

## СПЕКТРИ ДИФУЗНОГО ВІДБИВАННЯ НАНОПОРОШКІВ $TiO_2$ ТА $V_2O_5$

Володимир ШЕВЧУК Дмитро ПОПОВИЧ<sup>1</sup>,  
Віктор БЕЛЮХ, Юрій ЙСАТЕНКО

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова 50, Львів 79005  
e-mail: shevchuk@electronics.wups.lviv.ua

<sup>1</sup> Інститут прикладних проблем механіки і математики  
імені Ярослава Підстригача НАН України,  
вул. Наукова 3б, Львів 79060

Редакція отримала статтю 18 жовтня 2010 р.

Спектри дифузного відбивання (ДВ) нанопорошків  $TiO_2$  (рудил),  $V_2O_5$ , та нанокомпозити  $TiO_2/Cr_2O_3$ ,  $TiO_2/MnO_2$ ,  $TiO_2/V_2O_5$  досліджені у спектральному діапазоні 400–750 нм при кімнатній температурі. 3d-іони контролювали методом електронного парамагнетного резонансу. Результати вимірювань ДВ проаналізовані в рамках теорії Кубелки–Мунка. У легованому  $TiO_2$  спостерігали “синій” зсув краю інтенсивного оптичного поглинання, появлу смуг додаткового поглинання у домішковій області та просвітлення у нанокомпозиті  $TiO_2/MnO_2$  в ділянці спектра 400–460 нм. Різними методами оцінено ширину забороненої зони нанопорошків  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  та композитів на їх основі.

### 1. ВСТУП

Сполуки на основі двоокису титану ( $TiO_2$ ), зокрема в наноструктурованому варіанті, завдяки своїм фізико-хімічним властивостям, широко застосовуються в сучасних галузях електронної техніки та новітніх технологій [1–3]. Нанотрубки на основі  $TiO_2$  можуть бути використані також як катализатор для знищення ракових клітин [4]. Цілеспрямоване формування необхідних для використання фізико-хімічних властивостей нанокристалічного  $TiO_2$ , зокрема модифікація його оптичних характеристик технологічним шляхом – одна з найактуальніших задач. На оптичні характеристики  $TiO_2$  впливають відхилення від стехіометрії та пов’язане з цим власнодефектне розворядкування, стан поверхні, яка у нанопорошку значна, адсорбційні процеси, введення в процесі синтезу як металів (перехідних групи заліза [5–7] та рідкісноземельних [8, 9]), так і неметалічних іонів [10] тощо. Однак фізичні процеси при утворенні нанокомпозиту та супровідне дефектоутворення у нанокристалічному  $TiO_2$ , незважаючи на існуючі

---

PACS numbers: 78.40.-q, 78.67.Bf, 81.07.Wx, 81.07.-b, 81.07.Bc, 81.15.Fg

дослідження [5–10] у поєднанні з технологією отримання, вивчені недостатньо. Дослідження нанорозмірних ефектів перебувають на стадії накопичення експериментальних даних.

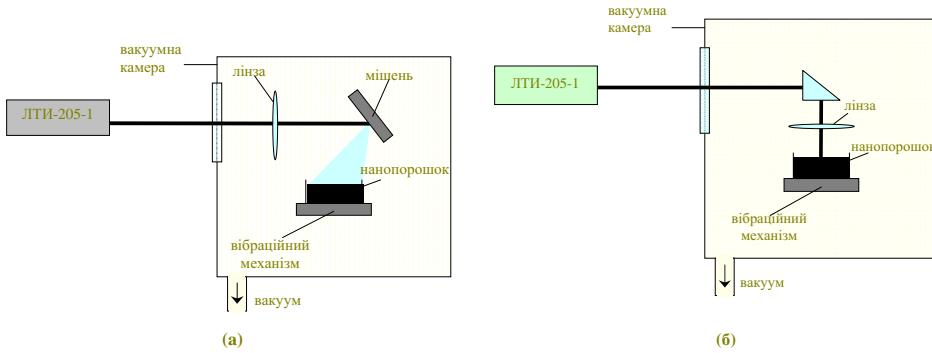


Рис. 1. Лазерне напилення легуючої домішки на нанопорошковий матеріал (а) та лазерний відпал нанопорошку (б).

