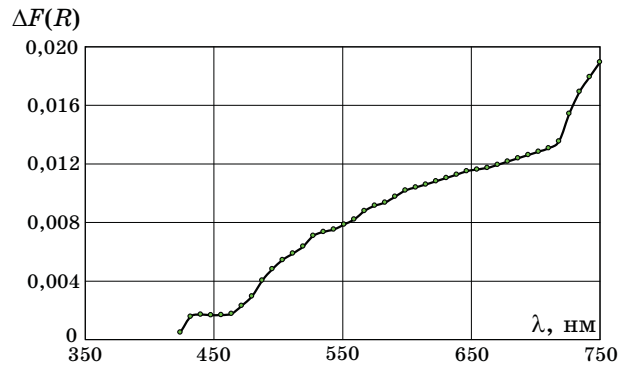


Рис. 4. Додаткове поглинання зразка TiO_2 після лазерного оброблення. Крива одержана за різницею функції Кубелки–Мунка для опроміненого і вихідного нанопорошку.

ТАБЛИЦЯ 1. Значення ширини забороненої зони E_g нанопорошків TiO_2 та нанокompatивів на його основі при 295 К, одержані за спектрами ДВ (E_{g1}), за спектральною залежністю $F(R)$ (E_{g2}) та подані за публікаціями різних авторів (E_{g3}).

№ п/п	Зразок	E_{g1} , eВ	E_{g2} , eВ	E_{g3} , eВ
1	TiO_2	3,13	2,97	3,2 [8], > 3,0 [10], 3,1 [17], 2,96–2,97 [19]
2	$\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$	3,23	3,03	—
3	$\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$	3,18	3,02	—
4	$\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$	3,19	3,02	—

ТАБЛИЦЯ 2. Максимуми поглинання в спектрах $F(R)$ нанопорошків TiO_2 чистого і з добавкою 3 ваг.% леґувальних компонентів d -металів (див. рис. 2).

№ п/п	Зразок	Обл. додатк. погл., нм	Локальні смуги, нм
1	TiO_2	—	551, 615, 670, 718
2	* TiO_2	$\lambda > 430$	440, 575
3	$\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$	(400–460)**	—
4		460–750	520, 590, 650
5	$\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$	440–750	456, 585, 646
6	$\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$	440–750	485, 515, 567, 630

Примітка: * — зразок після лазерного оброблення; ** — область просвітлення.

зсув кривої $R(\lambda)$ в короткохвильову область — ефект Бурштейна–Мосса. У цьому випадку необхідно припустити збільшення концентрації носіїв заряду, заповнення енергетичних рівнів біля дна зони провідності та достатньо великі часи локалізації [20]. У наноматеріалах свій внесок у зсув краю може також давати значний поверхневий заряд. При великих концентраціях домішки, внаслідок появи квазінеперервного набору локальних рівнів біля краю, величина E_g зменшується. Тобто зміни E_g визначатимуться компромісом вказаних чинників. Ефект короткохвильового зсуву краю інтенсивного поглинання є добре спостережуваний в нанокompatиві $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, і для зазначеної концентрації домішки становить (за даними табл. 1) близько 0,1 eВ. У прикордонній ділянці спектра 400–450 нм спостерігаємо (рис. 1) збільшення значень $R(\lambda)$ для нанопорошку $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ в порівнянні з TiO_2 . На спектрі поглинання (рис. 3) це відповідає просвітленню зразка у вказаній спектральній ділянці.

Введення 3 ваг.% інших d -металів (Cr, V), як показали дослідження, викликає додаткове поглинання, а зсув краю при цьому — незначний. Подібні закономірності в спектрах ДВ одержані авторами в [5, 6, 7] по дослідженню $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ відповідно, для нанопорошків, одержаних відмінними від застосованого нами способами.

