

06

## Оптические характеристики частиц, полученных электроэрозионным диспергированием титана в перекиси водорода

© С.А. Пячин,<sup>1</sup> А.А. Бурков,<sup>1</sup> К.С. Макаревич,<sup>1</sup> А.В. Зайцев,<sup>1</sup> Н.Ф. Карпович,<sup>1</sup> М.А. Ермаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН, 680042 Хабаровск, Россия

<sup>2</sup> Тихоокеанский государственный университет, 680035 Хабаровск, Россия  
e-mail: pyachin@mail.ru

(Поступило в Редакцию 28 июля 2015 г.)

Частицы оксидов титана были получены методом электроразрядного диспергирования титана в водном растворе перекиси водорода. Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии диффузного отражения исследованы морфология, состав и оптические характеристики эрозионных частиц. Установлено, что частицы состоят из титана и его разновалентных оксидов. Край оптического поглощения частиц лежит в УФ-области спектра. Ширина запрещенной зоны составляет 3.35 eV для непрямых переходов и 3.87 eV для прямых разрешенных переходов. Посредством продолжительного нагрева при 480–550°C в воздухе она уменьшается, в результате можно получить порошковые оксидные композиции, которые по оптическим характеристикам аналогичны анатазу. Продукты эрозии полностью окисляются до рутила после отжига при 1000°C в воздушной среде.

### Введение

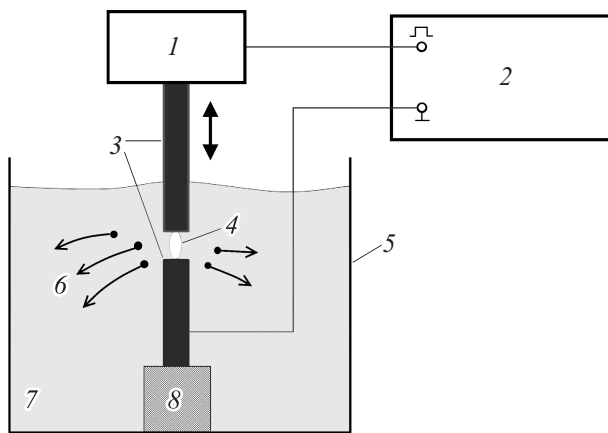
Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) относится к широкозонным полупроводникам, ширина запрещенной зоны которого в зависимости от способа формирования лежит в диапазоне 3.0–3.6 eV, что обуславливает интенсивное поглощение им света в ультрафиолетовой области оптического спектра [1–5]. Благодаря высокой каталитической активности, химической стабильности и низкой стоимости  $\text{TiO}_2$  является перспективным фотокатализатором для очистки воды от органических загрязнений. Среди известных структурных модификаций  $\text{TiO}_2$  (анатаза, рутила, брукита) особого внимания для фотокатализа заслуживает анатаз как вещество с большей шириной запрещенной зоны и низкой скоростью рекомбинации носителей заряда [5]. Однако получить чистый анатаз затруднительно, и поэтому продукты синтеза диоксида титана, как правило, представляют собой смесь различных фаз. Тем не менее в некоторых случаях гетероструктурные композиции на основе  $\text{TiO}_2$  имеют преимущества перед гомогенными фоточувствительными материалами, поскольку позволяют расширить область поглощения до видимого диапазона спектра [2,6].

В настоящее время для создания порошков и тонких пленок из  $\text{TiO}_2$  используют различные методы, в том числе химическое осаждение из газовой фазы, золь-гель синтез, магнетронное распыление, электронно-лучевое испарение и др. [4, 6–11]. В настоящей работе была изучена возможность получения частиц диоксида титана с использованием метода электроискрового диспергирования, основанного на эрозии металлических электродов при воздействии коротких разрядных импульсов в жидкости [12–14]. Известно, что продукты электрической эрозии, выбрасываемые из зоны разряда, подвергаются

высокотемпературному нагреву, что приводит к насыщению их поверхности компонентами окружающей среды вплоть до образования различных химических соединений. При электроискровой обработке титана в кислородсодержащей среде его поверхность и продукты эрозии подвергаются значительному окислению [15,16], поэтому существует принципиальная возможность создавать порошковый материал из оксидов титана с использованием воздействия электрических разрядов, однако закономерности его получения детально не выяснены. В неравновесных условиях, вызванных кратковременным характером разрядного воздействия, как правило, могут образовываться оксиды титана различного стехиометрического состава, в которых Ti проявляет степень окисления от +1 до +4. Кроме того, дополнительные трудности могут возникать из-за неравномерного распределения кислорода на поверхности и в объеме дисперсных частиц. С другой стороны, образующаяся при электроразрядном воздействии гетерофазная система может обладать уникальными свойствами. Таким образом, основная задача проведенных исследований заключалась в установлении условий формирования частиц диоксида титана методом электроэрозионного диспергирования титана в перекиси водорода, а также изучении их оптических характеристик с целью выяснения области поглощения света.

