

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+546.06

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННЫЕ Mn:
ТЕМПЛАТНЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

© 2022 г. И. А. Ткаченко^а, *, Ю. В. Марченко^а, М. С. Васильева^а,
В. Г. Курявый^а, А. В. Герасименко^а, Н. В. Полякова^а, В. В. Железнов^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: tkachenko@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 18.02.2022 г.

После доработки 18.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Темплатным золь-гель методом получены наноструктурированные композиты на основе TiO_2 , допированные Mn. Совокупностью методов установлено, что легирование марганцем приводит к появлению фазы рутила, растущей с увеличением содержания марганца. Помимо этого установлено, что при темплатном золь-гель синтезе композита TiO_2/Mn легирующий элемент не только встраивается в структуру диоксида титана, но и образует отдельные фазы на его поверхности. Исследование магнитных характеристик полученных композитных материалов показало, что изученные образцы имеют ферромагнитное упорядочение при комнатной температуре, понижение температуры приводит к увеличению значений коэрцитивной силы и появлению обменного взаимодействия типа ферромагнетик/антиферромагнетик. В исследованных композитах выявлено наличие магнитного перехода в районе 43 К, связанного с переходом наночастиц Mn_3O_4 в ферромагнитное состояние. Установлено, что нелегированный диоксид титана проявляет высокую фотокаталитическую активность в видимой области спектра, степень деградации индигокармина в его присутствии составляет 98%. Легирование микротрубок TiO_2 марганцем ингибирует его фотокаталитическую активность.

Ключевые слова: композитные наноструктурированные материалы, магнитные свойства, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044457X22090161

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на многолетнюю историю активно-го изучения, диоксид титана остается интересным объектом для исследования в связи с новыми перспективами его применения в качестве нанокompозитов, обладающих полифункциональными свойствами и пригодных для применения в разнообразных областях техники. Например, путем легирования диоксида титана различными элементами можно получить полупроводниковый материал, одновременно обладающий как магнитными [1–5], так и фотокаталитическими свойствами [6–10].

В настоящее время существует множество методов получения допированного диоксида титана [11–17], причем каждый из методов обладает своими достоинствами и недостатками. Однако современные темпы технологического развития требуют поиска новых методов синтеза, характеризующихся простотой, легкостью масштабирования и позволяющих создавать материалы с требуемыми характеристиками за минимальное число стадий. Наиболее перспективным в этом плане, на наш взгляд, является метод темплатно-

го золь-гель синтеза, поскольку наряду с достоинствами золь-гель метода (одноступенчатый характер, “мягкие” условия гидролитической реакции, возможность получения очень чистых и однородных материалов) он позволяет, используя различные темплаты, получать композиты с различной структурой и пористостью, а также, изменяя условия синтеза и заключительного отжига, менять структуру композита и его фазовый состав.

Цель работы – исследование состава, строения, магнитных и фотокаталитических свойств наноструктурированных микротрубок диоксида титана, легированных различным количеством марганца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноструктурированные микротрубки TiO_2 , допированные марганцем, были получены с помощью темплатного золь-гель синтеза. В качестве темплата использовали углеродные волокна Бусофит-Т055 производства Светлогорского комбината химических волокон (Беларусь). Поскольку исходное углеродное волокно содержит ~0.01%

кремния, в наноструктурах фиксируется наличие SiO_2 . Предварительная обработка углеродного волокна бифторидом аммония позволила снизить содержание кремния в 30 раз.

Синтез композитов проводили по методике, описанной в работе [18]. Предварительно обработанное углеродное волокно помещали в реакционную емкость с раствором TiCl_4 , MnCl_2 и карбамида. Медленный гидролиз осуществляли путем нагрева раствора до 75°C , при котором термическое разложение карбамида обеспечивало защелачивание по всему объему раствора. Концентрации прекурсоров, карбамида, соотношение углеродное волокно/раствор и температуру синтеза подбирали из условий максимального осаждения оксидов в порах и на поверхности углеродного волокна и минимального осаждения в объеме раствора. После 4-часовой выдержки волокно извлекали из маточного раствора, тщательно промывали деионизированной водой, сушили на воздухе в течение 24 ч. Удаление углеродного темплата проводили путем медленного нагрева до $\sim 500\text{--}640^\circ\text{C}$, предотвращающего самовозгорание углерода, с последующей выдержкой при данной температуре в течение 120 мин на воздухе.

Фазовый состав исследовали на рентгеновском порошковом дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker.

Микроструктуру поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе ТМ 3000 и микроскопе S-5500 производства фирмы Hitachi. Распределение элементов анализировали с помощью ЭДС-приставки фирмы Bruker.

Элементный состав исследовали рентгенофлуоресцентным методом. Использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX 700 производства фирмы Shimadzu.

ИК-спектры регистрировали с помощью вакуумного ИК-фурье-спектрометра Vertex 70v фирмы Bruker методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на приставке Platinum A225 ATR-Einheit фирмы Bruker с алмазным оптическим элементом в диапазоне $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Для преобразования в спектры поглощения спектры НПВО подвергали математической обработке с использованием стандартных программ, входящих в программное обеспечение прибора OPUS.