Зміни положення краю зона-зонних переходів, як це показано

[21] для високодисперсного TiO_2 , можуть зумовлюватися також розмірним ефектом за рахунок значної питомої поверхні нанопорошку та механічними напруженнями, властивими нанодисперсним системам. В експериментах питома поверхня для зразків була однаковою, тому внесок розмірного ефекту в зсув краю припускаємо близьким для кожного зразка. Йонні радіуси титану та досліджених d -іонів (важливо при заміщенні в ґратниці) відрізняються незначно [22]: для Ti^{4+} його величина становить 0,0605, V^{5+} — 0,0540, Cr^{3+} — 0,0615, Mn^{4+} — 0,0540. Основні відмінності, очевидно, в особливостях зовнішніх електронних оболонок катіонів, їхньому валентному стані, активності зовнішніх електронів, а також можливій наявності в певному співвідношенні $3d$ -іонів різної валентності в нанопорошках, що підтверджують також попередні результати досліджень ЕПР. З іншого боку, ширина забороненої зони в наноконкомпозитах чутлива до енергетики електронно-діркових переходів та розмірів зерен у кожному складнику, зокрема, (див., напр., роботу [23]), що, в свою чергу, дає можливість формувати системи з прогнозованою енергетикою електронно-діркових переходів.

Для наноконкомпозита $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ при детальному розгляді широкої смуги додаткового поглинання 435–700 нм (рис. 3) можна виділити елементарні локальні максимуми, спектральне положення яких подано в табл. 2. Смуга додаткового поглинання 440–750 нм для нанопорошку $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ містить три розмиті локальні максимуми (див. табл. 2). У випадку $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, при вказаному значенні вмісту леґувальної домішки, спостерігаємо майже безструктурне зростання поглинання в прикорявій ділянці спектра з формуванням неінтенсивних смуг у домішкській області. Встановлення природи локальних смуг у домішкській області спектрів ДВ, леґованого TiO_2 , потребує додаткових досліджень.

Для виявлення ефектів впливу імпульсного лазерного випромінювання, застосовуваного в процесі леґування нанопорошку, виконано вимірювання наведеного лазерним обробленням (5 хв.) спектра додаткового поглинання зразка неактивованого TiO_2 (рис. 4). Спостерігаємо широку неелементарну слабкоструктуровану смугу ($\lambda > 430$ нм) з тенденцією зростання поглинання і поширення в червоній області спектра. Значення деяких локальних максимумів занесені в табл. 2. Незначні значення коефіцієнта $\Delta F(R)$ свідчать про невеликий вплив такого оброблення на вигляд спектра ДВ. Однак, при підвищенні тривалості опромінення цей вплив може бути суттєвим. З іншого боку, навіть нетривале оброблення дає можливість фіксувати зміни в спектрі ДВ, що може послужити методом дослідження природи дефектів структури нанопорошків і цілеспрямованого впливу на їхні властивості.

При збільшенні добавки ванадію (рис. 5) спостерігаємо розмиття смуг мінімуму і максимуму відбивання, аномальне затягування рі-

зкого зменшення значень $R(\lambda)$ у прикорявій ділянці спектра та перехід кривої ДВ у спектр для чистого V_2O_5 . Закономірно, що точка ($\lambda \cong 520$ нм) початку різкого зростання значень $R(\lambda)$ (рис. 5, криві 4–6) відповідає мінімуму на кривій $R(\lambda)$, що відповідає $TiO_2/(3\% V_2O_5)$.

Як показали експерименти, спектри ДВ (рис. 5, криві 4–6) залежать від розміру зерна. Для виділених фракцій в області $\lambda > 550$ нм спостерігаємо зміну значень $R(\lambda)$ нанопорошку V_2O_5 порівняно з сумішшю фракцій, при $\lambda < 550$ нм функція $R(\lambda)$ змінюється мало. Відмінність $\langle d \rangle$ для досліджених фракцій порошку V_2O_5 не відбивається на кривій $R(\lambda)$ в ділянці 620–710 нм. У всіх випадках V_2O_5 спостерігаємо в цій ділянці спектра постійні значення $R(\lambda)$.

Рисунок 6 ілюструє спосіб визначення значень E_g (табл. 3) нанопорошків V_2O_5 . Видно, що спектральна залежність функції $F(R)$ в напівлогарифмічних координатах в області зона-зонних переходів має прямолінійну ділянку. Це узгоджується із загальним висновком [24], що при даній температурі T динаміка оптичних електронних збуджень підкоряється експоненційному співвідношенню