### Методы получения и исследования

Схема установки для электроискрового диспергирования показана на рис. 1. В качестве электродов были использованы цилиндрические стержни диаметром 5 mm из сплава ВТ1-0, в котором содержание титана превышает 98 wt.%. Один стержень закрепляли на вибраторе, а



**Рис. 1.** Схема установки для электроэрозионного диспергирования: 1 — вибратор, 2 — генератор разрядных импульсов, 3 — титановые электроды, 4 — разряд, 5 — стакан, 6 — эрозионные частицы, 7 — жидкость, 8 — изолятор.

другой через изолятор прикрепляли ко дну пластмассового стакана, которой наполняли 34%-ным водным раствором перекиси водорода. На электроды подавались импульсы тока 100–120 А, при этом рабочее напряжение было около 40 В. Разряды возникали во время соприкосновения анода, вибрирующего с частотой 100 Гц, и неподвижного катода. Частота повторения импульсов была равна 1 кГц, длительность разрядов — 10 мкс. Частицы собирали после испарения жидкости. Средняя скорость выхода частиц составляла  $15 \pm 5$  мг/мин.

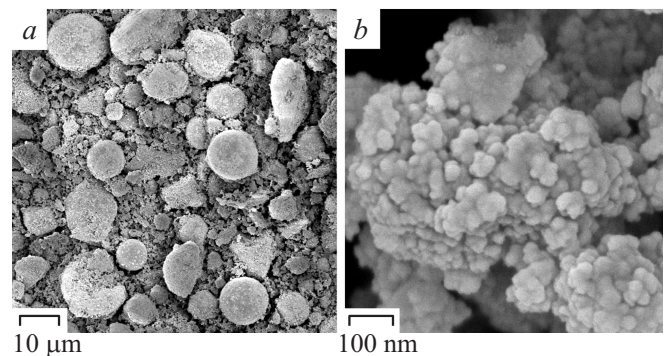
Для изучения морфологии эрозионных частиц использовали оптический и растровый микроскопы. Электронно-микроскопические исследования выполнены в ЦКП „Прикладное материаловедение“ Тихоокеанского государственного университета с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi SU-70. С целью изучения элементного состава порошка использовали приставку энергодисперсионного элементного анализа UltraDry фирмы Thermo Fisher Scientific. На частицы предварительно была нанесена 20-нм пленка золота методом магнетронного распыления, чтобы избежать накопления заряда от электронного зонда. Фазовый состав продуктов электрической эрозии изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Для идентификации линий рентгеновских спектров применяли программный пакет PDWin (НПП „Буревестник“, Россия) и базу данных PDF-2 Международного центра дифракционных данных (ICDD). Для изучения химических превращений частиц оксидов титана при нагревании до температуры 1100°C был использован термогравиметрический анализатор Netzsch STA 449 F3 в динамическом режиме. Скорость нагрева — 10°C/min. Оптические спектры эрозионных частиц были исследованы с помощью спектрометрического комплекса „ОКБ СПЕКТР“ на базе монохроматора МДР-41 и приставки диффузного отражения по схеме „падающий

луч 0°–отраженный луч 45°. В качестве источника света использовали дейтериевую лампу. Для съемки исследуемый порошок насыпали в цилиндрическую кювету диаметром 20 мм и толщиной 1 мм. Скорость регистрации спектра — 70 нм/мин, шаг съемки — 0.05 нм.

