

УДК 548.30

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ОКСИДА МОЛИБДЕНАИ.Б. Троицкая¹, Т.А. Гаврилова¹, А.П. Зубарева², Д.Ю. Троицкий², С.А. Громилов^{2,3}¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: troitskaia@isp.nsc.ru

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 30 декабря 2013 г.

С доработки — 24 марта 2014 г.

Исследованы термические превращения структуры и состава кристаллов метастабильной фазы $h\text{-MoO}_3$ с переходом в стабильную модификацию $\alpha\text{-MoO}_3$. Работа выполнена с использованием субмикронных фазово-чистых кристаллов, проявивших стабильность в течение длительного хранения на воздухе. Методами РФА, РЭМ, ТГА, СНН, ЛМС, КР и ИК спектроскопии установлено: состав осажденных кристаллов выражается общей формулой $\text{MoO}_3 \cdot 0,26\text{H}_2\text{O}$, примесный катионный состав представлен 1,8 масс.% аммонийных групп и суммой 15 элементов, определенных на уровне 10^{-4} масс.%. Термообработка кристаллов до $T = 350^\circ\text{C}$ на воздухе приводит к удалению адсорбированных и структурных групп воды, OH^- и NH_4^+ с сохранением h -фазы гигроскопичной $\text{MoO}_3 \cdot 0,08\text{H}_2\text{O}$. Полученные кристаллы $h\text{-MoO}_3 \cdot 0,08\text{H}_2\text{O}$ проявляют нестабильность при хранении и превращаются в стабильную модификацию $\alpha\text{-MoO}_3$. При $T = 380^\circ\text{C}$ происходит фазовый переход $h \rightarrow \alpha$ с удалением координированной воды и текстурными превращениями, приводящими к формированию гигроскопичных кристаллов $\alpha\text{-MoO}_3$, которые при $T = 650^\circ\text{C}$ приобретают характерную для α -фазы пластинчатую форму.

Ключевые слова: оксид молибдена, метастабильная фаза, структурная вода, гигроскопичные кристаллы, текстура кристаллов.

ВВЕДЕНИЕ

Целенаправленное регулирование свойств функциональных материалов является одним из фундаментальных направлений современного материаловедения. В рамках одного структурного типа размер и внешняя форма кристаллов могут модифицировать их некоторые функциональные свойства, поэтому размерный эффект и морфологические характеристики могут служить факторами, обуславливающими практическое использование той или иной структурной формы. С этих позиций высшие оксиды молибдена являются интересными объектами, поскольку они обладают способностью образовывать ряд полиморфных модификаций, при этом полиморфы формируются в виде кристаллов с различной морфологией, где практически каждая представляет отдельный интерес для практики. Структурными единицами всех фаз MoO_3 являются октаэдры $[\text{MoO}_6]$, соединенные вершинами в слоистые ($\alpha\text{-MoO}_3$) или каркасные ($\beta\text{-MoO}_3$) структуры [1—3]. Среди них гексагональная метастабильная фаза $h\text{-MoO}_3$ ($P6_3/m$, $Z = 6$, $a = 10,53 \text{ \AA}$, $c = 14,87 \text{ \AA}$) обладает уникальной туннельной структурой и состоит из зигзагообразных цепей октаэдров, соединенных вершинами и ребрами [4, 5]. Туннели представляют собой 1D полости диаметром $\sim 3 \text{ \AA}$, образованные сцеплением 12 октаэдров по направлению

оси *c*. В настоящее время происходит интенсивное исследование физико-химических характеристик фазы $h\text{-MoO}_3$ для оптических, каталитических, электрохимических и сенсорных приложений [4, 6—9]. Однако широкое практическое применение этой метастабильной фазы во многом сдерживается слабой разработкой основ синтеза, где чаще преобладает эмпирический подход, и причины формирования ее, как и факторы, обеспечивающие устойчивость метастабильного состояния, остаются непонятными. В 1975 г. N. Sotani получил фазу $h\text{-MoO}_3$, осаждая ее из аммиачного раствора молибдата азотной кислотой при комнатной температуре. Он охарактеризовал ее как гидрат оксида молибдена с гексагональной структурой, которая, имея размеры кристаллов ~ 4 мкм в сечении, сохраняла свою структуру после прокаливания при температуре 300°C [10]. Впоследствии гексагональный оксид получали разложением соли парамолибдата аммония при $300\text{—}400^\circ\text{C}$, гидротермальным осаждением с добавками разных солей щелочных металлов и аммония с последующей отмывкой продуктов синтеза от катионов растворами сильных, чаще соляной, кислот [4, 8, 9, 11—13].

