

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР

УДК 539.2:543.42

**Я.В. Зауличний¹, О.О. Фоя¹, В.Л. Бекенєв¹, В.І. Зарко²,
В.М. Гунько², М.В. Карпець¹**

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
м. Київ, вул. Кржижановського, 3, Україна, 03680

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
м. Київ, вул. Генерала Наумова, 17, Україна, 03164

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ ПЕРЕРОЗПОДІЛ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ В АНАТАЗІ TiO₂ ВНАСЛІДОК ЗМЕНШЕННЯ РОЗМІРІВ НАНОЧАСТИНОК

Ключові слова: діоксид титану, електронна структура, емісійні ОК α - і TiL α -спектри

Методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії досліджено енергетичний розподіл валентних електронів у нанопорошках діоксиду титану (анатазу) з розмірами частинок 12,7; 32,8 і 114 нм. Виявлено, що при зменшенні розмірів наночастинок форми TiL α - та ОК α -смуг емісії в анатазі й рутилі змінюються неоднаково. Особливості спектрів грубих порошків ідентифікували на підставі порівняння смуг емісії з теоретичними розрахунками щільностей Ор- та Tid-станів монокристалічного анатазу, виконаних повнопотенціальним лінеаризованим методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW). Показано, що Ор-стани, які всередині крупних частинок брали участь у гібридних Ор+Tid-зв'язках, після розриву останніх унаслідок диспергування перерозподілилися в область енергій, де зосереджено незв'язувальні Ор-стани в монокристалі.

Вступ

Іntenсивне вивчення властивостей діоксиду титану зумовлено широким застосуванням їх як каталізаторів [1], газових датчиків [2], оболонки біоматеріалів [3] тощо. Із-поміж трьох модифікацій TiO₂ — рутилу, брукіту й анатазу — саме остання викликає посилений інтерес завдяки використанню наноматеріалів, отриманих зольгель-методом для фотокаталізу [4, 5] та виробництва сонячних елементів [6–8]. Оскільки їхні властивості визначаються електронно-зонною структурою таких фаз, то електронну структуру, особливо структуру рутилу (ρ -TiO₂), вивчали досить широко експериментальними [9–20] і теоретичними [21–27] методами. Натомість електронну структуру діоксиду титану у формі анатазу (α -TiO₂) вивчали

© Я.В. ЗАУЛИЧНИЙ, О.О. ФОЯ,
В.Л. БЕКЕНЄВ, В.І. ЗАРКО,
В.М. ГУНЬКО, М.В. КАРПЕЦЬ, 2009

значно менше через те, що донедавна [28] не було якісних монокристалів для дослідження фотоemisійних спектрів. Дослідженням рентгенівських emisійних смуг кисню при збудженні синхротронним випромінюванням перешкоджала потреба високотемпературного прогріву порошків для десорбції O_2 , CO_2 та інших кисневмісних сорбатів, оскільки за такої температури відбувається перехід анатазу в рутил. Тому енергетичний розподіл валентних електронів в анатазі вивчали тільки на його поверхні методами рентгенівської фотоелектронної [29] і резонансної фотоemisійної спектроскопії [28]. Теоретичні розрахунки електронно-зонної структури α - TiO_2 [21–23, 30] показали (зокрема в [30]), що в низькоенергетичній частині валентної зони зосереджено $Ti3d$ - (з e_g , t_{2g} (d_{yz} , d_{zx}) симетріями) + Op -гібридні s -зв'язувальні стани; в центральній частині знаходяться слабозв'язувальні $Ti-t_{2g}$ (d_{yz} , d_{zx}) + Op -стани π -типу, а поблизу верхньої межі валентної зони локалізуються незв'язувальні Op - π -орбіталі. За даними роботи [30], внесок $Ti4s$ -станів у валентну смугу нехтовно малий. Водночас резонансні фотоemisійні спектри [28] свідчать про присутність в енергетичному розподілі валентних $Ti4s$ -електронів. Щільність електронних станів у ρ - TiO_2 відрізняється найбільше від такої в α - TiO_2 тим, що ширина низькоенергетичної підсмуги в рутилі менша як для Op -, так і для Tid -станів і відокремлена від незв'язувальних орбіталей ширшим мінімумом. Наведені в роботі [30] контури зарядової густини електронів в одній кристалографічній площині, на жаль, не дають повної інформації про міжатомний зв'язок в інших кристалографічних напрямках, потрібних для аналізу енергетичного перерозподілу валентних електронів унаслідок зростання відносного числа поверхневих атомів із незамкненими зв'язками при переході від крупних до нанорозмірних порошків α - TiO_2 .