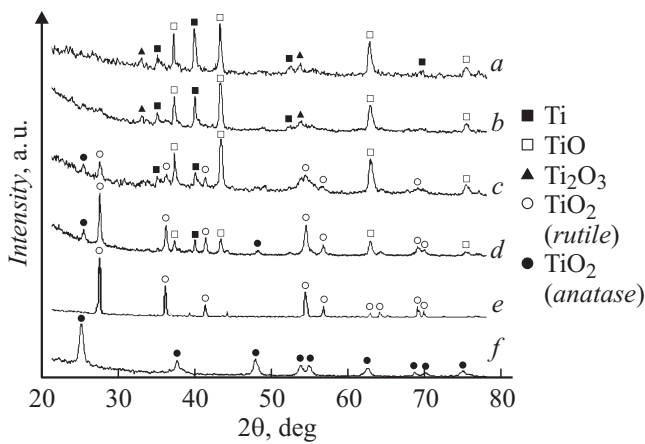
## Результаты исследования

СЭМ-изображения электроэрозионных частиц при разных увеличениях показаны на рис. 2. Размеры частиц лежат в широком диапазоне от десятка нанометров до десятков микрометров, тем не менее можно выделить две основные фракции: первая — крупные частицы преимущественно с шаровидной формой и средним диаметром около 10 мкм, вторая — мелкие частицы диаметром менее 100 нм. Частицы нанометровой фракции образуют отдельные конгломераты либо покрывают поверхность более крупных частиц. При рассмотрении продуктов эрозии с помощью оптического микроскопа в режиме проходящего света скопления мелких частиц выглядят как полупрозрачное вещество, что характерно для оксидной керамики. Сферическая форма крупных частиц позволяет судить о том, что они образованы за счет выброса капель расплавленного металла из области разряда и последующего их быстрого охлаждения в жидкости. Мелкие частицы сформированы, по-видимому, за счет конденсации паровой фазы эродированного вещества в газовой полости, образующейся во время разряда [14]. Элементный анализ эрозионного материала с помощью энергодисперсионного спектрометра показал, что частицы титана окислены. На поверхности крупных частиц концентрация кислорода равна  $53.6 \pm 2.5$  ат.%, а концентрация титана  $44.3 \pm 0.5$  ат.%, что соответствует TiO. В мелких частицах доля титана ( $26.7 \pm 3.1$  ат.%) в 2.5–3 раза меньше, чем кислорода ( $69.7 \pm 4.3$  ат.%). Это отношение между Ti и O близко к стехиометрическому соотношению элементов в диоксиде титана. Концентрация азота и других примесей в исследуемых образцах — менее 2 ат.%.

Рентгенофазовые дифрактограммы эрозионных частиц приведены на рис. 3. При идентификационном анализе



**Рис. 2.** СЭМ-изображения эрозионных частиц. Увеличение: a — 1000 $\times$ , b — 10000 $\times$ .



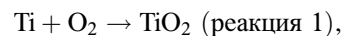
**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы эрозионных частиц, полученных в растворе перекиси водорода (а), а также после их изотермического нагрева при температурах: *b* — 480°C, *c* — 500, *d* — 550, *e* — 1000°C. Для сравнения показана дифрактограмма (*f*) частиц анатаза, полученных гидротермальным синтезом.

спектров было выявлено, что помимо титана, используемого в качестве электродов, на рентгенограммах продуктов эрозии присутствуют линии, соответствующие его оксидам различной валентности TiO и Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Линии диоксида TiO<sub>2</sub> на дифракционных спектрах не были обнаружены. По отношению интенсивностей рефлексов на рентгенограммах было установлено, что доля оксида титана TiO составляет примерно 50%, титана — 30%, а оксид Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 20%. Из результатов РФА и микросондового анализа можно сделать заключение, что более крупные микрочастицы титана окислены не в полной мере из-за короткой продолжительности нагрева во время разрядных импульсов и недостатка кислорода, а мелкие частицы по составу близки к оксидам титана со степенью окисления +3 и +4. Изотермический нагрев продуктов электроэрозии титана в течение 24 h при температурах менее 480°C не вызывает какого-либо изменения их фазового состава. Однако аналогичный отжиг частиц при более высоких температурах интенсифицирует процессы структурных и химических превращений, в результате которых образуется TiO<sub>2</sub> в двух модификациях — рутила и анатаза в количестве достаточном для обнаружения методом рентгенодифракционного анализа (рис. 3, *c-d*). И наконец, продолжительная термическая обработка при 1000°C способствует полному окислению продуктов электрической эрозии титана до рутила (рис. 3, *e*).