Намагниченность образцов измеряли на SQUID-магнитометре MPMS 7XL фирмы Quantum Design. Зависимость намагниченности от температуры чистого диоксида титана измеряли при напряженности внешнего магнитного поля 10 кЭ, скорость охлаждения составляла 1 град/мин, шаг измерений — 2° . Измерения температурных зависимостей намагниченности образцов диоксида титана, допированного марган-

цем, проводили по методике FC и ZFC в поле 200 Э (образец FC охлаждали от начальной температуры 300 К в магнитном поле, а образец ZFC охлаждали от начальной температуры 300 К без магнитного поля).

Полевые зависимости получены при температуре 300 К в диапазоне ± 10 кЭ, а при температуре 4 К в диапазоне ± 30 кЭ.

Фотокаталитические свойства образцов изучали в модельной реакции разложения индигокармина (10 мг/л, pH 5.9) под действием видимого света. В качестве источника света использовали ксеноновую лампу (35 Вт) с излучением в области 510–680 нм. Для проведения фотокаталитических исследований в кварцевый стакан помещали 50 мл раствора индигокармина и 50 мг образца. Раствор индигокармина с образцом оставляли на 60 мин при перемешивании на магнитной мешалке и облучении видимым светом, затем раствор отфильтровывали и измеряли его оптическую плотность (A). Параллельно выполняли контрольные эксперименты в темновых условиях.

Измерение оптической плотности растворов индигокармина проводили на спектрофотометре Юнико-1200/1201 фирмы Unicо при длине волны 610 нм. Степень превращения индигокармина вычисляли по формуле:

$$\chi = ((A_0 - A)/A_0) \times 100\%, \quad (1)$$

где A_0 и A — это оптическая плотность раствора до и после облучения соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты СЭМ-исследования образцов композитов $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.133$), синтезированных темплатным золь-гель методом, свидетельствуют, что все изученные образцы имеют сходное строение.

Согласно полученным данным, композитные материалы представляют собой трубки в несколько микрон длиной и внешним диаметром около 5–7 мкм. Внутренний диаметр составляет около 2–4 мкм. Сами же микротрубки состоят из наночастиц размером от 15 до 40 нм (рис. 1).

В работе [19] показано, что данные композитные материалы обладают развитой поверхностью и имеют большой объем пор. В этой работе установлено, что увеличение содержания марганца в композитном материале приводит к уменьшению объема пор. Этот факт авторами работы [19] был связан с образованием на поверхности и в порах наноструктурированного диоксида титана соединений марганца.

Картирование показало однородное распределение элементов во всех исследованных образцах (рис. 2).

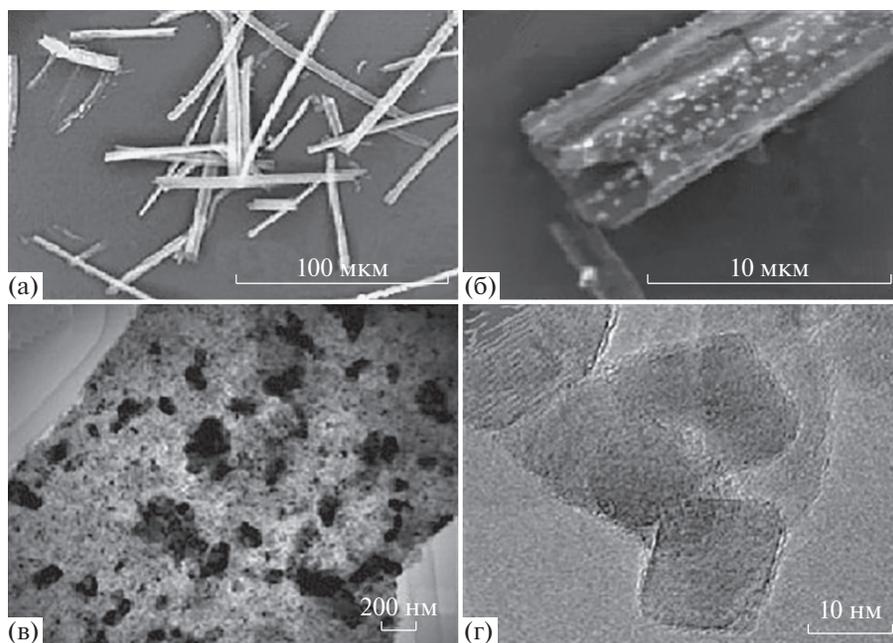


Рис. 1. СЭМ-изображения образца состава $\text{Mn}_{0.052}\text{Ti}_{0.948}\text{O}_2$.