Входження перехідних 3d-йонів як впливає на край оптичного поглинання, так і викликає певні особливості у домішковій ділянці оптичних спектрів композиту на основі nano-TiO<sub>2</sub>. Такі зміни важливі для цілеспрямованого формування властивостей нанопорошку двоокису титану відповідно до практичних потреб. В цій статті ми досліджуємо спектри дифузного відбивання (ДВ) нанокристалічного TiO<sub>2</sub>, номінально чистого та з домішками 3d-металів Cr, Mn, або V, а також нанокристалічного V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. У працях [11, 12] подано попередні результати досліджень спектрів ДВ нанопорошків оксидів TiO<sub>2</sub> і V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження проводили при кімнатній температурі на повітрі. Спектри ДВ отримані за двопроменевою методикою з використанням інтегруючої 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  $R(\lambda)$  у моделі Кубелки–Мунка [13, 14] трансформували у функцію:

$$\begin{aligned} F(R) &= \frac{(1 - R)^2}{2R} \\ &= \frac{k}{s}, \end{aligned} \quad (1)$$

де  $k$  і  $s$  – коефіцієнти поглинання та розсіяння світла дисперсної системи, відповідно, які вважаємо однаковими для прямого та зворотного потоків світла. Як випливає з формули, форма кривої спектральної

залежності функції  $F(R)$  у припущені оптично товстого шару і слабкої залежності  $s(\lambda)$  близька до спектра оптичного поглинання зразка.

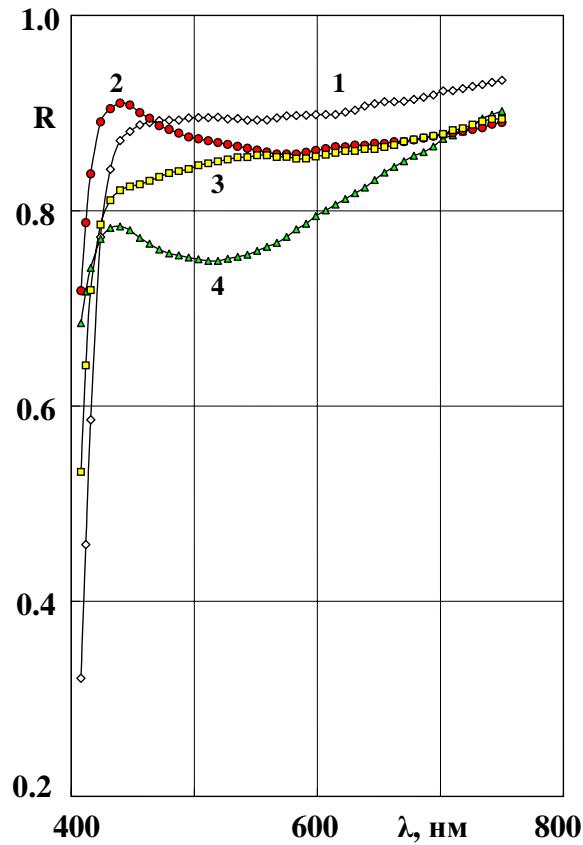


Рис. 2. Спектри ДВ нанопорошків  $\text{TiO}_2$  та нанокомпозитів на його основі при 295 К. 1 –  $\text{TiO}_2$ ; 2 –  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ ; 3 –  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 4 –  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ .

Ширину забороненої зони  $E_g$  для досліджених зразків, як і у [15, 16], визначали двома способами: за спектрами ДВ і за спектральною залежністю функції  $F(R)$ . Беручи до уваги застереження авторів [15, 16], можемо стверджувати, що в першому випадку отримуємо оцінку верхньої межі значення  $E_g$ , а в другому – нижньої.

Зразки для досліджень отримані золь-гель методом. Модифікуючи домішки вводили двоетапним імпульсним лазерним опроміненням легуючої домішки та відпалу мішені матеріалу [17]. Застосована методика дає змогу виготовляти композитний порошок із середньогоеметричним діаметром зерна 5–10 нм і питомою поверхнею 80–190 м<sup>2</sup>/г.