При критическом анализе литературных данных перспективным представляется метод химического осаждения из водных растворов в открытой системе, исключающий высокие давления паров компонентов маточного раствора, при максимально возможной для этого случая температуре 90°C [4, 7, 14—20]. Преимущество этого метода получения кристаллов $h\text{-MoO}_3$ заключается в использовании продуктов с минимальным содержанием трудноудаляемых примесей, неизбежно поступающих из растворов. Кроме того, поскольку вопросы о факторах, обеспечивающих устойчивость метастабильной фазы $h\text{-MoO}_3$, остаются мало изученными, то изучение термических превращений состава и структуры кристаллов этой фазы при переходе в стабильную модификацию представляет интерес для исследования и имеет важное значение для приложений к практике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы синтезированы осаждением оксида молибдена из водного аммиачного раствора парамолибдата аммония с pH 9 азотной кислотой. С этой целью 0,1 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки ХЧ растворяли в дистиллированной воде, доводили pH раствора до 9 водным раствором аммиака, затем добавляли азотную кислоту до pH 1 и выдерживали при $T = 90^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Образовавшиеся кристаллы отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на аппарате ДРОН-УМ1 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Морфологию кристаллов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке LEO 1430. Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 10 кВ. Основной химический состав полученных образцов определяли рентгеновским микроанализом (РЭМ-РМА) на установке LEO 1430. Измерения проводили как в режиме усреднения по площади 100×80 мкм, так и в режиме точечного анализа отдельных микрокристаллов. В качестве эталона применяли образец $\alpha\text{-MoO}_3$. Примесный состав определяли методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) на приборе ЭМАЛ-2 (YAG:Nd лазер, $\lambda = 1,064$ мкм). CHN анализ проводили на установке Euro EA-3000. ИК спектры получены с использованием спектрометра INFRALUM FT-801 (ООО Люмэкс) при спектральном разрешении 1 см^{-1} в диапазоне волновых чисел $\omega = 500\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы для измерения ИК спектров готовили запечатыванием 1 мг исследуемого вещества в таблетку KBr массой 500 мг и толщиной 1 мм. Спектры КР получены с использованием КР спектрометра RFS-100s (Brucker) при спектральном разрешении 1 см^{-1} в диапазоне $\omega = 0\text{—}1500\text{ см}^{-1}$. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на установке Paulik-Paulik в атмосфере воздуха со скоростью подъема температуры 10 град./мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза получены белые кристаллы в виде правильных шестигранных стержней с плоскими гранями, длиной $10\text{—}15$ мкм и сечением ~ 1 мкм (рис. 1).

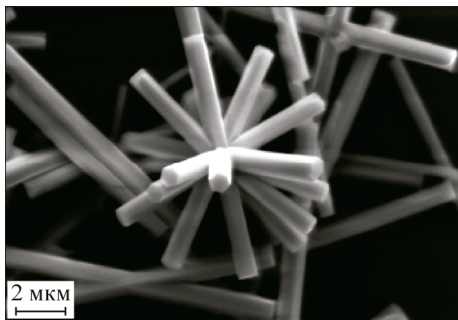


Рис. 1. РЭМ изображение осажденных кристаллов

Основной химический состав кристаллов исследовали методом РЭМ-РМА. Сравнение интенсивностей пиков молибдена и кислорода показало соотношение $\sim 1:3$, что с погрешностью метода 10 % позволяет оценить состав как MoO_3 . Примесный состав кристаллов определяли взаимодополняющими методами СНН анализа и ЛМС, которые показали содержание N 1,6 и H 0,95 масс.% (CHN); Na $5 \cdot 10^{-3}$, Si и Ca $5 \cdot 10^{-4}$, Fe $2 \cdot 10^{-4}$, K, Mg, Al, Ni,

Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Rb не обнаружены на уровне $3 \cdot 10^{-4}$ масс.% (ЛМС).