Аналіз розрахованого нами розподілу електронної густини в рутилі [31] дав змогу виявити O – O -зв'язки між аніонами, які перебувають на відстанях менших, аніж подвійний іонний радіус кисню. Таким чином, ми показали, що енергетичний перерозподіл валентних електронів уна-

слідок диспергування ρ - TiO_2 до нанорозмірів відбувається не лише через взаємодію поверхневих атомів кисню з меншою кількістю атомів титану, а й через розрив O – O -зв'язків.

Тому мета цієї роботи — з'ясувати особливості енергетичного перерозподілу валентних електронів діоксиду титану на підставі аналізу зміни форми рентгенівських emisійних смуг, ідентифікованих за допомогою теоретичних розрахунків електронної структури монокристалічного анатазу методом FLAPW.

Об'єкти та методика досліджень

Для реалізації поставленої мети було обрано хімічно чисті нанопорошки TiO_2 зі структурою анатазу. Фазові й кристалографічні параметри та області когерентного розсіяння досліджували методом рентгенівської дифракції в монохроматичному $CuK\alpha$ -випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Як монохроматор використовували монокристал графіту, встановлений на шляху дифрагованого пучка. Дифрактограми знімали методом покрокового сканування в інтервалі кутів 2θ 10 – 90° . Крок сканування становив $0,05^\circ$, час експозиції в точці — 3 – 7 с. Дані дифрактометричного експерименту обробляли з використанням програми повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.3¹. Аналіз дифракційних профілів і виокремлення істинного фізичного розширення піків провадили методом апроксимацій. Розділення ефектів розширення дифракційних максимумів, пов'язаних із розмірами областей когерентного розсіяння (ОКР), та напруженнями II роду, здійснювали в наближенні Голла–Вільямса.

Серед атестованих методом рентгенівської дифракції порошків TiO_2 було обрано порошки зі структурою анатазу, в яких домішки рутильної фази не перевищували 1% (див. табл.).

Оскільки такі домішки не справляють впливу на форму й тонку структуру $TiL\alpha$ -та $OK\alpha$ -спектрів

¹[ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe](http://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe)

Таблиця. Фазовий склад і параметри ґрат нанорозмірних діоксидів титану

ОКР, нм	Фазовий склад, мас.%		Параметри ґрат, нм			
			анатаз		рутил	
	анатаз	рутил	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
114	99,3	1	0,3783	0,9513	0,4588	0,2958
102	92	8	0,3783	0,9514	0,4590	0,2957
32,8	100	–	0,3785	0,9516	–	–
12,7	100	–	0,3796	0,9512	–	–

емісії, то досліджували спектри нанорозмірних порошоків TiO₂ з ОКР 114; 32,8 і 12,7 нм.

У зазначених нанопорошках енергетичний розподіл валентних *Or*- і *Ti3sd*-електронів вивчали за зміною форми й енергетичного положення контурів емісійних смуг. Такі ультрам'які спектри отримано за допомогою рентгенівського спектрометра РСМ-500 при збудженні випромінювання електронним бомбардуванням. Цей спосіб дав змогу позбутися кисневмісних (СО₂, О₂, Н₂О) та інших сорбатів і отримати спектри, які відображають енергетичний розподіл валентних електронів лише нанопорошків α-TiO₂. Оскільки на ОК α -смугу емісії α-TiO₂ можуть накладатися ОК α -спектри від сорбатів, а за *T* > 1073 К анатаз переходить у форму рутилу, то максимальну густину анодного струму обирали так, щоб у фокусі електронного пучка на зразку зберігалася кристалічна модифікація анатазу. Для цього анодний струм збільшували лише до появи у фокусі світіння частинок зразка вишневим кольором, що відповідає 830 К, а вимірювання спектрів здійснювали при зменшених анодних струмах за відсутності світіння.