Схеми лазерного напилення легуючої домішки та відпалу нанопорошкового матеріалу подані на рис. 1. Процес імпульсного випаровування матеріалу мішені здійснювався з використанням лазера ЛТЙ-205 (YAG:Nd, довжина хвилі випромінювання – 1.06 мкм, тривалість імпульсу – 10 нс, густина енергії –  $10^6 \div 5 \cdot 10^7$  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. 1а), яка містилася у вакуумі (залишковий тиск газів –  $10^{-5}$  тор) і, як наслідок, ми отримували хімічно чисті матеріали. Для рівномірного нанесення плівки на поверхню порошку кювету з оброблюваною речовиною розміщували на вібраційному пристрої, змонтованому на базі звукового динаміка з живленням від низькочастотного генератора 10–40 Гц. Для рівномірної іmplантациї легуючої домішки у нанокристали проводився їх лазерний відпал (рис. 1, б). Час лазерної обробки становив 5 хв., частота слідування імпульсів при цьому – 56 Гц, густина енергії – 0.2 Дж/см<sup>2</sup>.

Досліджено нанопорошки  $\text{TiO}_2$  (переважна фаза – рутил), нанокомпозити  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  та  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Присутність d-іонів у нанокомпозитах контролювали методом електронного парамагнетного резонансу (ЕПР), радіоспектрометр Х-діапазону типу РЕ-1306. Вміст модифікуючого складника у  $\text{TiO}_2$  становив 1–3 ваг. %. Нанокомпозит  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  досліджено також із вмістом 10 ваг. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Площа питомої поверхні досліджених зразків становила близько  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ . У випадку нанопорошку  $\text{V}_2\text{O}_5$  зерна були різного розміру. Для виявлення розмірного ефекту на спектри ДВ  $\text{V}_2\text{O}_5$  вимірювання проведені на порошках з розмірами зерен  $\langle d \rangle = 80 \div 100 \text{ nm}$  та на суміші з широким набором розмірів об'єктів ДВ. Фракції нанопорошків з визначеним розміром зерна отримували седиментаційним методом [18] осадженням порошку в дистильованій воді, що ґрунтується на законі Стокса. Після осадження порошку протягом дослідного часу брали проби з наступним висушуванням.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При кімнатній температурі в нанокомпозитах  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  зафіксовані сигнали ЕПР, які за попереднім аналізом можуть бути зіставлені з центрами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  відповідно. У чистому  $\text{V}_2\text{O}_5$  також спостерігали сигнал ЕПР, форма якого близька до такого у нанокомпозиті  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ .

Спектри ДВ досліджених нанопорошків  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  показані на рис. 2. Відбивна здатність у домішковій ділянці спектра чистого  $\text{TiO}_2$ , як бачимо, найбільша порівняно з іншими зразками. Введення d-іонів (Cr, Mn, V) зумовлює зміни в спектрі ДВ нанокомпозиту щодо чистого  $\text{TiO}_2$ . При цьому в домішковій ділянці 440–700 нм формуються широкі неелементарні смуги відбивання/поглинання (рис. 3, 4). Із огляду на це особливо ілюстративний нанокомпозит  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ . Зростання процентного вмісту ванадію у ньому зумовлює зменшення відбивної здатності, розмивання краю поглинання вихідної сполуки та перехід до спектра