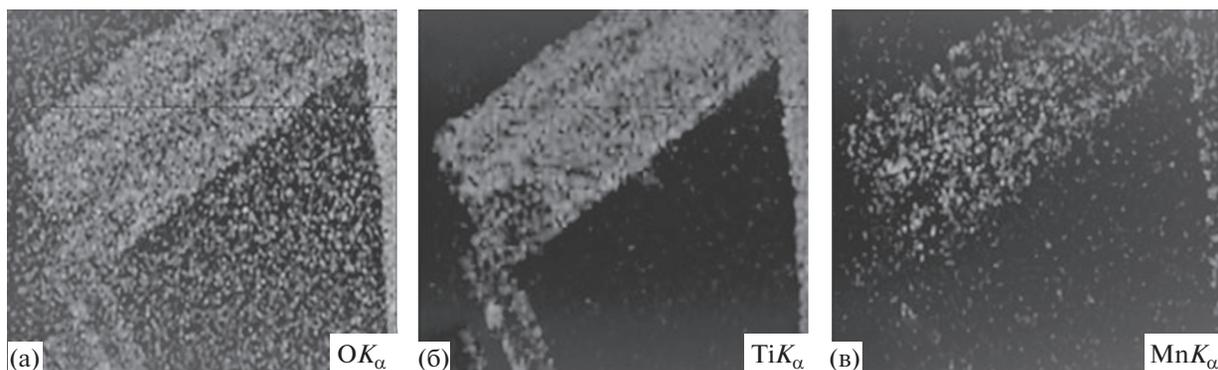


Рис. 2. Распределение элементов в образце состава $\text{Mn}_{0.052}\text{Ti}_{0.948}\text{O}_2$.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа определено содержание марганца и титана в пересчете на оксиды, а также рассчитано содержание марганца в композитных материалах в атомарных процентах (табл. 1).

Рентгеновские дифрактограммы композитных материалов состава $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ приведены на рис. 3. Согласно представленным данным, чистый диоксид титана состоит из фазы анатаза (JCPDS 21-1272). Легирование диоксида титана марганцем приводит к появлению фазы рутила (JCPDS 89-0552), причем увеличение содержания допирующего элемента сопровождается увеличением содержания фазы рутила. Появление в образцах фазы TiO_2 -рутил связано с понижением температуры фазового перехода анатаз/рутил в результате введения легирующего агента [18].

Следует отметить, что увеличение количества Mn в композитном материале приводит к появлению фаз пирофанита MnTiO_3 (JCPDS 29-0902) и гаусманита Mn_3O_4 (JCPDS 24-0734), причем, как в случае с фазой рутила, происходит рост содержания этих фаз с увеличением содержания марганца в композите (рис. 3). Исходя из данного факта можно предположить, что большая часть марганца, участвующая в синтезе, не встраивается в структуру диоксида титана, образуя твердый раствор, а формирует отдельные соединения.

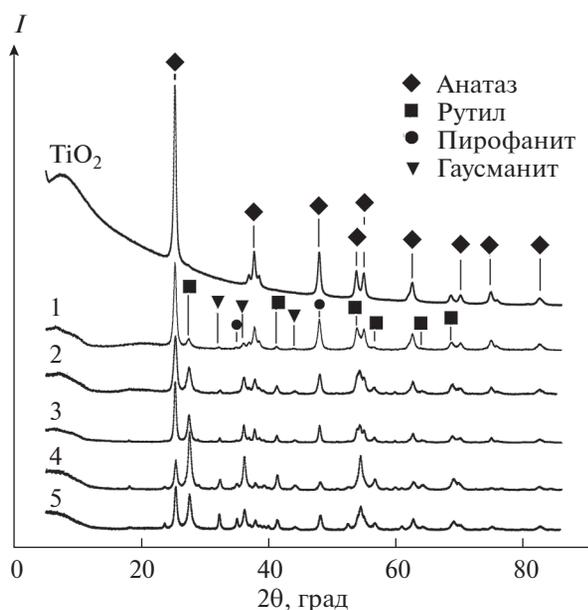
Результаты исследования методом ИК-спектроскопии полифункциональных композитных материалов на основе диоксида титана, допированного марганцем, представлены на рис. 4. Согласно литературным данным [20], валентные колебания Ti–O диоксида титана находятся в обла-

Таблица 1. Состав композитных материалов

Образец	Содержание		
	TiO ₂ , мас. %	MnO ₂ , мас. %	Mn, ат. %
TiO ₂	98.00	0.00	0.0
1	89.29	6.10	3.6
2	86.22	8.47	5.2
3	81.56	12.75	8.1
4	72.91	20.49	13.2
5	72.10	20.79	13.3

сти 440–800 см⁻¹, именно в этом промежутке наблюдается асимметричная широкая полоса с пиком при 443 см⁻¹ в ИК-спектре диоксида титана, полученного темплатным золь-гель методом.

Допирование TiO₂ марганцем приводит к тому, что в ИК-спектре появляется пик при 1144 см⁻¹, асимметричная широкая полоса в области 440–800 см⁻¹ становится более симметричной, и пик, находящийся при 443 см⁻¹, начинает сдвигаться в диапазон более высоких частот (рис. 4), причем с увеличением содержания легирующего элемента происходит рост интегральной интенсивности пика при 1144 см⁻¹ и увеличивается смещение пика при 443 см⁻¹ в высокочастотную область. Такое поведение ИК-спектров композитных материалов Mn_xTi_{1-x}O₂ объясняется тем, что характеристические валентные колебания Mn–O соедине-

**Рис. 3.** Рентгенограммы композитных материалов (1–5 – номера образцов).

ний MnTiO₃ и Mn₃O₄ находятся как раз в области 1140 и 500–700 см⁻¹ [21]. Таким образом, сложение пиков валентных колебаний Ti–O и Mn–O приводит к наблюдаемому нами эффекту.