Для відведення тепла нанопорошки втирали в масивний мідний анод, який охолоджували проточною водою, що разом зі стабілізацією анодного струму забезпечувало сталу температуру у фокусі електронного пучка. Кожну емісійну смугу записували 8 разів. При вимірюванні ОК α -смуг нанопорошків було виявлено звуження їх від першого до четвертого запису в порошок з ОКР 12,7 нм та до третього запису в порошок з ОКР 32,8 нм, тоді як ширина ОК α -смуги в порошок з ОКР 114 нм не змінювалася (рис. 1). Тому для усереднення й аналізу енергетичного розподілу вибрали ОК α -смуги, ши-

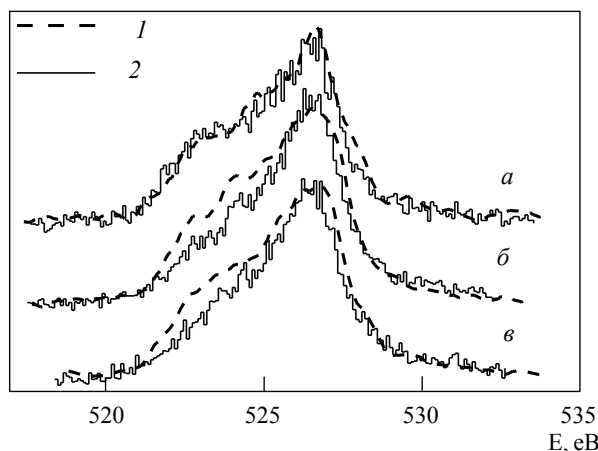


Рис. 1. Зміна форми ОК α -смуг емісії після видалення кисневмісних сорбатів із нанопорошків вихідного (1) та очищеного (2). Криві: *a* — 114 нм; *б* — 32,8 нм; *в* — 12,7 нм

рина яких при подальших 4–6 записах не змінювалася завдяки видаленню з наночастинок сорбатів. Рентгенівське випромінювання фокусували дзеркалом із радіусом кривизни 4 м й розкладали у спектр дифракційними ґратами із золотим покриттям із періодом 600 мм⁻¹ та радіусом кривизни 6 м. Рентгенівські кванти реєстрували за допомогою вторинного електронного помножувача ВЕУ-6М.

Поєднання ОК α - і *TiL* α -смуг емісії в одній енергетичній шкалі проведено за даними, отриманими з точністю до 0,1 еВ за допомогою електронного спектрометра ЕС-2401 при енергіях зв'язку *O1s*- та *Ti_p3/2*-електронів, які становлять –529,8 і –458,5 відповідно.

Результати та їх обговорення

Для з'ясування особливостей зміни енергетичного розподілу *Or*-електронів при переході від крупнокристалічних до нанорозмірних порошоків α-TiO₂ треба порівняти зведені до однакової пікової інтенсивності й поєднані в одній енергетичній шкалі ОК α -смуги емісії (рис. 2), які відображають енергетичний розподіл *Or*-електронів. Із цього порівняння видно, що ОК α -смуги нанопорошків із середніми розмірами частинок 32,8 і 12,7 нм значно вужчі за

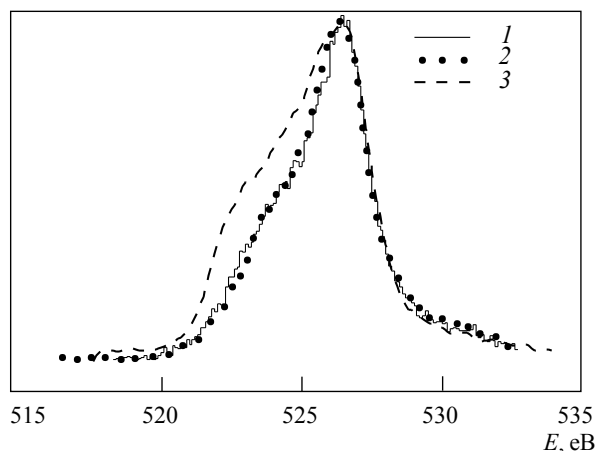


Рис. 2. $OK\alpha$ -емісійні спектри, отримані від нанопорошків анатазу TiO_2 . Криві: 1 — 114 нм; 2 — 32,8 нм; 3 — 12,7 нм