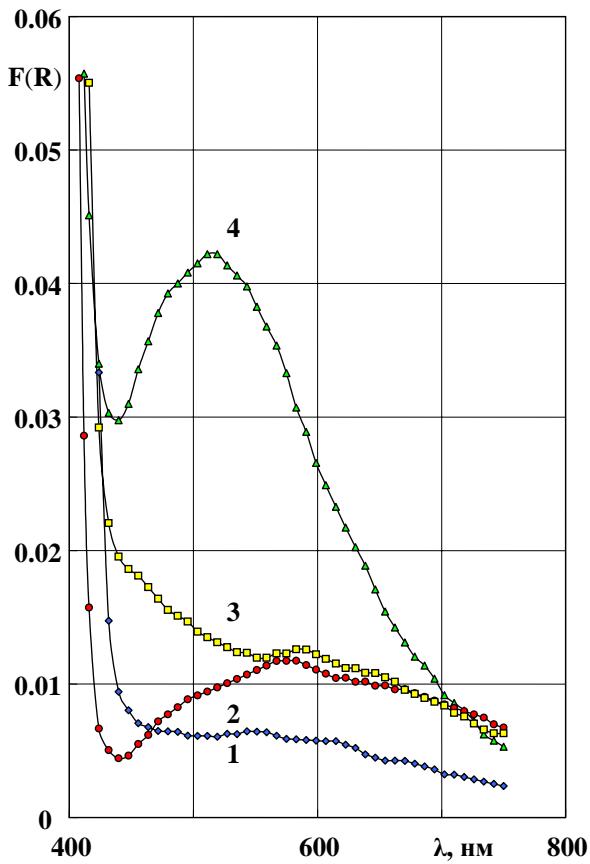


Рис. 3. Спектральні залежності функції Кубелки–Мунка для нанопорошків  $\text{TiO}_2$  (1);  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  (2);  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (3);  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  (4).

стовідсоткового п'ятиокису ванадію, який має меншу ширину забороненої зони порівняно з двоокисом титану (рис. 4). У табл. 1 наведено експериментальні дані 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 зсув кривої  $R(\lambda)$  в короткохвильову область – ефект Бурштейна–Мосса. У цьому випадку слід припустити збільшення концентрації носіїв заряду, заповнення енергетичних рівнів біля дна зони провідності та досить великий час локалізації [20]. У наноматеріалах свій внесок у зсув краю може також зробити значний поверхневий заряд. При великих концентраціях домішки внаслідок появи квазінеперервного набору локальних рівнів біля краю величина  $E_g$  зменшується.

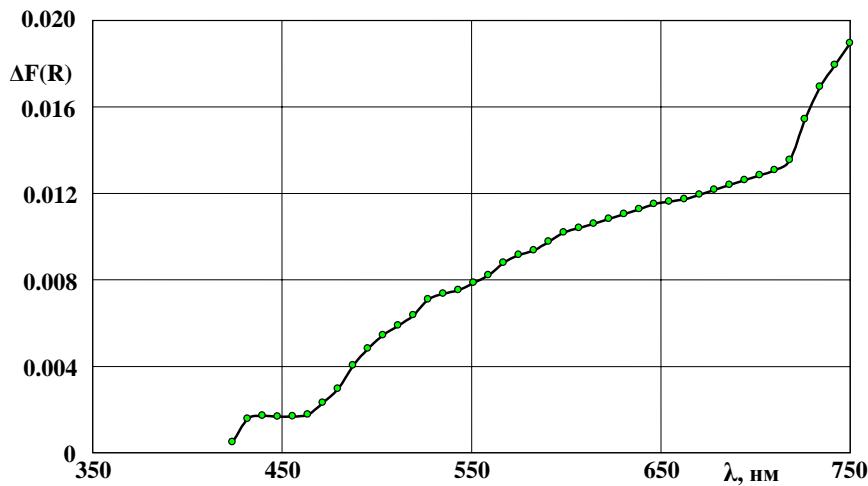


Рис. 4. Додаткове поглинання зразка  $\text{TiO}_2$  після лазерної обробки. Крива отримана за різницею функції Кубелки–Мунка для опроміненого і вихідного нанопорошку.

Таблиця 1. Значення ширини забороненої зони  $E_g$  нанопорошків  $\text{TiO}_2$  та нанокомпозитів на їго основі при 295 К, отримані за спектрами ДВ ( $E_{g1}$ ), за спектральною залежністю  $F(R)$  ( $E_{g2}$ ) та подані за публікаціями різних авторів ( $E_{g3}$ )

№ п/п	Зразок	$E_{g1}$ , eV	$E_{g2}$ , eV	$E_{g3}$ , eV
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	–

ся. Тобто зміни  $E_g$  визначатимуться компромісом вказаних чинників. Ефект короткохвильового зсуву краю інтенсивного поглинання добре спостерігається у нанокомпозиті  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  і для зазначеної концентрації домішки становить (за даними табл. 1) близько 0.1 еВ. У прикрайовій ділянці спектру 400-450 нм спостерігаємо збільшення значень  $R(\lambda)$  для нанопорошку  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  порівняно з  $\text{TiO}_2$  (рис. 1). На спектрі поглинання (рис. 3) це відповідає просвітленню зразка у вказаній спектральній ділянці.