Фазовый состав кристаллов определяли методом РФА, рентгенограмма представлена на рис. 2, кривая 1. Все наблюдаемые на рентгенограмме пики индексируются в рамках гексагональной сингонии с межплоскостными расстояниями, строго соответствующими файлу PDF 21-0569 для модификации $h\text{-MoO}_3$. Следует сразу отметить, что методом РФА установлена устойчивость осажденной фазы при хранении на воздухе в течение 6 месяцев: рентгенограмма этих кристаллов (кривая 2 на рис. 2) демонстрирует отсутствие изменений в положениях и интенсивностях линий. Стабильность фазы при хранении позволяет перейти к детальному анализу физико-химических характеристик кристаллов.

По сложившемуся в литературе мнению, фазу $h\text{-MoO}_3$ считают гидратом оксида молибдена, стабилизированным ионами одновалентного металла. Присутствие воды и катионных примесей в составе этой фазы не отражается на рентгенограммах, но существенно меняет профиль КР и ИК спектров. Поскольку структурными единицами всех фаз MoO_3 являются октаэдры $[\text{MoO}_6]$, то полосы поглощений их внутренних колебаний лежат в близких областях спектров. Но сочленение октаэдров в разных фазах различно, поэтому на спектрах эти различия проявляются в положениях полос, ответственных за колебания внешних связей октаэдров. На рис. 3 представлены ИК и КР спектры осажденных кристаллов $h\text{-MoO}_3$. ИК спектр (см. рис. 3, а) в области $\omega = 500\text{—}690 \text{ см}^{-1}$ содержит интенсивную полосу поглощения колебаний кислорода Mo—O—Mo , трехкоординированного молибденом [21]. Полосу при 696 и 711 см^{-1} относят

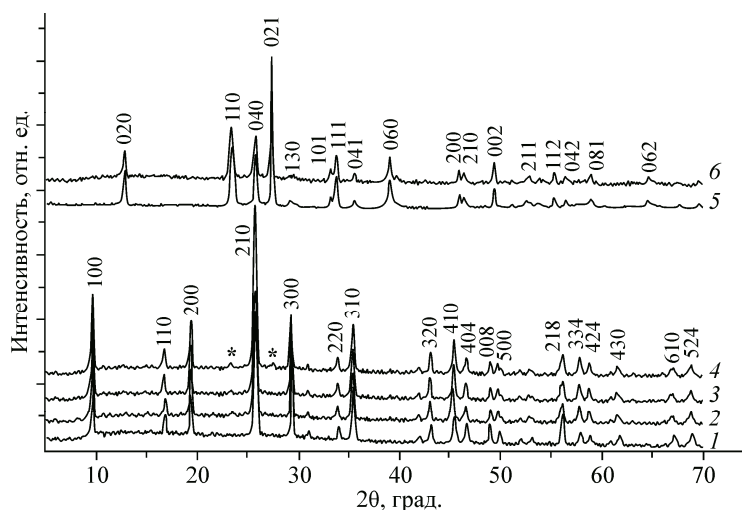


Рис. 2. Рентгенограммы кристаллов $h\text{-MoO}_3$: осажденных (1), выдержанных на воздухе в течение 6 мес. (2), прокаленных при $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ (3), прокаленных при $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, и выдержанных 3 дня (4), прокаленных при $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдержанных 30 дней (5), прокаленных при $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$ (6)