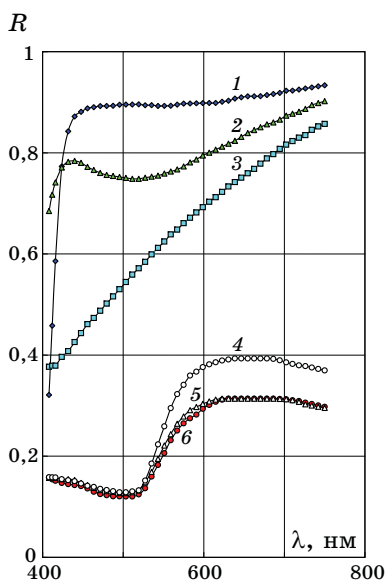


Рис. 5. Спектри ДВ нанопорошків TiO_2/xV_2O_5 при 295 К. Крива 1 — нанопорошків V_2O_5 у напівлогарифмічних координатах; 2 — $x=3$ ваг.%; 3 — $x=10$ ваг.%. Криві 4–6 відповідають V_2O_5 з різним розміром зерна: 5 — $\langle d \rangle = 100$ нм; 6 — 80 нм; 4 — суміш фракцій з різними значеннями $\langle d \rangle$.

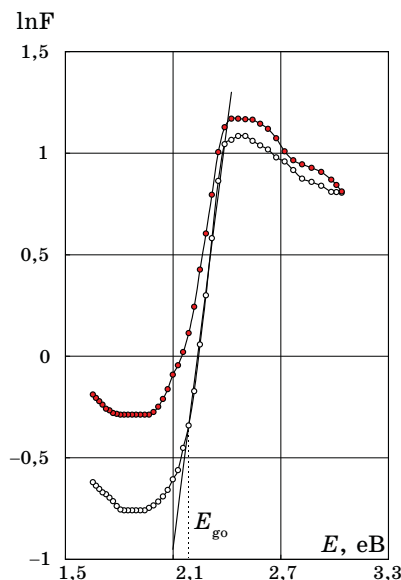


Рис. 6. Функція Кубелки–Мунка для нанопорошків V_2O_5 у напівлогарифмічних координатах. Крива 1 відповідає V_2O_5 з широким набором значень $\langle d \rangle$, 2 — $\langle d \rangle = 100$ нм. Показано спосіб визначення ширини забороненої зони (E_{g0}) за проекцією точки початку експоненційної ділянки на вісь енергій.

ТАБЛИЦЯ 3. Числова оцінка ширини забороненої зони E_g нанопорошків V_2O_5 при 295 К. Значення E_{g1} — за спектром $R(\lambda)$, E_{g0} — за початком прямолінійної ділянки залежності $\ln F = f(E)$, E_{g3} — літературні дані.

№ п/п	$\langle d \rangle$, нм	E_{g1} , eV	E_{g0} , eV	E_{g3} , eV
1	суміш фракцій	2,10	2,19	—
2	100	2,08	2,20	—
3	80	2,10	2,19	—
4	літературні дані	—	—	2,05 [7], 2,2 [26], $\cong 2,3$ (exp.) та $\geq 3,0$ (calc.) [27] — монокристал.

(правилу Урбаха):

$$k = k_0 \exp[-\sigma(\hbar\omega - \hbar\omega_0)/(k_B T)], \quad (2)$$

де $\hbar\omega = E$ — енергія фотонів; k_0 , $\hbar\omega_0$ — сталі; k_B — Больцманнова стала; σ — параметр, загалом залежний від T і енергії фононів, які беруть участь у формуванні краю поглинання. Одержані згідно методики [25] та за експоненційною ділянкою (табл. 3) значення E_g можемо, як і для TiO_2 , вважати оцінками знизу та зверху відповідно.

4. ВИСНОВКИ

Виконані дослідження стверджують, що введення за допомогою запропонованої імпульсної лазерної методики $3d$ -іонів у нанопорошок TiO_2 суттєво впливає на його оптичні характеристики, зокрема, на спектри ДВ. Відбивну здатність та ширину забороненої зони одержаного нанокompозита при такому легуванні, як показують експериментальні дані, можна змінювати і спостерігати при цьому довгохвильовий (у великих кількостях V_2O_5) та короткохвильовий (≤ 3 ваг.% MnO_2) зсуви інтенсивного поглинання оптичного випромінювання. Оцінка значень ширини забороненої зони нанопорошків дає дещо відмінні результати залежно від способу оброблення даних, вихідної моделі електронних переходів, які формують край, тощо. Тому, з огляду також на чутливість E_g до технології зразків, навіть для одного і того самого хімічного складу нанопорошку, дані різних авторів збігатися не будуть.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. G. Contos, A. Katsanaki, T. Maggos, V. Likodimos, A. Ghicov, D. Kim, J. Kunze, C. Vasilakos, P. Schmuki, and P. Falaras, *Chem. Phys. Letters*, **490**, No.

