

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

## Особливості спектрів дифузного відбивання нанопорошків $\text{TiO}_2$ , 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  $\text{TiO}_2$  (домінантна фаза — рутил),  $\text{V}_2\text{O}_5$  та нанокompозитів  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  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  $\text{TiO}_2$  спостерігався зсув краю інтенсивного оптичного поглинання, поява смуг додаткового поглинання в домішковій області та просвітлення в нанокompозиті  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  в області спектра 400–460 нм. Різними методами оцінено ширину забороненої зони нанопорошків  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  та композитів на їх основі.

Diffuse-reflectance spectra (DR) of  $\text{TiO}_2$  nanopowders (rutile is a dominate phase),  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 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  $\text{TiO}_2$ , 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  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , and nanocomposites based on these powders are evaluated by different methods.

Спектри дифузного отраження (ДО) нанопорошков  $\text{TiO}_2$  (доминирующая фаза — рутил),  $\text{V}_2\text{O}_5$  и нанокompозитов  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  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  $\text{TiO}_2$  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 запрещенной зоны нанопорошков  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и компози- тов на их основе.

**Ключові слова:** нанопорошок,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $3d$ -йон, спектри дифузного від- бивання, лазерне оброблення.

*(Отримано 25 червня 2012 р.)*

## 1. ВСТУП

Сполуки на основі двоокису титану ( $\text{TiO}_2$ ), 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  $\text{TiO}_2$  можуть бути використані також як каталізатор для знищення ракових клі- тин [4]. Цілеспрямоване формування необхідних для використання фізико-хімічних властивостей нанокристалічного  $\text{TiO}_2$ , зокрема, модифікація його оптичних характеристик технологічним шляхом — одна з найактуальніших задач. На оптичні характеристики  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$ , 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 домішкочій області оптичних спектрів композита на основі нано- $\text{TiO}_2$ . 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  $\text{TiO}_2$ , номінально чистого та з домішками перехідних металів Cr, Mn, або V а також нанокристалічного  $\text{V}_2\text{O}_5$ . 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

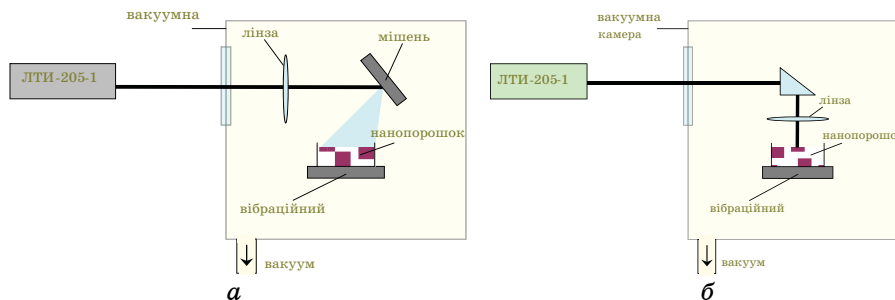
ДВ одержані за двопрменевою методикою з використанням інтегральної сфери на базі спектрофотометра СФ-10 в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 400\text{--}750$  нм. У межах спектроскопії ДВ, застосовуваної до нанопорошків, залежність коефіцієнта ДВ  $R(\lambda)$  в моделі Кубелки–Мунка [13, 14] трансформували 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 м<sup>2</sup>/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/см<sup>2</sup>, 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).