На рис. 5–8 представлены полевые и температурные зависимости намагниченности наноструктурированных титановых оксидных микротрубок, допированных марганцем. Согласно кривым $M(H)$, полученным при комнатной температуре (рис. 5), все изученные образцы имеют нелинейную зависимость намагниченности от приложенного внешнего поля. Следует отметить, что увеличение содержания марганца приводит к росту значений намагниченности, однако образец 3 выбивается из общего ряда и обладает максимальными значениями намагниченности в области “малых” полей.

В настоящее время существует несколько взглядов на причины ферромагнитного упорядочения в диамагнитном диоксиде титана, допированного марганцем. По мнению авторов [22], наличие ферромагнитного упорядочения в таких образцах объясняется теорией связанных поляронов. Однако авторы [23] считают, что имеющиеся в структуре материала дефекты могут являться причиной возникновения ферромагнетизма. В нашем случае возможна реализация обоих механизмов. В рамках модели упорядоченных дефектов трудно объяснить увеличение значения намагниченности с ростом содержания количества марганца в образцах, поскольку условия синтеза во всех случаях были постоянными.

Следует отметить, что нелинейный характер зависимости намагниченности от внешнего поля имеет и чистый наноструктурированный диоксид титана (рис. 6), полученный темплатным золь-гель методом. В работе [23] выдвинуто предположение, что причиной ферромагнитного упорядочения в чистом диоксиде титана могут быть точечные дефекты и их упорядочение как на поверхности, так и в приповерхностных слоях TiO₂, обеспечивающие появление магнитоупорядоченного состояния.

На рис. 7 представлены кривые $M(H)$ композитных материалов, полученных при температуре 4 К. Согласно полученным данным, понижение температуры приводит к росту значений намагниченности и коэрцитивной силы, а также к смещению петель гистерезиса на кривых $M(H)$ (рис. 7) в сторону отрицательных полей. Это свидетельствует о том, что в изученных образцах имеется взаимодействие типа ферромагнетик/антиферромагнетик. Наличие такого взаимодействия может быть обусловлено тем, что в процессе синтеза или отжига в изученных образцах помимо Mn₃O₄ образуются такие оксиды марганца, как MnO или α-Mn₂O₃, которые, как известно, являются антиферромагнетиками с температурами Нееля 118 и 90 К соответственно.

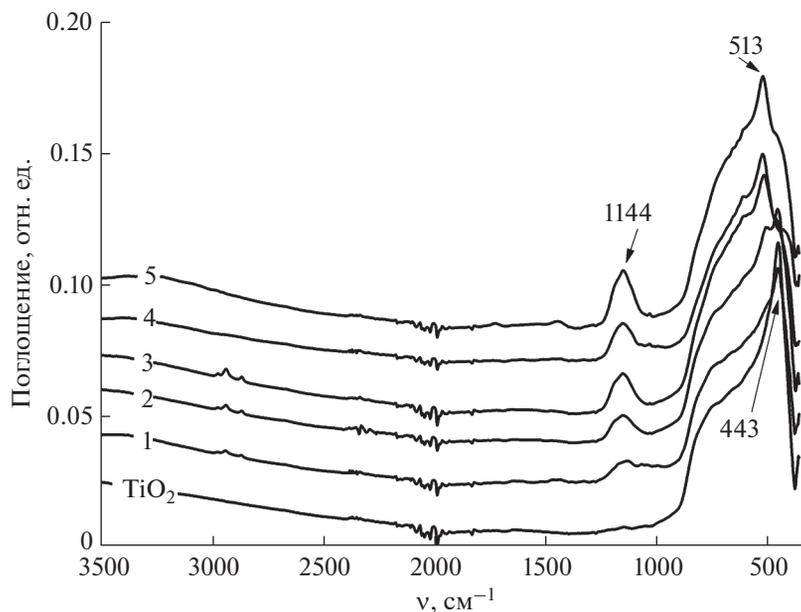


Рис. 4. ИК-спектры композитных материалов (1–5 – номера образцов).