таку саму смугу порошку з розміром частинок 114 нм за рахунок зміщення у високоенергетичний бік довгохвильових контурів при збігу короткохвильових. Слід зазначити, що в анатазі $OK\alpha$ -смуги звужуються завдяки зміщенню у високоенергетичний бік усього довгохвильового контуру, а не його частини, як це спостерігалось при дослідженні нанорозмірних порошків ρ - TiO_2 . Це свідчить про зменшення в області енергій, яка відповідає низькоенергетичному контурові, щільності Op -станів при зменшенні розмірів наночастинок. Однак кристалічна структура, хімічний склад, кількість валентних електронів при цьому не змінилися, а отже площі під $OK\alpha$ -смугами емісії порошків із різними розмірами мають бути однаковими. Тому аналіз форми й тонкої структури $OK\alpha$ -смуг, зведених до однакових площ, дасть змогу з'ясувати, в який діапазон енергій перерозподілилися Op -електрони внаслідок зміни координаційного оточення атомів, довжин зв'язків і розриву їх на поверхні та у приповерхневих шарах, коли кількість атомів у них стає сумірною кількості атомів в об'ємі наночастинок. Завдяки порівнянню зведених до однакових площ $OK\alpha$ -смуг емісії (рис. 3) видно, що частина Op -електронів, енергія яких знаходилася в інтервалі $(-9,0 \div -5,0)$ eV, переважно зосередилася в діапазоні більших енергій, що

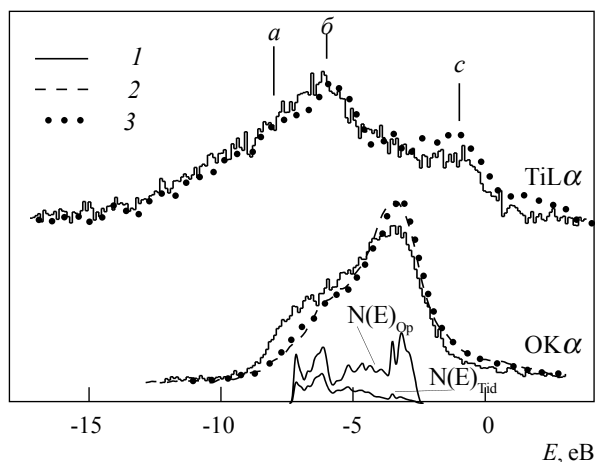


Рис. 3. Суміщені в єдиній енергетичній шкалі емісійні $OK\alpha$ - і $TiL\alpha$ -спектри та теоретичні розрахунки щільностей Op - і Tid -електронних станів для кристала анатазу TiO_2 . $OK\alpha$ -спектри нормовано на однакові площі. Криві: 1 — 114 нм; 2 — 32,8 нм; 3 — 12,7 нм

відповідає піку $OK\alpha$ -смуг, та частково поблизу верхньої межі валентної зони, яку відображено високоенергетичною гілкою спектрів, тоді як після диспергування ρ - TiO_2 до нанорозмірів Op -стани здебільшого перерозподілялися в енергетичний діапазон поблизу верхньої межі валентної зони. Суміщені в одній шкалі енергій валентних електронів разом із $OK\alpha$ -спектрами $TiL\alpha$ -смуги емісії (рис. 3) відображають енергетичний розподіл $Tisd$ -заповнених станів. Із порівняння цих смуг, отриманих від порошків із крупними та нанорозмірними частинками, видно, що інтенсивність $TiL\alpha$ -смуги в низькоенергетичній гілці нанорозмірного порошку (12,7 нм) нижча, а в області енергій, де знаходиться високоенергетичний максимум, інтенсивність цієї смуги вища. Це свідчить про перерозподіл валентних Tid -електронів також ближче до верхньої межі валентної зони, чого не спостерігалось для $Tisd$ -електронів титану в ρ - TiO_2 .

За даними багатьох розрахунків зонної структури діоксиду титану, описаних вище, у високоенергетичній підсмугі зосереджено негібридизовані незв'язувальні електронні Op -стани, заселені електронами, перенесеними від титану, а завдяки їхній кулонівській взає-