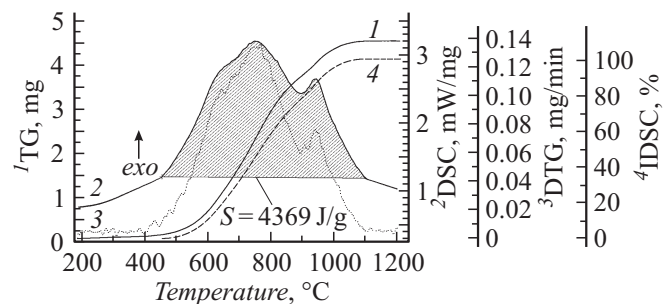
Для уточнения фазового состава эрозионных частиц был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии и гравиметрии, который напрямую позволяет определить экзотермический эффект при протекании химических реакций. Сканирующий термогравиметрический анализ исследуемого порошка проводили в два этапа. На первой стадии эрозионные частицы нагревали в инертном газе — аргоне до температуры 400°C, при этом наблюдалась потеря их массы, вызванная дегидратаци-

ей и разложением титановой кислоты TiO<sub>2</sub> · *n*H<sub>2</sub>O. На второй стадии эрозионные частицы подвергали отжигу до 1100°C в воздушной среде, который сопровождался устойчивым ростом массы изучаемой пробы начиная с 450°C и заметным экзотермическим эффектом, обусловленным окислением низовалентных соединений титана до диоксида титана TiO<sub>2</sub> (рис. 4). После 1100°C скорость окисления значительно падает, что свидетельствует об отсутствии непрореагировавших компонентов. При этом рост массы частиц заканчивается, а они сами трансформируются в рутил (рис. 3, *e*).

Разновалентные оксиды различаются температурой начала процесса и величиной выделяемой энергии, поэтому можно выяснить их соотношение в исходном исследуемом веществе с учетом стехиометрии химической реакции. Известно, что при присоединении одинакового количества кислорода к металлическому Ti<sup>0</sup> и такому же количеству моль атомов титана, предварительно окисленного до Ti<sup>+2</sup> или Ti<sup>+3</sup>, выделяется различное количество тепла. Учитывая данный факт и зная общую массу кислорода, затраченную на образование оксидов титана, можно оценить соотношение разновалентных форм в исходном порошке. В результате дифференциального технического анализа (ДТФ), включавшего дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ, ДТГ), было установлено, что при окислении общая масса эрозионных частиц увеличивается с 27.12 на 4.36 mg, при этом выделяется  $\epsilon = 27.24 \text{ kJ/g(O}_2\text{)}$ . Поскольку форма ДСК- и ДТГ-зависимостей совпадает (рис. 4), а ТГ-кривая имеет тот же вид, что и интегральная ДСК, можно утверждать, что они описывают один и тот же процесс — окисление низовалентных оксидных форм титана до диоксида титана. Были рассмотрены три типа возможных реакций окисления



Образование TiO<sub>2</sub> путем окисления металлического титана сопровождается выделением удельной теплоты



**Рис. 4.** ТГ (1), ДСК (2), ДТГ (3) и интегральная ДСК (4) кривые эрозионных частиц.

$\varepsilon_1 = 29.5 \text{ kJ/g(O}_2\text{)}$  в пересчете на 1 g кислорода, вступающего в реакцию. При окислении TiO выделяется  $\varepsilon_2 = 26.1 \text{ kJ/g(O}_2\text{)}$ , для Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> —  $\varepsilon_3 = 23.1 \text{ kJ/g(O}_2\text{)}$  [17]. Суммарный тепловой экзoeffект можно рассчитать как

$$\varepsilon = \alpha_1 \varepsilon_1 + \alpha_2 \varepsilon_2 + \alpha_3 \varepsilon_3, \quad (1)$$

где  $\alpha_i$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  — массовые доли кислорода, затраченного на образование диоксида титана в соответствующих реакциях 1–3. На основе уравнения (1), а также условий нормировки

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$$

и ограничения  $0 \leq \alpha_i \leq 1$  ( $i = 1, 2, 3$ ) были выявлены области существования данных коэффициентов