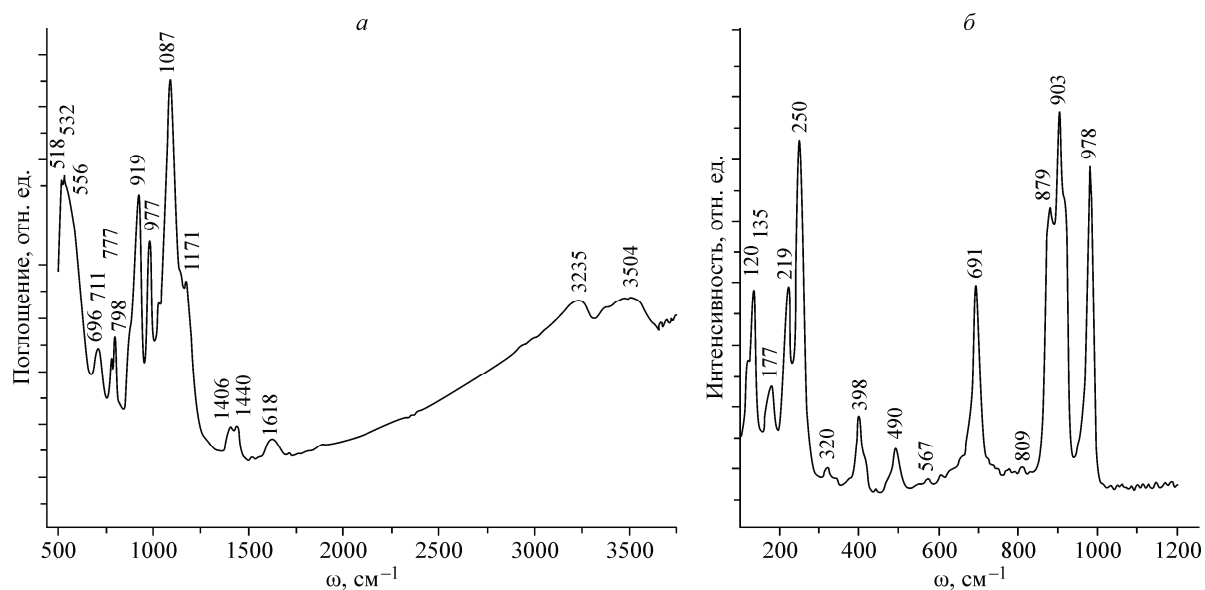


Рис. 3. ИК (а) и КР (б) спектры кристаллов h-MoO₃

к изгибным модам Mo—O—Mo [22, 23], а полосы при 777 и 798 см⁻¹ в литературе наблюдаются исключительно в спектрах оводненных кристаллов MoO₃ [22, 24]. Далее, полосы при 919 и 977 см⁻¹ относят к модам колебаний терминальных Mo=O, т.е. внутренних колебаний октаэдров [5, 23]. Интенсивные полосы при 1009, 1087 и 1171 см⁻¹ также наблюдали G.A. Nazri и С. Julien в спектрах MoO₃·H₂O [23]. Они исследовали многоступенчатый процесс дегидратации молибденовой кислоты и установили, что полоса при 1009 см⁻¹ удаляется после прокалики при 210 °С, при этом полосы при 1087 и 1171 см⁻¹ становятся более разрешенными, они исчезают после прокалики при 280 °С. Таким образом, эти полосы следует отнести к поглощениям кристаллизационной воды и OH-групп различных видов связывания. Полосу при 1406 в паре с 3235 см⁻¹ относят к поглощениям структурной воды, а при 1618 и 3504 см⁻¹ — к воде, адсорбированной поверхностью [23, 25]. Полоса при 1440 см⁻¹ относится к поглощениям аммонийных групп [26].

Спектр КР осажденных кристаллов в области $\omega = 100\text{—}1400$ см⁻¹ приведен на рис. 3, б. Интенсивные линии при 120 и 135 см⁻¹ относят к деформациям жестко связанных цепей октаэдров [27—30]. Спектральную линию при 177 см⁻¹ относят к деформациям кручения связей O=Mo=O [27, 31, 32]. Интенсивные линии при 219 и 250 см⁻¹ относят к модам деформационных колебаний связи O—Mo—O [2, 28, 32—34]. Линию при 398 см⁻¹ относят к ножничным колебаниям связи O=Mo=O [31, 32, 35]. В области 490—691 см⁻¹ лежат линии деформационных колебаний связей кислорода, координированного тремя атомами молибдена [23, 28, 35]. Слабую линию при 809 см⁻¹ относят к деформационным колебаниям связей мостикового кислорода [36]. Интенсивные полосы при 879, 903 и 978 см⁻¹ относят к колебаниям связей Mo=O [5, 23].

Таким образом, основными примесями в осажденных кристаллах являются аммиак и вода. При этом обнаруживаемая вода, следуя интерпретации ИК и КР спектров, представлена тремя видами: 1) адсорбированная поверхностью; 2) включенная в структурные полости (туннели); 3) координированная молибденом. Количественно эти формы определяли методом ТГА в атмосфере воздуха (рис. 4).