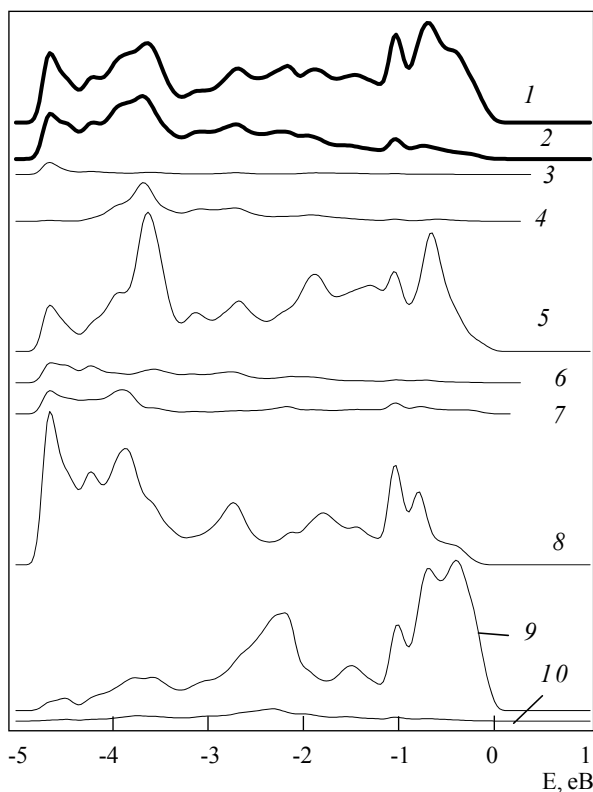


Рис. 4. Щільності заповнених електронних станів у α -TiO₂. Для наочності густину Op знижено втричі. Криві: 1 — Op (повна); 2 — Tid (повна); 3 — Tis; 4 — Tid_{z²}; 5 — Op_x; 6 — Tid_{xy}; 7 — Tid_{xz}+d_{yz}; 7 — Op_y; 8 — Op_x; 9 — Tid_{x²-y²}

модії з катіонами забезпечується іонна складова Ti–O-зв’язків. У низькоенергетичній гілці зосереджено заселені Tisd+Op-гібридні стани, які забезпечують ковалентну складову хімічного зв’язку. З огляду на певні суперечності між експериментальними й теоретичними даними, описаними вище, та потребу аналізу хімічних зв’язків за різними кристалографічними напрямками на основі наших теоретичних розрахунків, здійснених методом FLAPW, було ідентифіковано особливості спектрів, отриманих від крупних порошоків. Оскільки зміни спостерігаються лише в деяких ділянках спектрів, то така ідентифікація потрібна для з’ясування, розрив яких зв’язків і зміна найближчого оточення яких атомів зумовлюють енергетичний перерозподіл валентних електронів.

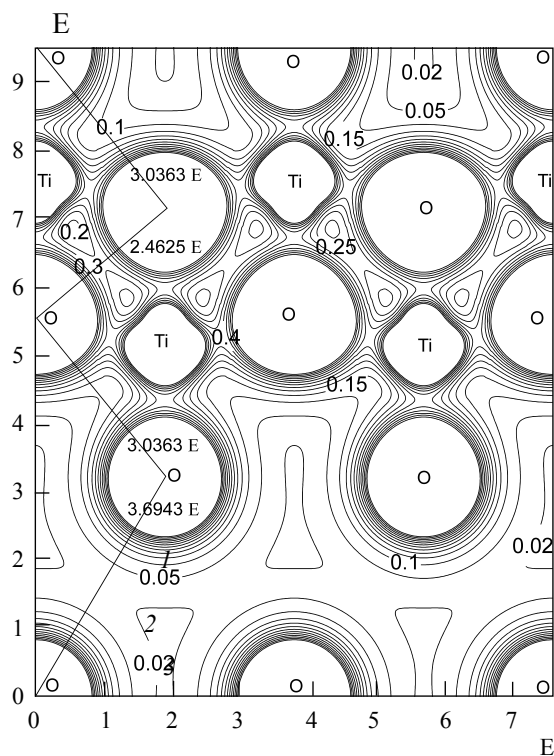


Рис. 5. Контури густини валентних електронів анатазу TiO₂ у площині (010). Значення контурів у [e/A³]. У контурах ураховано електронні стани 3d²4s² від Ti та 2s²2p⁴ від O. Найкоротші O–O-зв’язки з’єднано прямими та зазначено їхні міжатомні відстані

Із порівняння повних щільностей заповнених Op- і Tid-станів α -TiO₂ (рис. 4) видно, що, на відміну від ρ -TiO₂, їхні форми дуже подібні. Зокрема в обох щільностях валентних станів особливості Ван-Гова збігаються за енергією й відрізняються лише зменшенням їхніх пікових значень при зростанні енергії аж до верхньої межі валентної зони, що пов’язано з перенесенням заряду. Така схожість щільностей зайнятих станів свідчить про високий ступінь гібридизації Op+Tid-валентних станів і вищий ступінь ковалентності зв’язків у α -TiO₂, аніж у ρ -TiO₂. Наслідком цього є менші значення Ti–O та O–O-зв’язків в анатазу, аніж у рутилу [32, 33]. Окрім того, на дні валентної зони α -TiO₂ зосереджено максимум Tis-станів. Тут пікове значення щільностей цих станів лише вдвічі