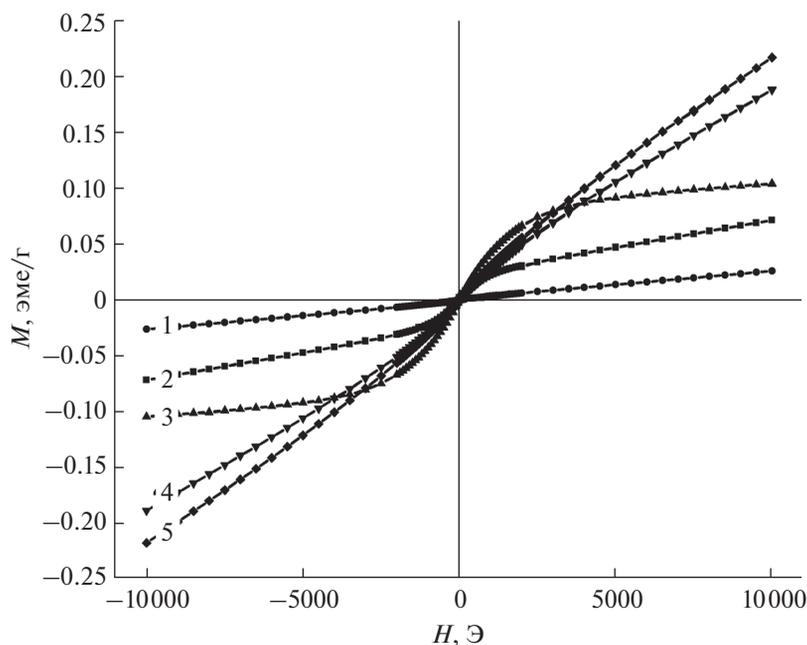


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности композитных материалов, полученные при $T = 300$ К (1–5 – номера образцов).

Однако на температурных зависимостях намагниченности не отмечаются перегибы при данных температурах, поэтому, вероятнее всего, причина данного взаимодействия заключается в другом. В работе [23] отмечается, что на поверхности наночастиц TiO_2 могут формироваться дефектные области с различным спиновым порядком,

приводящим к сильным обменным взаимодействиям типа антиферромагнетик/ферромагнетик.

На всех температурных зависимостях изученных образцов, допированных марганцем, имеется резкий перегиб при 43 К, свидетельствующий о переходе в новое магнитоупорядоченное состояние (рис. 8б–8е). Значение температуры данного

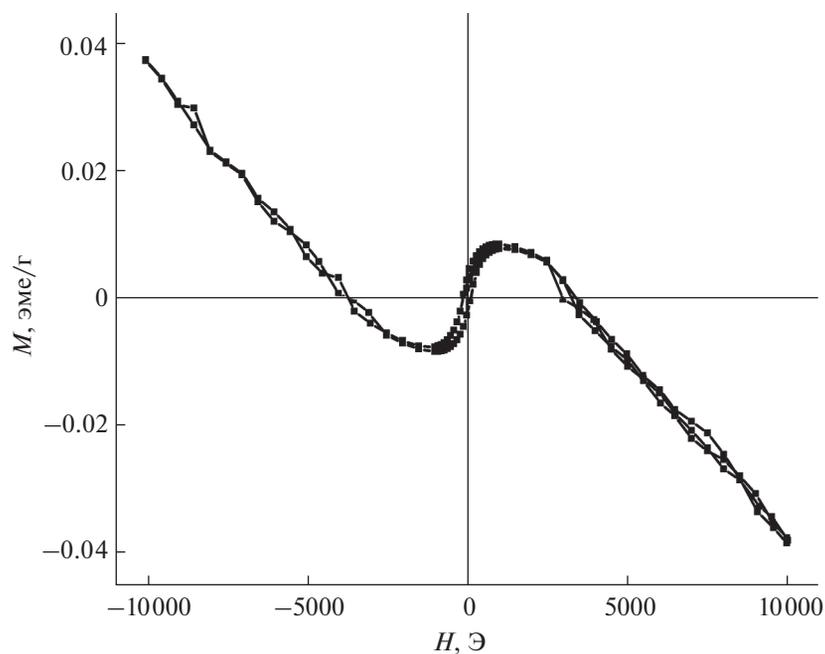


Рис. 6. Полевая зависимость чистого диоксида титана, полученная при 300 К.

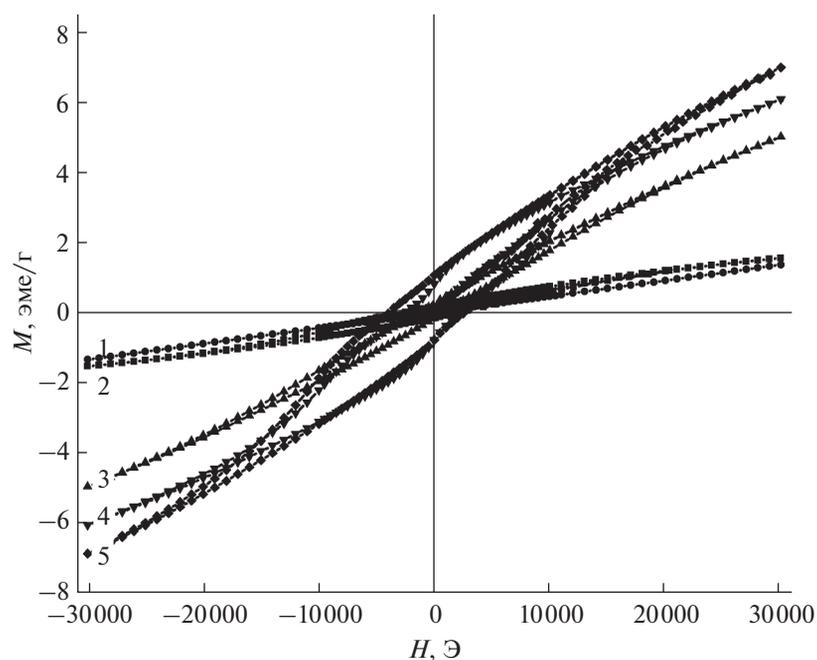


Рис. 7. Полевые зависимости намагниченности композитных материалов, полученные при $T = 4$ К (1–5 – номера образцов).