Согласно кривой ТГ, в интервале температур 20—400 °С общая потеря массы составляет 7,6 масс.%, после чего на кривой присутствует ровное плато. При нагревании до 100 °С кристаллы теряют адсорбированную воду на уровне 1,0 масс.%. Далее масса равномерно убывает до температуры 380 °С, а на кривой ДТА в этой области температур присутствует два широких

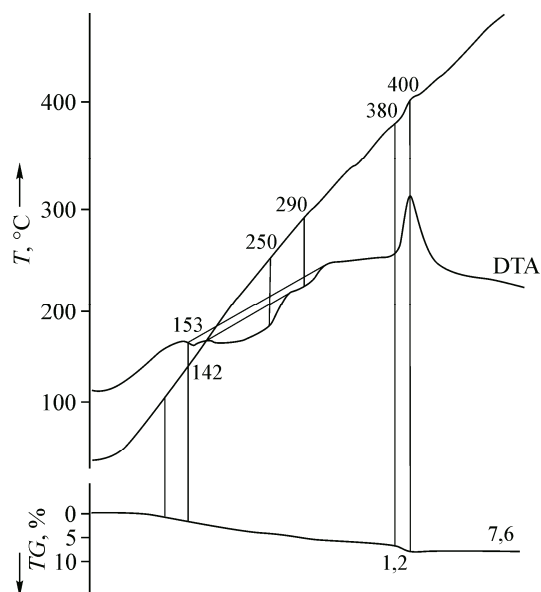


Рис. 4. Данные ТГА в атмосфере воздуха

эндотермических эффекта: 142—290 °С и 153—250 °С, связанные с процессами удаления воды, аммонийных и ОН-групп из структурных каналов. С общей потерей массы на уровне 7,6 масс.%, на долю NH_4^+ -группы, согласно данным СНН анализа, приходится ~1,8 масс.%, что составляет 0,14 молей. Для сохранения нейтральности заряда предположим, что ОН-групп в кристаллах содержит также 0,14 молей и их содержание оценивается как 1,6 масс.%. Тогда общая кристаллизационная вода (координированная молибденом и локализованная в структурных каналах) составляет 3,2 масс.%, что описывается соотношением 0,26 моль H_2O : 1 моль MoO_3 и может быть представлено как $\text{MoO}_3 \cdot 0,26\text{H}_2\text{O}$. При 380—400 °С виден узкий интенсивный экзотермический пик, который сопровождается потерей массы в 1,2 масс.%. Природа этого пика будет рассмотрена позже.

В подтверждение предполагаемого превращения состава кристаллов при нагреве до температуры 350 °С получены ИК спектры для кристаллов, выдержанных при данной температуре, определены потеря массы при $T = 350$ °С и прибыль ее при остывании. Отсутствие фазового перехода при нагреве до 350 °С подтверждается методом РФА (см. рис. 2, 3). При этом ИК спектр (рис. 5, 1) показывает потерю кристаллами аммонийной группы, что выражается отсутствием полосы при 1440 cm^{-1} и подтверждается СНН анализом. На этом спектре исчезает интенсивная полоса при 1087 cm^{-1} и плечо при 1009 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям связи Mo—OH , а также полосы поглощений структурно связанной воды при 1171 и 1385 cm^{-1} . Полосы поглощений колебаний решетки при 919, 977 и 798 cm^{-1} сохраняют свои позиции, но происходит перераспределение их интенсивностей. На спектре сохраняются полосы поглощений воды при 1402 в паре с 3235 cm^{-1} и 1620 с 3504 cm^{-1} , соответствующие кристаллизационной воде и воде, адсорбированной поверхностью. Термический эксперимент показал, что после выдержки при $T = 350$ °С потеря массы осажденных кристаллов составила 6,4 масс.%. Затем при остывании на воздухе за 25 мин кристаллы набрали 6,8 масс.%, и в течение суток это значение не увеличилось. Эксперимент повторяли 3 раза, при этом точно воспроизводилось значение 6,8 масс.% как потери массы после термообработки, так и увеличения ее при остывании с дальнейшей выдержкой на воздухе в течение суток. Таким образом, при термическом удалении аммонийных и ОН-групп из состава кристаллов, они сохраняют фазовую принадлежность, но становятся гигроскопичными, активно сорбируя влагу воздуха.