Як показали дослідження, введення 3 ваг. % інших d-металів (Cr, V) спричиняє додаткове поглинання, а зсув краю при цьому незначний. Подібні закономірності у спектрах ДВ описані в [5-7] при досліджен-

нях  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  відповідно, для нанопорошків, отриманих відмінними від застосованого нами способами.

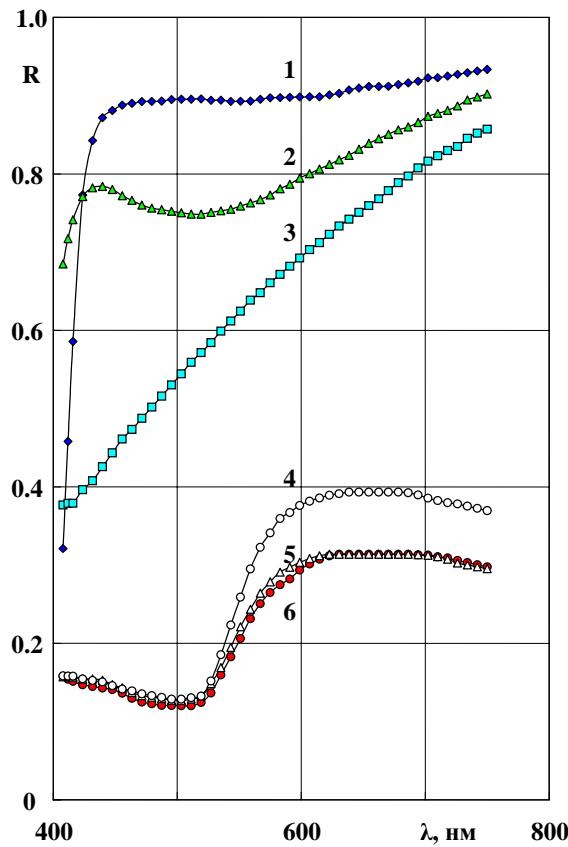


Рис. 5. Спектри ДВ нанопорошків  $\text{TiO}_2/x\text{V}_2\text{O}_5$  при 295 К. 1 –  $x=0$ ; 2 –  $x=3$  ваг.%; 3 –  $x=10$  ваг.%. Криві 4–6 відповідають  $\text{V}_2\text{O}_5$  з різним розміром зерна: 5 –  $\langle d \rangle = 100$  нм; 6 – 80 нм; 4 – суміш фракцій з різними значеннями  $\langle d \rangle$ .

Зміни положення краю зона-зонних переходів, як це показано в [21] для високодисперсного  $\text{TiO}_2$ , можуть зумовлюватися також розмірним ефектом за рахунок значної питомої поверхні нанопорошку та механічними напруженнями, властивими нанодисперсним системам. У експериментах питома поверхня для зразків була однакова, тому внесок розмірного ефекту у зсув краю припускаємо близьким для кожного зразка. Іонні радіуси титану та досліджених d-іонів (важливо при заміщенні у гратці) 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, полягають в особливостях зов-

Таблиця 2. Максимуми поглинання у спектрах  $F(R)$  нанопорошків  $TiO_2$  чистого та з додаванням 3 ваг. % легуючих компонент 3d-металів (відповідно до рис. 2).

№ п/п	Зразок	Смуга додатк. погл., нм	Локальні смуги, нм
1	$TiO_2$	-	551, 615, 670, 718
2	$*TiO_2$	$\lambda > 430$	440, 575
3	$TiO_2/MnO_2$	(400-460)**	-
		460-750	520, 590, 650
4	$TiO_2/Cr_2O_3$	440-750	456, 585, 646
5	$TiO_2/V_2O_5$	440-750	485, 515, 567, 630

Примітка: \* – зразок після лазерної обробки;

\*\* – ділянка просвітлення

нішніх електронних оболонок катіонів, їхньому валентному стані, активності зовнішніх електронів, а також можливій наявності у певному співвідношенні 3d-іонів різної валентності у нанопорошках, що підтверджують також попередні результати досліджень ЕПР. Водночас ширина забороненої зони у нанокомпозитах чутлива до енергетики електронно-діркових переходів та розмірів зерен у кожному складнику зокрема (див., наприклад, [23]), що своєю чергою дає змогу формувати системи з прогнозованою енергетикою електронно-діркових переходів.