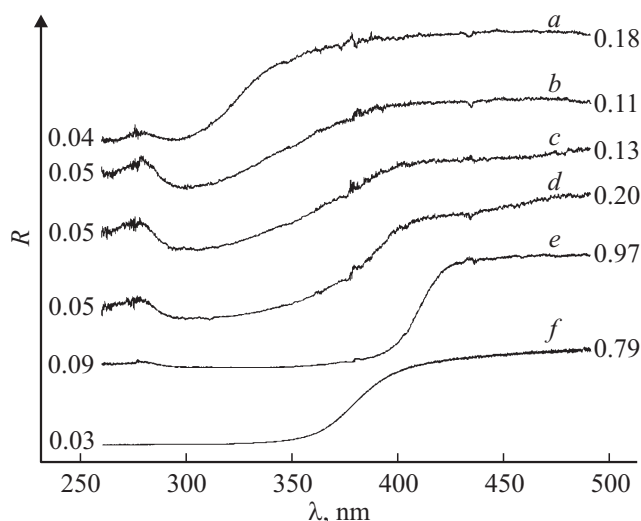
$$0.34 \leq \alpha_1 \leq 0.64,$$

$$0 \leq \alpha_2 \leq 0.65,$$

$$0 \leq \alpha_3 \leq 0.34.$$

Расчет на массу исходных реагентов в реакциях 1–3 показывает, что в навеске с общей массой 27.12 mg металлического титана было возможно 2.22–4.18 mg (8–15%), TiO — до 14.2 mg (до 42%), Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — до 13.67 mg (до 48%). Надо отметить, что, несмотря на получившийся при оценках широкий разброс масс исходных реагентов, фиксируемый экзoeffект с определенным значением выделяемой энергии реализуется только при конкретном сочетании параметров ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ). По нашему мнению, если учитывать данные рентгенофазового анализа о количественном соотношениях фаз Ti, TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в эрозионных частицах до термической обработки (рис. 3, а), то можно предположить, что массовые доли кислорода близки к следующим значениям:  $\alpha_1 \approx 0.43$ ,  $\alpha_2 \approx 0.46$ ,  $\alpha_3 \approx 0.11$ . То есть большая его часть расходовалась на окисление титана и монооксида титана TiO. Оценки также показывают, что значительная доля (33–48%) от массы эрозионных частиц не участвовала в реакциях окисления. Таким образом, можно предположить, что эрозионные частицы уже изначально содержали определенную долю TiO<sub>2</sub>, хотя его не удалось обнаружить в ходе рентгенодифракционных исследований. Возможно, диоксид титана находится в рентгеноаморфном состоянии, и становится заметным только при дополнительной термической обработке (рис. 3, с).

Оптические свойства полученных порошков были изучены на основе анализа спектров диффузного отражения в диапазоне 250–500 nm. Коэффициент отражения  $R$  был рассчитан как отношение интенсивностей отраженного света от исследуемого образца и порошка оксида магния, который использовали в качестве белого (непоглощающего) стандарта. Зависимость  $R$  от длины волны отраженного излучения  $\lambda$  для эрозионных частиц титана изображена на рис. 5. Слева и справа графиков указаны значения коэффициента отражения в начале и конце измеряемого диапазона соответственно. Там же показаны аналогичные зависимости  $R(\lambda)$ , полученные



**Рис. 5.** Спектры диффузного отражения эрозионных частиц (а) в исходном состоянии и после отжига при температурах: b — 480°С, c — 500, d — 550, e — 1000°С (рутил), а также (f) наночастиц анатаза, полученных золь-гель синтезом.

после изотермического нагрева частиц в течение 24 h при температурах 480°, 500°, 550° и 1000°С. Видно, что граница области поглощения эрозионных частиц расположена в УФ-области спектра. Если сопоставить со спектром диффузного отражения для наночастиц анатаза, полученных гидротермальным синтезом [18] и имеющим средний диаметр 30–40 nm, близкий к размерам эрозионных частиц мелкой фракции, то можно заметить, что край поглощения продуктов электроэрозии титана расположен в более коротковолновой части спектра по сравнению с анатазом. С ростом температуры изотермического нагрева до 1000°С она смещается в сторону фиолетовой границы видимого диапазона спектра до 400 nm. Наиболее близким к анатазу спектром диффузного отражения обладают эрозионные частицы, отожженные при 550°С в воздушной среде, с той лишь разницей, что интенсивность отраженного света у наночастиц анатаза, полученных гидротермальным синтезом, более высокая.