перехода подтверждает результаты рентгенофазового анализа о наличии в исследованных образцах оксида марганца Mn_3O_4 в качестве отдельных частиц, поскольку температура перехода данного оксида в ферромагнитное состояние совпадает с полученными нами значениями.

Температурное исследование намагниченности чистого диоксида титана, полученного методом темплатного золь-гель синтеза, показало достаточно неожиданный результат (рис. 8а), в частности, на кривой $M(T)$ наблюдается увеличение значений намагниченности ниже 70 К, что

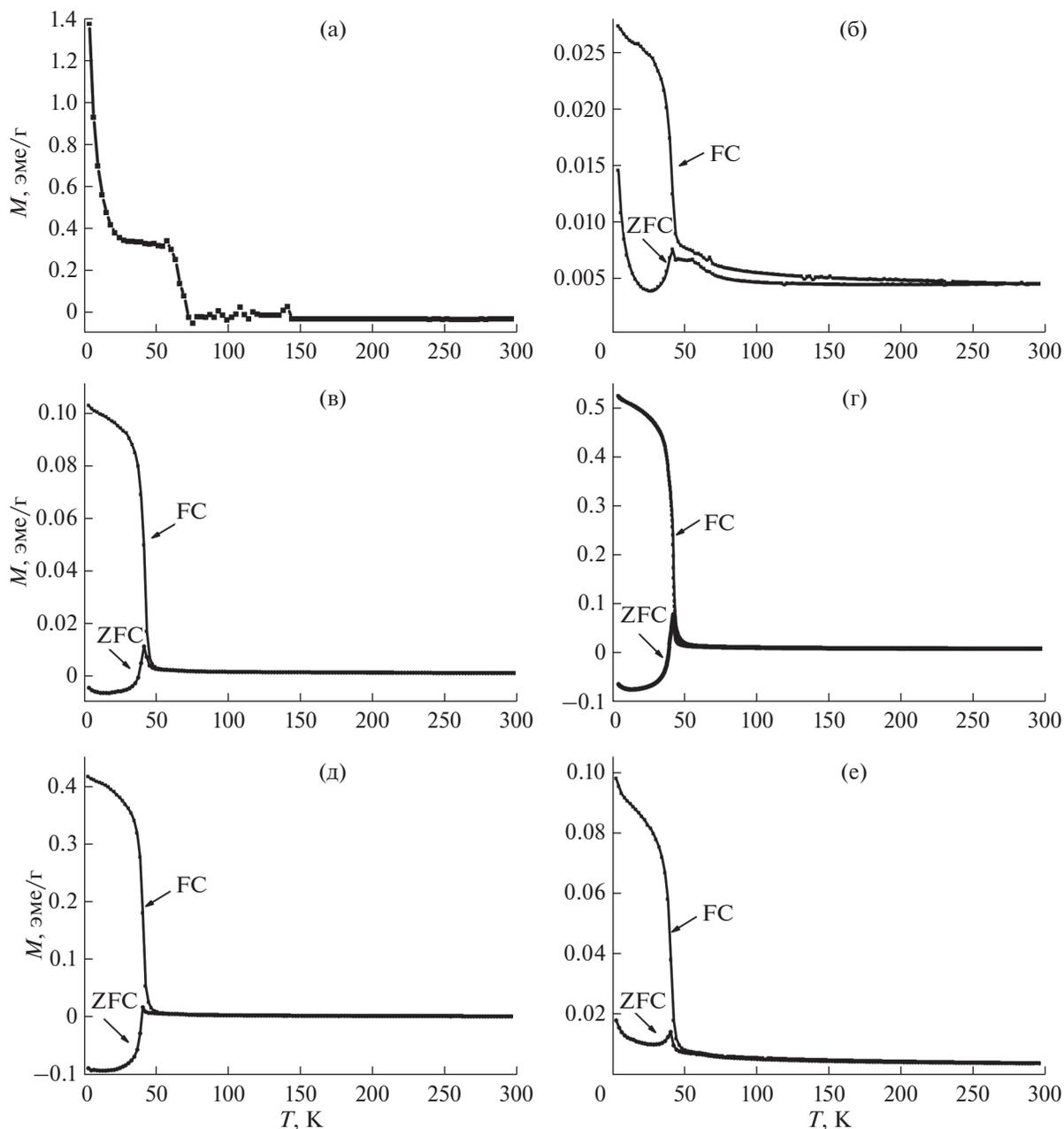


Рис. 8. Температурные зависимости намагниченности композитных материалов: а – чистый диоксид титана, б – образец 1, в – образец 2, г – образец 3, д – образец 4, е – образец 5.

связано с его переходом в другое магнитоупорядоченное состояние. Следует отметить, что в научной литературе встречается только одно упоминание о подобном переходе [24], причем авторы работы констатируют этот факт, никак его не объясняя. Природа данного перехода не ясна и может иметь несколько причин, например наличие нерегистрируемых методом РФА примесей, которые переходят в магнитоупорядоченное состояние ниже 70 К. Для однозначного определения причины данного перехода в чистом TiO_2 требуется провести дополнительное исследование.