- 1–2: 58 (2010).
2. З. Р. Исмагилов, Л. Т. Цикоза, Н. В. Шикина, В. Ф. Зарытова, В. В. Зиновьев, С. Н. Загребельный, *Успехи химии*, **78**, № 9: 942 (2009).
 3. А. Я. Бариляк, Х. С. Бесага, Я. В. Бобицкий, Я. І. Вахула, *Фіз. і хім. тверд. тіла*, **10**, № 3: 515 (2009).
 4. M. Kalbacova, J. M. Macak, F. Schmidt-Stein, C. T. Mierke, and P. Schmuki, *phys. stat. sol. (RRL)*, **2**, No. 4: 194 (2008).
 5. A. Trenczek-Zajac, M. Radecka, M. Jasinski, K. A. Michalow, M. Rekas, E. Kusior, K. Zakrewska, A. Heel, T. Graule, and K. Kowalski, *J. Power Sources*, **194**, No. 1: 104 (2009).
 6. Shunjum Li, Zichuan Ma, Jic Zhang, and Jinge Liu, *Catal. Comm.*, **9**, No. 6: 1482 (2008).
 7. Jianchua Liu, Rong Jang, and Songmei Li, *J. Rare Earths*, **25**, No. 2: 173 (2007).
 8. S. Pavasuprec, Y. Suzuki, S. Pivsa-Art, and S. Yoshikawa, *J. Sol. State Chem.*, **128**: 128 (2005).
 9. Cai-mei Fan, Qi Tang, Yun-tiang Wang, Xiao-gang Hao, Zhen-hai Liang, and Yan-ping Sun, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **17**: s716 (2007).
 10. S. T. Hussain, K. Khan, and R. Hussain, *J. Natural Gas Chem.*, **18**, No. 4: 1 (2009).
 11. V. N. Shevchuk, V. M. Belyukh, D. I. Popovych, and Yu. N. Usatenko, *Book of Abstr. Intern. Conf. on Crystals Materials 'ICCM-2010'* (Kharkov, Ukraine: 2010), p. 210e.
 12. В. Н. Шевчук, В. М. Белюх, Д. І. Попович, Ю. М. Усатенко, *Фіз. і хім. тверд. тіла*, **12**, № 1: 51 (2011).
 13. Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог, *УФН*, **85**, № 2: 365 (1965).
 14. В. М. Иванов, И. И. Ершова, *Вестн. Моск. Ун-та, сер. 2. Химия*, **40**, № 1: 22 (1999).
 15. М. М. Михайлов, *Неорганич. материалы*, **40**, № 10: 1203 (2004).
 16. М. М. Михайлов, А. С. Веревкин, *Изв. вузов. Физика*, **47**, № 6: 22 (2004).
 17. Б. К. Котлярчук, І. Ф. Миронюк, Д. І. Попович, А. С. Середницький, *Фіз. хім. тверд. тіла*, **7**, № 3: 490 (2006).
 18. М. М. Михайлов, В. А. Власов, *Изв. вузов. Физика*, **41**, № 12: 52 (1998).
 19. М. М. Михайлов, *Журн. прикл. спектроскопии*, **73**, № 1: 73 (2006).
 20. Ю. И. Уханов, *Оптические свойства полупроводников* (Москва: Наука: 1977).
 21. *Attenuation Grade TiO₂ Dispersion*, www.koboproducts.com.
 22. Ю. Д. Третьяков, Х. Лепис, *Химия и технология твердофазных материалов* (Москва: Изд-во Моск. Ун-та: 1985).
 23. А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко, *Теорет. и эксперим. химия*, **36**, № 2: 69 (2000).
 24. М. В. Курик, *Укр. фіз. журн.*, **39**, № 11–12: 1058 (1994).
 25. Б. Ф. Біленький, Р. Я. Волощук, Ю. В. Данилюк, *Оптика напівпровідників: методи дослідження* (Львів: Ред.-вид. відділ Львів. ун-ту: 1998).
 26. О. П. Виноградов, А. И. Сидоров, В. А. Климов, Е. Б. Щадрин, А. В. Нащекин, С. Д. Ханин, В. Ю. Любимов, *Фіз. тверд. тела*, **50**, № 7: 1177 (2008).
 27. L. Fiermans, P. Clauws, W. Lambrecht, L. Vandenbroucke, and J. Vennik, *phys. stat. sol. (a)*, **59**, No. 2: 485 (1980).