На основе данных о спектральных зависимостях  $R(\lambda)$  была вычислена функция Кубелка-Мунка, которая для достаточно толстого слоя пропорциональна отношению коэффициента поглощения  $\alpha$  к коэффициенту рассеяния  $s$  [19]

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s}. \quad (2)$$

Поскольку исследованные порошки подобны по гранулометрическим характеристикам, можно предположить, что коэффициент рассеяния у них одинаковый, и поэтому характер зависимости  $F(R)$  совпадает с аналогичной зависимостью для коэффициента поглощения, и они отличаются только масштабным множителем. В результате для оценки ширины запрещенной зоны  $E_g$  можно использовать известное уравнение для прямых

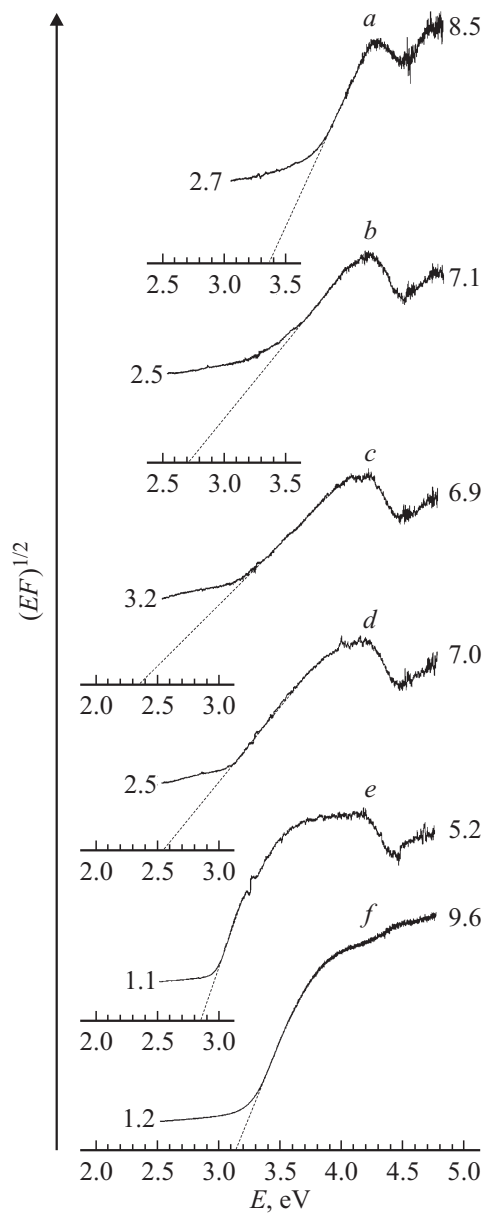


Рис. 6. Зависимость  $(EF(R))^{1/2}$  от энергии  $E$ . Обозначения аналогичны рис. 5.

и не прямых разрешенных переходов из валентной зоны в зону проводимости полупроводников [20], которое с учетом выражения (2) выглядит как

$$(\alpha E)^\gamma \propto A(EF)^\gamma \propto B(E - E_g),$$

где  $\gamma = 1/2$  — показатель для не прямых разрешенных переходов,  $\gamma = 2$  — показатель для прямых разрешенных переходов,  $A, B$  — коэффициенты пропорциональности. О преимущественном типе межзонного перехода можно судить по наличию линейного участка на графиках  $(\alpha E)^\gamma = f(E)$  при соответствующем значении  $\gamma$ .

Известно, что поглощение для полупроводникового диоксида титана обусловлено преимущественно непрямыми разрешенными переходами [5]. На рис. 6 пред-

ставлены графики функции  $(EF)^{1/2}$  от энергии фотона  $E$  для эрозионных частиц до и после термической обработки. Экстраполяцией линейных участков данных зависимостей до оси абсцисс были определены значения ширины запрещенной зоны, которые указаны в таблице. Для исходных эрозионных частиц ширина запрещенной зоны, соответствующая непрямым переходам, несколько превышает  $E_g \approx 3.15$  eV для наночастиц анатаза, полученных гидротермальным синтезом, и 3.1–3.2 eV из литературных источников [5,9,21]. После изотермического нагрева ширина запрещенной зоны уменьшается, однако зависимость  $E_g$  от температуры отжига носит немонотонный характер. Она принимает минимальное значение  $\sim 2.4$  eV при  $500^\circ\text{C}$ , а при более высоких