Фотокаталитическую (ФК) активность композитных материалов $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.133$) изучали в модельной реакции деградации красителя индигокармина в условиях облучения видимым светом. Значения степени деградации индигокармина представлены в табл. 2. Согласно представленным данным, практически полная деградация индигокармина (98%) происходит в присутствии нелегированного диоксида титана, что свидетельствует о его высокой фотокаталитической активности в видимой области спектра. Этот факт, несомненно, является достаточно неожиданным,

Таблица 2. Степень деградации индигокармина ($\chi_{ИК}$) в присутствии различных образцов при облучении их видимым светом

Образец	$\chi_{ИК}, \%$
TiO ₂	98
1	40
2	59
3	56
4	82
5	68

поскольку недопированный диоксид титана имеет достаточно большую ширину запрещенной зоны (3.0–3.2 эВ) и может поглощать фотоны только в ультрафиолетовой области спектра. В нашем случае высокая активность частиц нелегированного TiO₂, полученного темплатным золь-гель методом, может быть обусловлена большим содержанием в кристаллической структуре кислородных вакансий и ионов Ti³⁺. Последние можно рассматривать как некоторые примеси, которыми легирован диоксид титана, и они могут оказывать существенное влияние на оптические и фотокаталитические свойства композита. Согласно [25], присутствие в диоксиде титана кислородных вакансий и ионов Ti³⁺ приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, что обуславливает активность таких образцов в видимой области спектра.

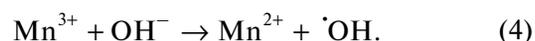
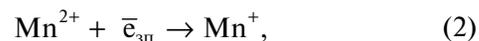
Допирование TiO₂ небольшим количеством марганца (3.6 ат. %) приводит к резкому падению его ФК-активности. Степень деградации индигокармина в присутствии этих образцов не превышает 40%. ФК-активность композитов, содержащих более высокие концентрации марганца, несколько выше, в их присутствии степень деградации индигокармина достигает ~50–80%. При этом определенной корреляции между степенью деградации индигокармина и содержанием в композитах марганца не наблюдается.

Снижение фотокаталитической активности диоксида титана в результате его модификации марганцем также наблюдали в работах [26–28].

По мнению авторов [27, 28], ингибирование марганцем фотокаталитической активности диоксида титана обусловлено тем, что катионы марганца Mn^{3+/4+}, имея как занятые, так и незанятые энергетические уровни внутри запрещенной зоны, могут захватывать фотогенерированные электроны и дырки в одних и тех же местах, в результате чего происходит быстрое аннигилирование захваченных носителей за счет внутриаионой релаксации. Вследствие этого ионы марганца в диоксиде титана служат центрами рекомбинации носителей, хотя считается, что ионы, способ-

ные захватывать как электроны, так и дырки, напротив, эффективно ингибируют рекомбинацию за счет разделения носителей заряда на их разных участках [29–34].

По данным работы [26], в присутствии в диоксиде титана катионов Mn²⁺ могут протекать следующие реакции:



Поскольку Mn⁺ и Mn³⁺ относительно неустойчивы по сравнению с Mn²⁺, их способность улавливать фотогенерированные электроны (Mn³⁺) и дырки (Mn⁺) незначительна.

В нашем случае заметное ингибирующее действие на ФК-активность диоксида титана наблюдается при низком содержании модифицирующей добавки, это может быть связано с тем, что малые примеси марганца выступают как центры рекомбинации носителей. Однако при более высоких концентрациях катионы марганца могут выступать не только как центры рекомбинации носителей, но и как центры, препятствующие их рекомбинации. Очевидно, что фотокаталитическая активность композитов зависит от доминирующего вклада марганца в процессы рекомбинации зарядов и их разделения и, как следствие, в процессы образования свободных радикалов, ответственных за эффективность деградации красителей. Таким образом, влияние легирующего элемента – марганца – на фотокаталитическую активность диоксида титана неоднозначно и может определяться не только его концентрацией, но и распределением марганца в композите, его электронным окружением, степенью окисления и кристаллической структурой марганецсодержащих соединений. Это предположение подтверждают данные рентгенофазового анализа (рис. 3), согласно которым фазовый состав композитов зависит от концентрации марганца, особенно при переходе композита с наименьшей концентрацией марганца к более высоким.

Следует также отметить, что в результате легирования диоксида титана происходит уменьшение удельной поверхности образцов [19], уменьшается пористость композита, появляется фаза рутила. По-видимому, совокупность вышеописанных факторов и приводит к понижению ФК-активности легированного диоксида титана по сравнению с чистым TiO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненной работы можно сказать, что при темплатном золь-гель синтезе ком-