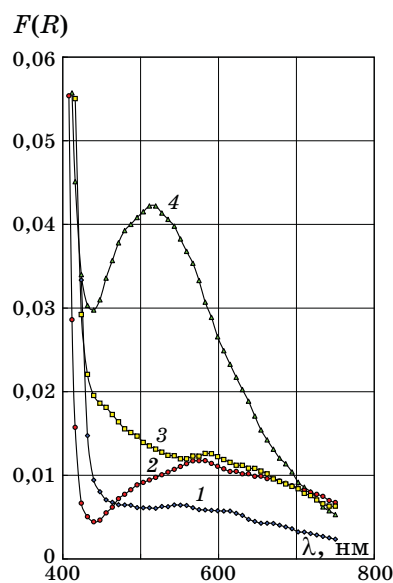
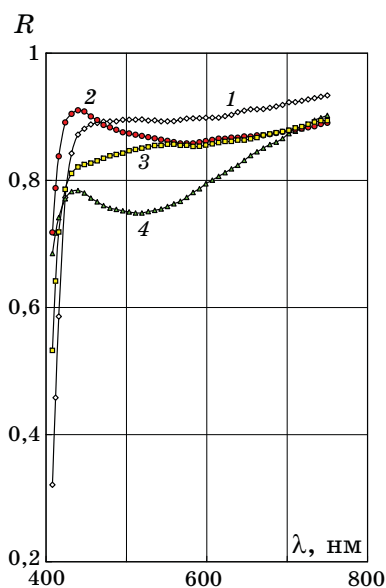
а), яка знаходилася у вакуумі (залишковий тиск газів —  $10^{-5}$  тор), що дозволяло одержувати хімічно чисті матеріали. Для рівномірного нанесення плівки на поверхні порошку кювету з оброблюваною речовиною розміщували на вібраційному пристрої, змонтованому на базі звукового динаміка з живленням від 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/см<sup>2</sup>.

У даній роботі досліджено нанопорошки  $\text{TiO}_2$  (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  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Присутність  $d$ -іонів у наноккомпозитах контролювалась методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), радіоспектрметр Х-діапазону типу РЕ-1306. Вміст модифікувального складника в  $\text{TiO}_2$  становив 3 ваг.%. Наноккомпозит  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  досліджено також з вмістом 10 ваг.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Площа питомої поверхні досліджених зразків становила близько  $150$  м<sup>2</sup>/г. Дослідження у випадку нанопорошку  $\text{V}_2\text{O}_5$  розміри зерен були різними. Для виявлення розмірного ефекту на спектри ДВ  $\text{V}_2\text{O}_5$  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  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  відповідно. У чистому  $\text{V}_2\text{O}_5$  також спостерігався сигнал ЕПР, форма якого близька до такого в наноккомпозиті  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ .

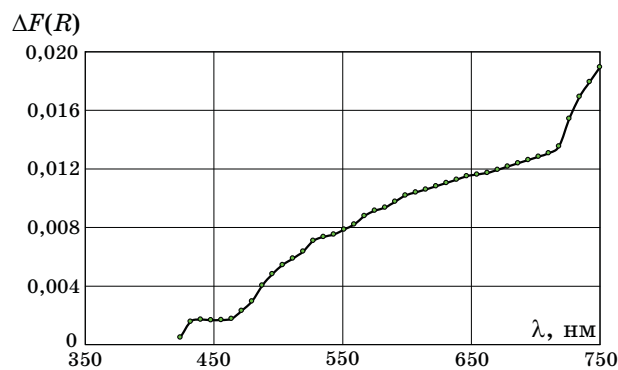
Спектри ДВ нанопорошків  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  показано на рис. 2. Відбивна здатність у домішкочувальній області спектра чистого  $\text{TiO}_2$ , як бачимо, найбільша в порівнянні з іншими зразками. Введення  $d$ -іонів (Cr, Mn, V) викликає зміни в спектрі ДВ наноккомпозита щодо чистого  $\text{TiO}_2$ . 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  $\text{TiO}_2$  та нанокompatивів на його основі при 295 К. Крива 1 —  $\text{TiO}_2$ ; 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  $\text{TiO}_2$ , а для порівняння вказано також значення  $E_g$ , взяті з відповідних публікацій.

В області власного поглинання легованого  $\text{TiO}_2$  спостерігаємо



**Рис. 4.** Додаткове поглинання зразка  $\text{TiO}_2$  після лазерного оброблення. Крива одержана за різницею функції Кубелки–Мунка для опроміненого і вихідного нанопорошку.