менше, ніж у максимумі Tid -станів. Це узгоджується з експериментальними даними [28]. Енергетичний перерозподіл Op - і Tid -станів унаслідок розриву міжатомних зв'язків при диспергуванні частинок α - TiO_2 до нанорозмірів відбувається з області енергій $(-7,5 \div (-3,7))$ еВ, яка відповідає підсмугом, відображеним низькоенергетичними гілками $OK\alpha$ - і $TiLa$ -смугом емісії, в діапазон енергій $(-3,7 \div (-2,3))$ еВ, де зосереджено переважно незв'язувальні стани. Тому слід проаналізувати внески в ці підсмуги орбіталей, спрямованих у різні кристалографічні напрямки, а саме Op_x , Op_y , Op_z та Tid_{z^2} , Tid_{xy} , $Tid_{xz}+d_{yz}$ (рис. 4). Із рис. 3 видно, що при переході від крупного до нанорозмірного порошку α - TiO_2 найдужче зменшується інтенсивність особливості $OK\alpha$ -смугом «а», яка відображає підсмугу, котра знаходиться біля дна валентної зони. Майже так само знижується інтенсивність особливості «b», й трохи слабшим є зменшення інтенсивностей «с» та «d», які відображають наступні підсмуги в розрахованій щільності станів для монокристалічного α - TiO_2 . Найбільший внесок у найнижчу підсмугу роблять Op_y -електронні стани, а внесок Op_z -станів утричі менший. Від титану в цю підсмугу роблять внесок лише Tid_{xy} , $Tid_{xz}+d_{yz}$ та Tis -стани. Тому можна вважати, що із цієї підсмуги після розриву зв'язків найбільше передислоковуються електрони, які заселяли Op_y -стани з домішками Tid_{xy} , $Tid_{xz}+d_{yz}$ та Op_z . Це є наслідком розриву $Ti-O$ -зв'язків у площині YZ (рис. 5), тим більше, що внесок у цю підсмугу Op_x -орбіталей незначний. Розглядаючи наступну підсмугу, яка відображається на $OK\alpha$ -спектрах особливостями «b» та «с», бачимо, що найбільший внесок у неї p_z - і p_y -станів кисню та d_{z^2} -станів від орбіталей титану, а внесок $Tid_{xz}+d_{xy}$ такий самий, як і в першу підсмугу. Тому зниження інтенсивностей особливостей «b» та «с» при переході від крупного до нанорозмірних порошоків α - TiO_2 є результатом того, що Op -стани, які в крупних порошках брали участь у $Ti-O$ -зв'язках у напрямку OZ , після їх розриву в поверхневих та приповерхневих атомах зробилися незв'язувальними й зосередилися в області енергій, що відповідає

пікові $OK\alpha$ поблизу верхньої межі валентної зони. Незначне зниження інтенсивності особливості «d» $OK\alpha$ -смуги при переході до спектрів нанорозмірних порошоків α - TiO_2 , вочевидь, пов'язано з розривом $O-O$ -зв'язків, оскільки в підсмуги в цій області енергій роблять внесок Op_x , Op_y і Op_z , серед яких найбільша щільність Op_x -станів і найменша — Op_z -орбіталей. Водночас тут спостерігається незначне підвищення щільності Tid_{zy} - і $Tid_{xz,yz}$ - станів.

З огляду на те, що інтенсивність $TiL\alpha$ -смуги знижується в низькоенергетичній гілці й інтенсивність максимуму «с» зростає, Tid -стани після дегібридизації $Tid+Op$ -станів унаслідок розривів $Ti-O$ -зв'язків теж передислоковуються до верхньої межі валентної зони α - TiO_2 .

За такого енергетичного перерозподілу Tid - і Op -електронних станів після диспергування частинок α - TiO_2 до нанорозмірів зонна енергія, визначена за способом, описаним у роботі [31], зростає на 5%.

Висновки

При диспергуванні до нанорозмірів частинок α - TiO_2 , на відміну від ρ - TiO_2 , відбувається енергетичний перерозподіл не лише Op -, а й Tid -валентних електронів від нижньої до верхньої межі валентної зони. Це є наслідком вищого ступеня гібридизації Tid - та Op -станів в анатазі, аніж у рутилі, а отже й вищого ступеня ковалентності зв'язків. Наявність на поверхні анатазу некомпенсованих Tid -орбіталей із браком електронів підвищує його каталітичну здатність порівняно з рутилом, на поверхні якого зосереджено переважно незамкнені Op -орбітали з надлишком сильно зв'язаних із киснем електронів.