Для нанокомпозиту  $TiO_2/V_2O_5$  при докладному розгляді широкії смуги додаткового поглинання 435–700 нм (рис. 3) можна виділити елементарні локальні максимуми, спектральне положення яких занесено в табл. 2. Смуга додаткового поглинання 440–750 нм для нанопорошку  $TiO_2/MnO_2$  містить три розмиті локальні максимуми.

У випадку  $TiO_2/Cr_2O_3$  при вказаному значенні вмісту легуючої домішки спостерігаємо майже безструктурне нарощання поглинання у прикраєвій ділянці спектра з формуванням неінтенсивних смуг у домішковій області. З'ясування природи локальних смуг у домішковій області спектрів ДВ легованого  $TiO_2$  потребує додаткових досліджень.

Для виявлення ефектів впливу імпульсного лазерного випромінювання, застосованого в процесі легування нанопорошку, вимірювали наведений лазерною обробкою (5 хв.) спектр додаткового поглинання зразка неактивованого  $TiO_2$  (рис. 4). Спостерігали широку неелементарну слабоструктуровану смугу ( $\lambda > 430$  нм) з тенденцією зростання поглинання і поширення у червоній ділянці спектру. Значення деяких локальних максимумів занесені у табл. 2. Незначні величини коефіцієнта  $\Delta F(R)$  свідчать про незначний вплив такої обробки на вигляд спектра ДВ. Однак при підвищенні тривалості опромінення цей вплив може бути суттєвим. Водночас навіть нетривала обробка дає змогу 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 розмит-

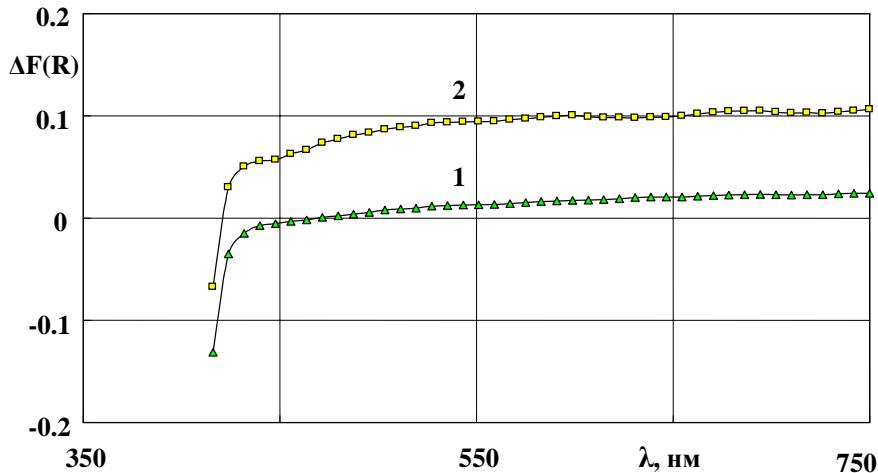


Рис. 6. Додаткове поглинання зразків  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  з вмістом 1 ваг. % Mn (крива 1) та 2 ваг. % (крива 2).

тя смуг мінімуму та максимуму відбивання, аномальне затягування різкого зменшення значень  $R(\lambda)$  у прикрайовій ділянці спектра та перехід кривої ДВ у спектр для чистого  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Цілком закономірно, що точка ( $\lambda \sim 520$  нм) початку різкого наростиання значень  $R(\lambda)$  (рис. 5, криві 4–6) відповідає мінімуму на кривій  $R(\lambda)$ , що відповідає  $\text{TiO}_2/(3\% \text{ V}_2\text{O}_5)$ .