**ТАБЛИЦЯ 1.** Значення ширини забороненої зони  $E_g$  нанопорошків  $\text{TiO}_2$  та нанокомпозитів 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	$\text{TiO}_2$	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  $\text{TiO}_2$  чистого і з добавкою 3 ваг.% легувальних компонентів  $d$ -металів (див. рис. 2).

№ п/п	Зразок	Обл. додатк. погл., нм	Локальні смуги, нм
1	$\text{TiO}_2$	—	551, 615, 670, 718
2	* $\text{TiO}_2$	$\lambda > 430$	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 нанокомпозиті  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ , 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  $\text{TiO}_2$ . 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  $\text{TiO}_2$ , 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  $\text{Ti}^{4+}$  його величина становить 0,0605,  $\text{V}^{5+}$  — 0,0540,  $\text{Cr}^{3+}$  — 0,0615,  $\text{Mn}^{4+}$  — 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 нанокомпозитах 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 нанокompозита  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  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 прикрайовій ділянці спектра з формуванням неінтенсивних смуг у домішкочивій області. Встановлення природи локальних смуг у домішкочивій області спектрів ДВ, леґованого  $\text{TiO}_2$ , потребує додаткових досліджень.

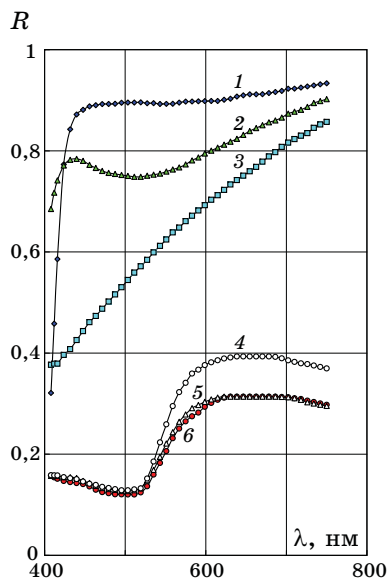
Для виявлення ефектів впливу імпульсного лазерного випромінювання, застосовуваного в процесі леґування нанопорошку, виконано вимірювання наведеного лазерним обробленням (5 хв.) спектра додаткового поглинання зразка неактивованого  $\text{TiO}_2$  (рис. 4). Спостерігаємо широку неелементарну слабкоструктуровану 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-

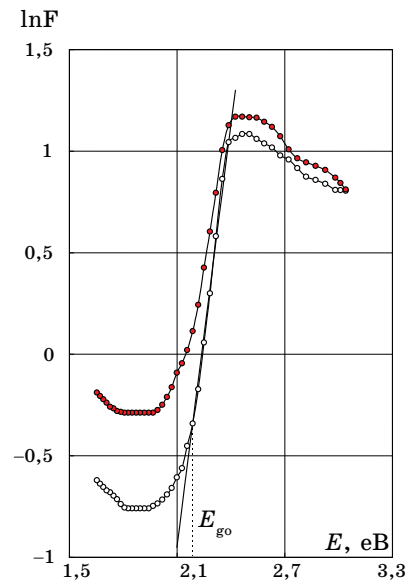
зкого зменшення значень  $R(\lambda)$  у прикорявій ділянці спектра та перехід кривої ДВ у спектр для чистого  $V_2O_5$ . Закономірно, що точка ( $\lambda \cong 520$  нм) початку різкого зростання значень  $R(\lambda)$  (рис. 5, криві 4–6) відповідає мінімуму на кривій  $R(\lambda)$ , що відповідає 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

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  $\text{V}_2\text{O}_5$  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	$E_{g1}$ , еВ	$E_{g0}$ , еВ	$E_{g3}$ , еВ
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;  $\sigma$  — 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  $\text{TiO}_2$ , вважати оцінками знизу та зверху відповідно.

#### 4. ВИСНОВКИ

Виконані дослідження стверджують, що введення за допомогою запропонованої імпульсної лазерної методики  $3d$ -іонів у нанопорошок  $\text{TiO}_2$  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  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) та короткохвильовий ( $\leq 3$  ваг.%  $\text{MnO}_2$ ) 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 TiO<sub>2</sub> Dispersion*, [www.koboproducts.com](http://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).