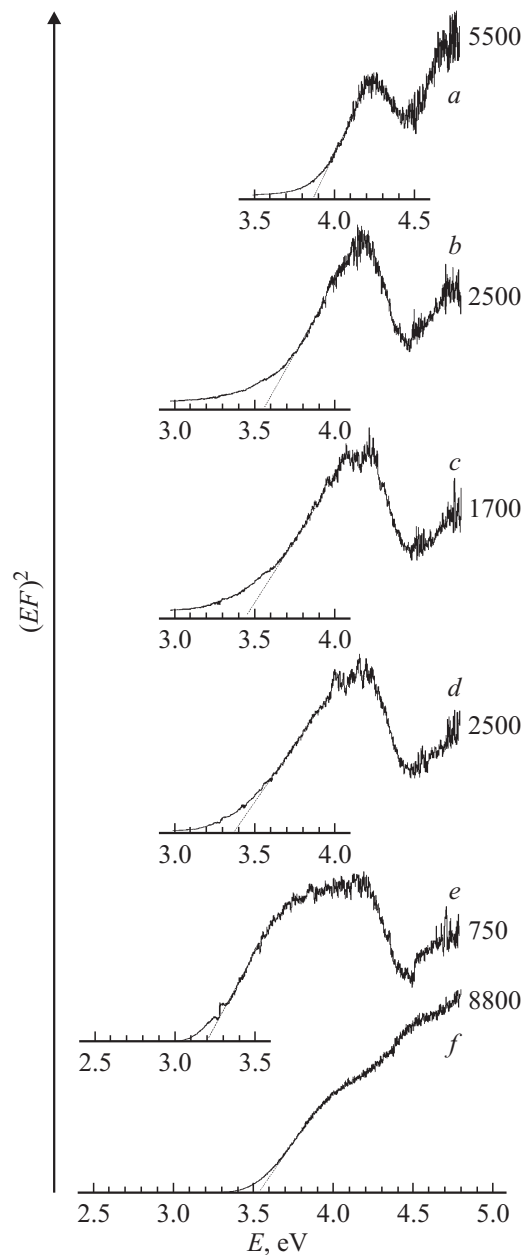


Рис. 7. Зависимость  $(EF(R))^2$  от энергии  $E$ . Обозначения аналогичны рис. 2

Край поглощения для межзонных переходов (eV)

Образец		Непрямые разрешенные переходы ( $\gamma = 1/2$ )	Прямые разрешенные переходы ( $\gamma = 2$ )
Эрозионные частицы		$3.35 \pm 0.01$	$3.87 \pm 0.01$
После изотермического нагрева при разных температурах	480°C	$2.70 \pm 0.02$	$3.57 \pm 0.03$
	500°C	$2.36 \pm 0.02$	$3.45 \pm 0.01$
	550°C	$2.56 \pm 0.02$	$3.36 \pm 0.01$
	1000°C	$2.88 \pm 0.02$	$3.20 \pm 0.01$
Анализ (гидротермальный метод)		$3.15 \pm 0.02$	$3.59 \pm 0.01$

температурах имеет тенденцию к увеличению до значений, характерных для рутила  $\sim 3.0$  eV [22]. Такие изменения, по-видимому, вызваны неодинаковым количеством разновалентных фаз оксида титана при разных температурах нагрева.

В работе [23] показано, что с уменьшением размеров частиц диоксида титана до нанометрового диапазона возрастает роль прямых межзонных переходов, поэтому были построены характеризующие такие переходы зависимости  $(EF)^2$  от энергии фотона  $E$  (рис. 7). На них были выделены линейные участки, которые были продлены до оси абсцисс. Значения  $E_g$ , соответствующие точкам пересечения прямых линий с осью для разных образцов, представлены в таблице. Из нее видно, что ширина запрещенной зоны для прямых переходов эрозионных частиц, не подвергнутых термической обработке, превышает приблизительно на 0.3 eV аналогичную характеристику для синтезированных наночастиц анатаза ( $E_g \approx 3.6$  eV), которая совпадает с литературными данными ( $E_g = 3.3\text{--}3.6$  eV) [9,23]. С ростом температуры изотермического отжига ширина запрещенной зоны для прямых переходов эрозионных частиц постепенно снижается: при 480°C приближается к значениям, характерным для анатаза, а при 1000°C становится равной 3.2 eV.

## Заключение

Электроэрозионным диспергированием титанового сплава ВТ1-0 в 34%-ном водном растворе перекиси водорода получены частицы оксидированного титана. Крупные шаровидные частицы со средним диаметром около 10 нм — металлический титан, покрытый оксидом TiO, более мелкие частицы диаметром менее 100 нм — высоковалентные оксиды Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>. С помощью сканирующего термогравиметрического анализа оценено количество прореагировавших в реакциях окисления веществ и установлено, что массовая доля диоксида титана в эрозионных частицах может достигать