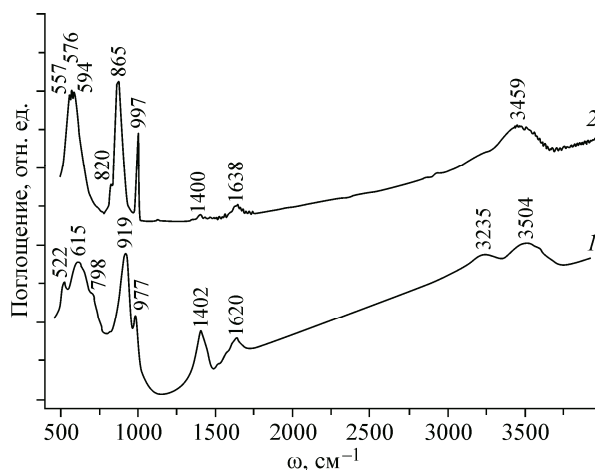


Рис. 5. ИК спектры кристаллов: прокаленных при $T = 350$ °С (1), прокаленных при $T = 420$ °С (2)

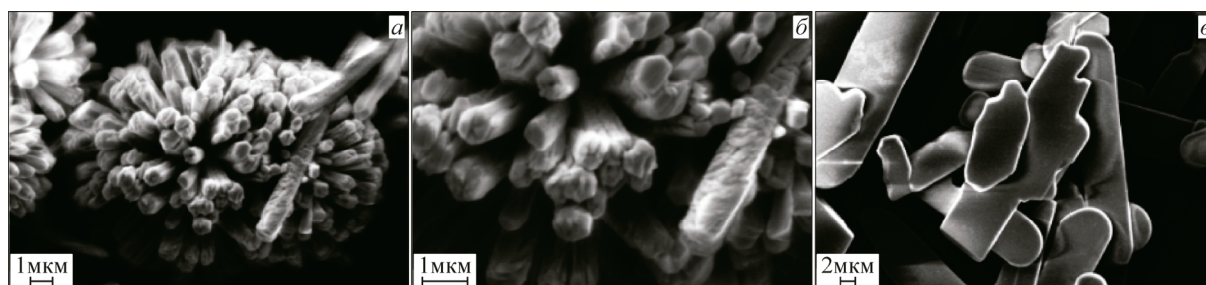


Рис. 6. РЭМ изображение кристаллов: прокаленных при $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*a*, *b*), прокаленных при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*в*)

Поскольку предположения о важной роли катионов как в формировании туннельной структуры, так и в обеспечении ее стабильности уже обсуждались в литературе, методом РФА исследована стабильность кристаллов $h\text{-MoO}_3$, из состава которых аммонийные группы были удалены как указано выше. На кривой 4 рис. 2 представлены рентгенограммы кристаллов, полученные через 3 дня (4) и через месяц (5) после их термообработки. Рентгенограммы наглядно демонстрируют, что уже через несколько дней на фоне идеальной рентгенограммы фазы $h\text{-MoO}_3$ появляются пики в области углов, соответствующих положениям самых интенсивных пиков фазы $\alpha\text{-MoO}_3$ при 2θ 23,342 и 27,349° (на кривой 4, рис. 2 они помечены звездочками). Через месяц рентгенограмма этих кристаллов абсолютно соответствует фазе $\alpha\text{-MoO}_3$ (PDF 05-0508), свидетельствуя превращение в стабильную модификацию $\alpha\text{-MoO}_3$. Таким образом, впервые показан экспериментальный результат, свидетельствующий о том, что кристаллы фазы $h\text{-MoO}_3$, из которых удалены катионы NH_4^+ , являются не стабильными, что доказывает определяющую роль примесных катионов в обеспечении устойчивости фазы при хранении.