Як показали експерименти, спектри ДВ (рис. 5, криві 4–6) залежать від розміру зерна. Для виділених фракцій при  $\lambda > 550$  нм спостерігаємо зміну значень  $R(\lambda)$  нанопорошку  $\text{V}_2\text{O}_5$  порівняно з сумішшю фракцій, при  $\lambda < 550$  нм функція  $R(\lambda)$  змінюється мало. Відмінність  $\langle d \rangle$  для досліджених фракцій порошку  $\text{V}_2\text{O}_5$  не позначається на кривій  $R(\lambda)$  у ділянці 620–710 нм. У всіх випадках  $\text{V}_2\text{O}_5$  спостерігаємо у цій ділянці спектру сталі значення  $R(\lambda)$ .

Збільшення вмісту Mn (нанокомпозит  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ ) зумовлює зростання наведеного поглинання (рис. 6) у домішковій ділянці. Загальні закономірності спектральної залежності функції Кубелки–Мунка (криві 1, 2 на рис. 6) при цьому такі ж, як і у випадку, показаному на рис. 3.

Рис. 7 ілюструє спосіб визначення значень  $E_g$  (табл. 3) нанопорошків  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Як бачимо, спектральна залежність функції  $F(R)$  у нашівлогарифмічних координатах в області зона-зонних переходів має прямолінійну ділянку. Це узгоджується із загальним висновком [24], що при даній температурі динаміка оптичних електронних збуджень підлягає експоненціальному співвідношенню (правилу Урбаха):

$$k = k_0 \exp[-\sigma(h\omega - h\omega_0)/k_B T], \quad (2)$$

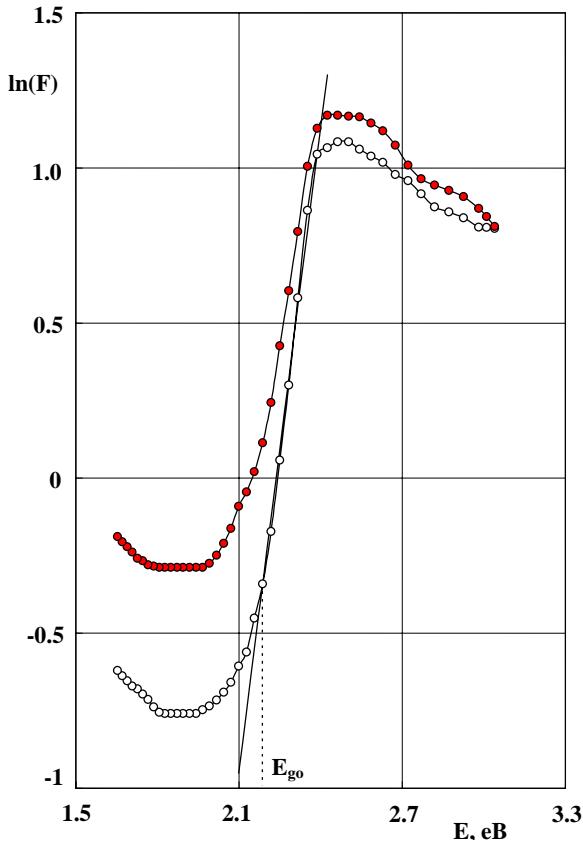


Рис. 7. Функція Кубелки–Мунка для нанопорошків  $V_2O_5$  у напівлогарифмічних координатах. Крива 1 (світлі кружечки) відповідає  $V_2O_5$  з широким набором значень  $\langle d \rangle$ , крива 2 (темні кружечки) –  $\langle d \rangle = 100$  нм. Показано спосіб визначення ширини забороненої зони ( $E_{g0}$ ) за проекцією точки початку експоненційної ділянки на вісь енергій.

де  $h\omega = E$  – енергія фотонів;  $k_0, h\omega_0$  – сталі;  $k_B$  – стала Болтьмана;  $\sigma$  – параметр, загалом залежний від температури та енергії фононів, які беруть участь у формуванні краю поглинання. Отримані за методикою [25] та за експоненційною ділянкою (табл. 3) значення  $E_g$  можемо, як і для  $TiO_2$ , вважати оцінками знизу та зверху відповідно.

#### 4. ВИСНОВКИ

Проведені дослідження свідчать, що введення за допомогою запропонованої імпульсної лазерної методики 3d-іонів у нанопорошок  $TiO_2$

Таблиця 3. Числова оцінка ширини забороненої зони E<sub>g</sub> нанопорошків V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 295 К.