33–48%. Граница области поглощения эрозионных частиц расположена в УФ-области спектра (300–330 nm), а ширина запрещенной зоны для непрямых и прямых переходов превышает соответствующие значения для анатаза на 0.2–0.3 eV. Продолжительный изотермический отжиг продуктов электроэрозии в атмосфере воздуха при температурах выше 450°C способствует увеличению концентрации анатаза и рутила. При этом край области поглощения смещается в сторону больших длин волн, а ширина запрещенной зоны уменьшается. Полного окисления эрозионных частиц до рутила удастся добиться при температурах отжига свыше 1000°C. Таким образом, показано, что электроискровым диспергированием титана с последующей термической выдержкой продуктов электроэрозии при 480°C – 550°C можно получить порошковые гетероструктурные композиции, которые по оптическим характеристикам аналогичны анатазу, что должно благоприятным образом сказаться на его каталитической реакционной способности при облучении УФ-видимым светом. Активность эрозионных частиц при фотокатализе будет исследована в наших дальнейших работах.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований ДВО РАН „Дальний Восток“ (№ гранта 15-1-4-004о).

## Список литературы

- [1] Prashant V. Kamat. // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. P. 11849–11851.
- [2] Kumar S.G., Devi L.G. // J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 115. P. 13211–13241.
- [3] Tang H., Prasad K., Sanjines R., Levy F. // Sens. Actuators. B. 1995. Vol. 26. P. 71–75.
- [4] Kah H.L., Purushothaman M., Shaliza I., Pichiah S. // Solar Energy. 2014. Vol. 101. P. 321–332.
- [5] Eufinger K., Poelman D., Poelman H., Gryse R.D., Marin G.B. // Thin solid films: process and applications / Editor: Nam S.C. Transworld Research Network. 2008. P. 189–227.
- [6] Брус В.В., Ковалюк З.Д., Марьянчук П.Д. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 110–113.
- [7] Беляев А.П., Малыгин А.А., Антупов В.В., Рубец В.П. // ФТТ. 2005. Т. 51. Вып. 3. С. 465–467.
- [8] Padmanabhan P.V.A., Sreekumar K.P., Thiyagarajan T.K., Satpute R.U., Bhanumurthy K.R.U., Sengupta P., Dey G.K., Warriar K.G.K. // Vacuum. 2006. Vol. 80. P. 1252–1255.
- [9] Иевлев В.М., Куцев С.Б., Латышев А.Н., Леонова Л.Ю., Овчинников О.В., Смирнов М.С., Попова Е.В., Костюченко А.В., Солдатенко С.А. // ФТП. 2014. Т. 48. Вып. 7. С. 875–884.
- [10] Oh S.H., Kim D.J., Hahn S.H., Kim E.J. // Mater. Lett. 2003. Vol. 57. P. 4151–4155.
- [11] Moslehira F., Majles Ara M.H., Torkamany M.J., Afsary M., Ghorannevis M., Sabbaghzadeh J. // Laser Phys. 2013. Vol. 23. P. 055 402.
- [12] Carrey J., Radousky H.B., Berkowitz A.E. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. P. 823–840.

- [13] *Hsu M.S., Meyers M.A., Berkowitz A.* // Scripta Metallurgica et Materialia. 1995. Vol. 32. P. 805–808.
- [14] *Lu X., Pan Y., Liu K., Liu M., Zhang H.* // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 24–31.
- [15] *Lee W.H., Kim S.J., Lee W.J., Byun C.S., Kim D.K., Kim J.Y., Hyun C.Y., Lee J.G., Park J.W.* // J. Mater. Sci. 2001. Vol. 36. P. 3573–3577.
- [16] *Гордиенко П.С., Верхотуров А.Д., Достовалов В.А., Жевтун И.Г., Панин Е.С., Коневцов Л.А., Шабалин И.А.* // ЭОМ. 2011. Т. 47. Вып. 3. С. 15–27.
- [17] *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М: Химия, 1970. 520 с.
- [18] *Карпович Н.Ф., Пугачевский М.А., Штарев Д.С.* // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. Вып. 11–12. С. 65–68.
- [19] *Кортюм Г., Браун В., Герцог Г.* // УФН. 1965. Т. 85. Вып. 2. С. 365–380.
- [20] *Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 368 с.
- [21] *Li J.-G., Ishigaki T., Sun X.* // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 4969–4976.
- [22] *Persson C., Ferreira da Silva A.* // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 231 912–231 912.
- [23] *Madhusudan Reddy K., Sunkara V. Manorama, Ramachandra Reddy A.* // Materials Chemistry and Physics. 2002. Vol. 78. P. 239–245.