Методом ультрам'якої рентгеновської спектроскопії досліджено енергетичне розподілення валентних електронів в нанопорошках діоксида титану (анатаза) з розмірами частинок 12,7; 32,8 і 114 нм. Обнаружено, что при уменьшении размеров наночастиц формы $TiL\alpha$ - и $OK\alpha$ -полос эмиссии в анатазе и рутиле меняются по-разному. Особенности спектров грубых порошков идентифицировали на основании сравнения полос эмиссии с теоретическими расчетами плотностей Op - и Tid -состояний монокристалличес-

кого анатаза, выполненных полнопотенциальным линейризованным методом присоединенных плоских волн (FLAPW). Показано, что Op -состояния, которые внутри крупных частиц были задействованы в гибридных $Op+Ti d$ -связях, после разрыва последних вследствие диспергирования перераспределились в область энергий, где сосредоточены несвязующие Op -состояния в монокристалле.

Ключевые слова: диоксид титана, электронная структура, эмиссионные $OK\alpha$ - и $TiL\alpha$ -спектры

The energy distribution of valence electrons in anatase TiO_2 nanopowders with sizes 12.7, 32.8 i 114 nm has been investigated by means of the ultrasoft X-Ray spectroscopy method. It has been revealed that a shape of the $TiL\alpha$ - and $OK\alpha$ -bands has different changes when decreasing sizes of rutile and anatase nanopowders. Peculiarities of coarse powders spectra have been identified on basis of comparison of emission bands with theoretical calculations of Op - and $Ti d$ -states densities in monocystal anatase performed by full potential linearized augmented plane wave method (FLAPW). Owing to this fact it has been shown that the Op -states involved in hybrid $Op+Ti d$ -bonds within the large particles have redistributed to the energy region, where nonbinding Op -states in monocystal located, due to dispersion after the $Op+Ti d$ -bonds break.

Key words: titanium dioxide, electronic structure, emision spectra $OK\alpha$ and $TiL\alpha$

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature (London). — 1972. — **238**. — P. 37–38.
2. Comini E., Faglia G., Sberveglieri G. Solid State Gas Sensing. — 2009. — P. 280. — Springer science. — Italy.
3. Yones F.H. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials // Sur. Sci. Rep. — **42**. — 2001. — P. 75–205.
4. Phororedox and photocatalytic processes on Fe(III)-porphyrin surface modified nanocrystalline TiO_2 / Molinari A., Amadelli R., Antolini L. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. — 2000. — **158**. — P. 521–531.
5. Surface Modification of TiO_2 Nanoparticles For Photochemical Reduction of Nitrobenzene / Makarova O.V., Raih T., Thurmaner M. et al. // Environ. Sci. Technol. — 2000. — **34**. — P. 4797–4803.
6. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications / Barbe C., Arendie F., Comte P. et al. // J. Am. Ceram. Soc. — 1997. — **80**. — P. 3157–3171.
7. Nanoporous TiO_2 photoanode sensitized with the flower pigment cyanidin / Tennakone K., Kumarasinghe A.R., Kumara G.R.A. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. — 1997. — **108**. — P. 193–195.
8. Kumarasinghe A.R., Flavell W.R. The effect of chemisorbed dyes on the I–V tunnel characteristics of nanocrystalline anatase TiO_2 observed in scanning tunnelling spectroscopy // J. Photochem. Photobiol. A. — 2002. — **148**. — P. 145–151.
9. Gopel W., Anderson J.A., Frankel D., Jahnig M., Philips K., Scaffer J. and Rocker G. Surface defects of $TiO_2(110)$: A combined XPS, XAES AND ELS study // Surf. Sci. — 1984. — **139**. — P. 333–346.
10. The electronic structure of $SrTiO_3$ from a direct-transition analysis of angle-resolved photoemission data / Brooks N.B., Law D.S.-L, Padmore T.S et al. // Solid State Commun. — 1986. — **57**. — P. 473–477.
11. Bertel E., Stockbauer R., Madey T.E. Electron emission and ion desorption spectroscopy of clean and oxidized $Ti(0001)$. // Surf. Sci. — 1984. — **141**. — P. 355–387.
12. Zhang Z., Jeng S-P., Henrich V.E. Cation-ligand hybridization for stoichiometric and reduced $TiO_2(110)$ surfaces determined by resonant photoemission // Phys. Rev. B. — 1991. — **43**. — P. 12004–120011.
13. Heise R., Courths R, Witzel S. Valence band densities-of-states of $TiO_2(110)$ from resonant photoemission and photoelectron diffraction // Solid State Commun. — 1992. — **84**. — P. 599–602.
14. Nerlov J., Ge Q., Moller P.J. Resonant photoemission from $TiO_2(110)$ surfaces: implications on surface bonding and hybridization // Surf. Sci. — 1996. — **348**. — P. 28–38.
15. Veal B.W., Paulikas A.P. Final-state screening and chemical shifts in photoelectron spectroscopy // Phys. Rev. B. — 1985. — **31**. — P. 5399–5416.
16. Tsumi K., Aita O., Ichikawa K. X-ray Ti K spectra and band structures of oxides of titanium // Phys. Rev. B. — 1977. — **15**. — P. 4638–4643.
17. Рентгеноспектральные исследования характеристики химической связи в стеклах системы SiO_2-TiO_2 и кристаллических титанатах / Ромащенко Ю.Н., Брытов И.А., Антоева Т.М. и др. // Физика и химия стекла. — 1981. — **7**, № 4. — С. 441–445.
18. Electron energy loss and X-ray absorption spectroscopy of rutile and anatase: a test of structural sensitivity / Brydson R., Sauer H., Engel W. et al. // J. Phys. Condens. Matter. — 1989. — **1**. — P.797–813.
19. Oxygen K near-edge fine structure: An electron-energy-loss investigation with comparisons to new theory for selected 3d Transition-metal oxides / Grunes L.A., Leapman R.D., Wilker C.N. et al. // Phys. Rev. B. — 1982. — **25**. — P. 7157–7173.
20. Knotek M.L, Feibelman P.J. Ion Desorption by Core-Hole Auger Decay // Phys. Rev. Lett. — 1978. — **40**. — P. 964–967.
21. Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals / A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Causa // Phys. Rev. B. — 1993. — **47**. — P. 11717–11724.
22. Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K /