Как было сказано выше, на кривой ДТА (см. рис. 4) при $T = 380\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается экзотермический пик, сопровождающийся потерей массы в 1,2 масс.%. Согласно данным РФА, для образца, выдержанного при 420 °C (см. рис. 2, *b*), этот пик соответствует фазовому переходу $h \rightarrow \alpha$ с образованием стабильной орторомбической фазы $\alpha\text{-MoO}_3$ (PDF 05-0508). При этом происходят следующие изменения в структуре самого оксида: каркасная туннельная структура с направлением туннелей вдоль оси c превращается в слоистую структуру с расположением слоев параллельно этой же оси [37]. Поэтому потерю 1,2 масс.% мы относим к удалению воды, координированной молибденом, что дает возможность представить ее как $\text{MoO}_3 \cdot 0,08\text{H}_2\text{O}$. ИК спектр кристаллов, выдержанных при $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5, 2) демонстрирует точное положение полос поглощений фазы $\alpha\text{-MoO}_3$ [38, 39]. Кроме того, на спектре присутствуют полосы поглощений воды при 1400, 1638 и 3459 cm^{-1} , в области 3250 cm^{-1} наблюдается излом полосы. Эта вода сорбируется за период выдержки образца на воздухе до съемки спектра. И действительно, после термообработки этих кристаллов при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ потери массы составляли 13,8%. При остывании они восполняли эту потерю в течение 14 мин, затем в течение суток масса не увеличивалась. Трехкратное повторение эксперимента с одним и тем же образцом точно воспроизводило этот результат.

Рассмотренные термические превращения протекают с интересным преобразованием текстуры кристаллов (рис. 6). На рисунке видно, что кристаллы, прокаленные при $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$, являясь уже фазой $\alpha\text{-MoO}_3$, сохраняют форму стержней, близкую к гексагональной (см. рис. 6, *a*), но при большем увеличении видны трещины и расслаивания (см. рис. 6, *b*). Формируется дефектная пористая поверхность, способная активно сорбировать влагу. Кристаллы фазы $\alpha\text{-MoO}_3$ с такой текстурой не всегда удается получать другими методами, даже специально задаваясь этой целью. Подобный эффект наблюдали S. Deki с соавторами, исследуя пленки $h\text{-MoO}_3$ [40]. Выдержка кристаллов при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, близкой к температуре возгонки, привела к их переكري-

сталлизации с формированием кристаллов α -MoO₃ (согласно данным РФА) с типичной пластинчатой формой и плоской поверхностью (см. рис. 6, в).

ВЫВОДЫ

Химическим осаждением из водных аммиачных растворов азотной кислотой при $T = 90$ °С синтезированы совершенные субмикронные кристаллы h-MoO₃ с выраженной анизотропией геометрических размеров. Синтезированные кристаллы состава MoO₃·0,26H₂O сохраняют фазовую принадлежность при хранении на воздухе в течение 6 мес.

При нагреве до $T = 350$ °С из структурных пустот удаляются примеси аммиака, ОН-группы и вода, в результате формируется гигроскопичная h-MoO₃, состав которой представлен как MoO₃·0,08H₂O. Эти кристаллы сорбируют 6,8 масс.% воды и являются нестабильными: при хранении они претерпевают переход в стабильную α -модификацию. Наличие NH₄⁺-групп, локализованных в структурных каналах, не отражается на рентгенограммах кристаллов, являющихся доказательными в идентификации фаз, но именно они являются определяющим фактором стабильности фазы h-MoO₃.

При нагреве до $T = 420$ °С удаляется координированная вода, происходит фазовый переход h → α с образованием гигроскопичной α -MoO₃ с пористой текстурой, полученные кристаллы сорбируют 13,8 масс.% воды. При $T = 650$ °С формируются пластинчатые кристаллы α -MoO₃ с плоской поверхностью.