позита TiO_2/Mn легирующий элемент не только встраивается в структуру диоксида титана, но и образует отдельные соединения на его поверхности. Установлено, что при допировании марганцем в диоксиде титана появляется фаза рутила, содержание которой растет с увеличением содержания допанта. Выявлено, что легирование диоксида титана марганцем приводит к появлению у него магнитного упорядочения при комнатной температуре, причем зависимость между увеличением содержания легирующего элемента и магнитными характеристиками имеет сложный характер. Степень деградации индигокармина в присутствии недопированного диоксида титана при воздействии видимого света составляет 98%, а после легирования композитов марганцем уменьшается до 40–80% в зависимости от концентрации допанта. Полученные результаты свидетельствуют о блокирующем влиянии марганца на ФК-активность диоксида титана.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2021-0002, с использованием оборудования ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уймин М.А., Минин А.С., Ермаков А.Е. и др. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 12. С. 49. <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=11961>
2. Sharma S., Chaudhary S., Kashyap S.C., Sharma S.K. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 8. P. 083905. <https://doi.org/10.1063/1.3567938>
3. Ding Peng, Liu Fa-Min, Zhou Chang-Cang et al. // Chin. Phys. B. 2010. V. 19. № 11. P. 1181102. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/19/11/118102>
4. Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р., Ибрагимов Ш.З. и др. // Ученые записки Казанского государственного университета. 2007. Т. 149. № 3. С. 31.
5. Uymin M.A., Minin A.S., Yermakov A.Y. et al. // Lett Mater. 2019. V. 9. № 1. P. 91. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-91-96>
6. Shilova O.A., Kovalenko A.S., Nikolaev A.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 665. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050181>
7. Ochiai T., Fujishima A. // J. Photochem. Photobiol. C. 2012. V. 13. № 4. P. 247. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001>
8. Fujishima A., Honda K. // Nature. 1972. V. 238. № 5358. P. 37. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
9. Wang J., Guo Y., Liu B. et al. // Ultrason. Sonochem. 2011. V. 18. № 1. P. 177. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.05.002>
10. Reddam H.A., Elmail R., Lloria S.C. et al. // Ceramica y Vidrio. 2019. V. 59. № 4. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.09.005>
11. Sangaletti L., Mozzati M.C., Drera G. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2008. V. 78. № 7. P. 075210. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.075210>
12. Akdogan N., Nefedov A., Zabel H. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 11. P. 115005. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/11/115005>
13. Mi W.B., Jiang E.Y., Bai H.L. // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. № 16. P. 2472. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.03.017>
14. Bhattacharyya S., Pucci A., Zitoun D. et al. // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 49. P. 495711. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/49/495711>
15. Tian Z.M., Yan S.I., Wang Y.Q. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. № 5. P. 055006. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/5/055006>
16. Hong N.H., Sakaib J., Prelliere W. et al. // Physica B: Condens. Matter. 2005. V. 355. № 1–4. P. 295. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.11.021>
17. Osterwalder J., Droubaya T., Kaspara T. et al. // Thin Solid Films. 2005. V. 484. № 1–2. P. 289. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.02.028>
18. Zhelezov V.V., Sushkov Y.V., Voit E.I. et al. // J. Appl. Spectrosc. 2015. V. 81. P. 983. <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0039-6>
19. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. и др. // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19. № 3. С. 123. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140>
20. Kukharensko S.A., Shilo A.E., Itsenko P.P. et al. // J. Superhard Mater. 2010. V. 32. № 6. P. 396. <https://doi.org/10.3103/S1063457610060055>
21. Sackey J., Akbari M., Morad R. et al. // J. Alloys Compd. 2021. № 854. P. 156987. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156987>
22. Coey J.M.D., Venkatesan M., Fitzgerald C.B. // Nature Materials. 2005. V. 4. P. 173. <https://doi.org/10.1038/nmat1310>
23. Ermakov A.E., Uymin M.A., Korolev A.V. et al. // Phys. Solid State. 2017. V. 59. № 3. P. 469. <https://doi.org/10.1134/S1063783417030106>
24. Oganisian K., Hreniak A., Sikora A. et al. // Proc. Appl. Ceram. 2015. V. 9. № 1. P. 43. <https://doi.org/10.2298/PAC1501043O>
25. Wang M., Nie B., Yee K.-K. et al. // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 2988. <https://doi.org/10.1039/C5CC09176D>
26. Šuligoj A., Arčon I., Mazaj M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 9882. <https://doi.org/10.1039/c7ta07176k>

27. *Lešnik M., Verhovšek D., Veronovski N. et al.* // Mater. Technol. 2018. V. 52. № 4. P. 411.
<https://doi.org/10.17222/mit.2017.012>
28. *Chang S.M., Liu W.S.* // Appl. Catal. B. 2014. V. 156-157. P. 466.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.044>
29. *Sudrajat H., Babel S., Ta A.T. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 144. P. 109517.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109517>
30. *Lee J., Gopalan A., Saianand G. et al.* // Nanomaterials. 2020. № 10. P. 456.
<https://doi.org/10.3390/nano10030456>
31. *Ma X., Zhou W., Chen Y.* // Materials. 2017. V. 10. P. 631.
<https://doi.org/10.3390/ma10060631>
32. *Xu Z., Li C., Fu N. et al.* // Research Article. 2018. V. 48. P. 1197.
<https://doi.org/10.1007/s10800-018-1198-y>
33. *Chauhan R., Kumar A., Chaudhary R.P.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2019. № 98. P. 256.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.009>
34. *Оболенская Л.Н., Доморощина Е.Н., Савинкина Е.В. и др.* // Фундаментальные исследования. 2013. № 1–3. С. 796.