- Burdett J.K., Hanghbanks T., Miller G.J. et al. // *J. Am. chem. Soc.* — 1987. — **109**. — P. 3639–3646.
23. *Mo S.-D., Ching W.Y.* Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite // *Phys. Rev. B.* — 1995. — **51**. — P. 13023–13032.
24. *Full-potential* self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule / E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman // *Phys. Rev. B.* — 1981. — **24**. — P. 864–875.
25. *Hedin L., Lundqvist B.I.* Explicit local exchange-correlation potentials // *J. Phys. C.* — 1971. — **4**. — P. 2064–2084.
26. *Thulin L., Guerra J.* Calculations of strain-modified anatase TiO₂ band structures // *Phys. Rev. B.* — 2008. — **77**. — P. 195112–195117.
27. *Mokhorst H.J., Pack J.D.* Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* — 1976. — **13**. — P. 5188–5192.
28. *Resonant* photoemission of anatase TiO₂ (101) and (001) single crystals / Thomas A.G., Flavell W.R., Kumarasinge A.R. et al. // *Phys. Rev. B.* — 2003. — **67**. — P. 35110–35117.
29. *Electrical* and optical properties of TiO₂ anatase thin films / Tang H., Prasad K., Sanjines R. et al. // *J. Appl. Phys.* — 1994. — **75**. — P. 2042–2047.
30. *Electronic* and optical properties of anatase TiO₂ / R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman // *Phys. Rev. B.* — 2000. — **61**. — P. 7459–7465.
31. *Сужение* ультрамягких рентгеновских спектров и изменение зонной энергии электронов вследствие диспергирования порошков рутилоподобного TiO₂ до наноразмеров / А.А. Фоя., Я.В. Зауличный, В.И. Зарко, В.Л. Бекенев // *Доповіди НАНУ.* — 2007. — **2**. — С. 76–81.
32. *Sugiyama K., Takeuchi Y.* The crystal structure of rutile as a function of temperature up to 1600 °C // *Zeitschrift fur Kristallographie.* — 1991. — **194**. — P. 305–313.
33. *Horn M., Schwerdtfeger C.F., Meagher E.P.* Refinement of the structure of anatase at several temperatures // *Zeitschrift fur Kristallographie.* — 1972. — **136**. — P. 273–281.