Авторы выражают искреннюю благодарность д.х.н. И.Г. Васильевой (ИНХ СО РАН) и к.х.н. В.М. Бондаревой (ИК СО РАН) за конструктивное критическое обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCarron III E.M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1986. – P. 336.
2. Liu D., Lei W.W., Hao J. et al. // J. Appl. Phys. – 2009. – **105**. – P. 023513.
3. Hu X.K., Qian Y.T., Song Z.T. et al. // Chem. Mater. – 2008. – **20**. – P. 1527.
4. Zheng L., Xu Y., Jin D. et al. // Chem. Mater. – 2009. – **21**, N 23. – P. 5681.
5. Song J., Ni X., Gao L. et al. // Mater. Chem. Phys. – 2007. – **102**. – P. 245.
6. Ramana C.V., Troitskaia I.B., Atuchin V.V. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2010. – **28**, N 4. – P. 726.
7. Pan W., Tian R., Jin H. et al. // Chem. Mater. – 2010. – **22**. – P. 6202.
8. Song J., Ni X., Zhang D., Zheng H. // Solid State Sci. – 2006. – **8**. – P. 1164.
9. Song J., Wang X., Ni X. et al. // Mater. Res. Bull. – 2005. – **40**. – P. 1751.
10. Sotani N. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1975. – **48**, N 6. – P. 1820.
11. Olenkova L.P., Tarasova D.V., Kustova G.N. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1978. – **9**, N 2. – P. 221.
12. Guo J., Zavalij P., Whittingham M.S. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. – 1994. – **31**. – P. 833.
13. Guo J., Zavalij P., Whittingham M.S. // J. Solid State Chem. – 1995. – **117**. – P. 323 – 332.
14. Троицкая И.Б., Гаврилова Т.А., Костровский В.Г. и др. // Фунд. пробл. совр. материаловед. – 2007. – **4**, № 3. – С. 73.
15. Амулин В.В., Гаврилова Т.А., Костровский В.Г. и др. // Неорган. материалы. – 2008. – **44**, № 6. – С. 714.
16. Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Pokrovsky L.D. et al. // Inorg. Mater. – 2008. – **44**, N 6. – P. 622.
17. Ramana C.V., Atuchin V.V., Troitskaia I.B. // Sol. St. Commun. – 2009. – **149**, N 1-2. – P. 6.
18. Irmawati R., Shafizah M. // IJBAS. – 2009. – **9**, N 9. – P. 241.
19. Dhage S.R., Hassan M.S., Yang O.-B. // Mater. Chem. Phys. – 2009. – **114**. – P. 511.
20. Lunk H.-J., Hartl H., Hartl M.A. et al. // Inorg. Chem. – 2010. – **49**, N 20. – P. 9400.
21. Luo H., Wei M., Wei K. // Mater. Chem. Phys. – 2009. – **113**. – P. 85.
22. Nazri G.A., Julien C. // Solid State Ionics. – 1995. – **80**. – P. 271.
23. Camacho-Lopez M.A., Haro-Poniatowski E., Lartundo-Rojas L. et al. // Mater. Sci. Engineer. B. – 2006. – **135**. – P. 88.
24. Chithambararaj A., Bose A.C. // J. Alloys and Compounds. – 2011. – **509**. – P. 8105.
25. Li J., Kwong F.-L., Hg D.H.L. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2008. – **91**, N 4. – P. 1353.
26. Maslova M.V., Motov D.L., Gerasimova L.G. // Russ. J. Appl. Chem. – 2001. – **74**, N 6. – P. 9163920.

27. McEvoy T.M., Stevenson K. // *Langmuir*. – 2005. – **21**. – P. 3521.
28. Camacho-Lopez M.A., Escobar-Alarcyn L., Picquart M. et al. // *Opt. Mater.* – 2011. – **33**. – P. 480.
29. Mestl G., Ruiz P., Delmon B. et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 1994. – **98**. – P. 11269.
30. Kim H.-M., Fukumoto T., Hayashi S. et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1994. – **63**, N 6. – P. 2194.
31. Krishnan C.V., Chen J., Burger C. et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – **110**. – P. 20182.
32. Haro-Poniatowski E., Jouanne M., Morhange J.F. et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – **127-129**. – P. 674.
33. Mestl G., Verbruggen N.F.D., Bosch E. et al. // *Langmuir*. – 1996. – **12**. – P. 1817.
34. Haro-Poniatowski E., Julien C. // *J. Mater. Res.* – 1998. – **13**. – N 4. – P. 1033.
35. Liu D., Lei W.W., Hao J. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2009. – **105**. – P. 023513.
36. Zeng H.C. // *J. Cryst. Growth*. – 1998. – **186**. – P 393.
37. Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Grigorieva T.I. et al. // *J. Cryst. Growth*. – 2011. – **318**. – P.987.
38. Batr J.C.J., Cariati F., Sgamellotti A. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1979. – **36**. – P. 105.
39. Eda K. // *J. Solid State Chem.* – 1991. – **95**. – P. 64.
40. Deki S., Buluku A.B., Kotani Y. et al. // *J. Solid State Chem.* – 2009. – **182**, N 9. – P. 2362.