Nп/п	$\langle d \rangle$ , нм	E <sub>g1</sub> , eV	E <sub>g0</sub> , eV	E <sub>g3</sub> , eV
1	Суміш фракцій	2.10	2.19	-
2	100	2.08	2.20	-
3	80	2.10	2.19	-
4	Літ. дані	-	-	2.05 [7]; 2.2 [26]; ~2.3(exp.) та $\geq 3.0$ (calc.) [27] – монокристал

Примітка: значення E<sub>g1</sub> – за спектром R(λ), E<sub>g0</sub> – за початком прямолінійної ділянки залежності lnF=f(E), E<sub>g3</sub> – літературні дані

суттєво впливає на його оптичні характеристики, зокрема, на спектри ДВ. Відбивну здатність та ширину забороненої зони отриманого нанокомпозиту при такому легуванні, як показують експериментальні дані, можна змінювати, спостерігаючи при цьому довгохвильовий (у великих кількостях V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) та короткохвильовий ( $\leq 1\text{-}3$  ваг. % MnO<sub>2</sub>) зсуви інтенсивного поглинання оптичного випромінювання. Оцінка значень ширини забороненої зони нанопорошків дає дещо відмінні результати залежно від способу обробки даних, вихідної моделі електронних переходів, які формують край, тощо. Тому, з огляду також на чутливість E<sub>g</sub> до технології зразків, навіть для одного його самого хімічного складу нанопорошку дані різних авторів не збігатимуться.

## ЛІТЕРАТУРА

- [1] Contos A.G., Katsanaki A., Maggos T. et al. Chem. Phys. Letters. 2010. **490**. 58.
- [2] Исмагилов З.Р., Цикоза Л.Т., Шикина Н.В. и др. Успехи химии. 2009. **78**. 942.
- [3] Барилляк А.Я., Бесага Х.С., Бобицький Я.В. и др. Фіз. і хім. тверд. тіла. 2009. **10**. 515.
- [4] Kalbacova M., Macak J.M., Schmidt-Stein F. et al. Phys. stat. sol. (RRL). 2008. **2**. 194.
- [5] Trenczek-Zajac A., Radecka M., Jasinski M. et al. J. Power Sources. 2009. **194**. 104.
- [6] Shunjun Li, Zichuan Ma, Jic Zhang, Jinge Liu. Catal. Comm. 2008. **9**. 1482.
- [7] Jianhua Liu, Rong Jang, Songmei Li, J. Rare Earths. 2007. **25**. 173.
- [8] Pavauprec S., Suzuki Y., Pivsa-Art S., Yoshikawa S. J. Sol. State Chem. 2005. **128**. 128.

- [9] *Fan Cai-mei, Tang Qi, Wang Yun-tiang et al.* Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2007. **17**. 716.
- [10] *Hussain S.T., Khan K., Hussain R.* J. Natural Gas Chem. 2009. **18**. 1.
- [11] *Shevchuk V.N., Belyukh V.M., Popovych D.I., Usatenko Yu.N.* Book of abstr. Intern. Conf. on Crystals Materials ICCM-2010 (Kharkov, Ukraine, 2010), p. 210e.
- [12] *Шевчук В.Н., Белоух В.М., Попович Д.І., Усатенко Ю.М.* ФХТТ. 2011. **12**. 51.
- [13] *Кортюм Г., Браун Б., Герцог Г.* УФН. 1965. **85**. 365.
- [14] *Иванов В.М., Ерикова И.И.* Вестн. Моск. Ун-та. сер. 2. Химия. 1999. **40**. 22.
- [15] *Михайлов М.М.* Неорганич. материалы. 2004. **40**, 1203.
- [16] *Михайлов М.М., Веревкин А.С.* Изв. вузов. Физика. 2004. **47**. 22.
- [17] *Котлярчук Б.К., Миронюк І.Ф., Попович Д.І., Середницький А.С.* ФХТТ. 2006. **7**. 490.
- [18] *Михайлов М.М., Власов В.А.* Изв. вузов. Физика. 1998. **41**. 52.
- [19] *Михайлов М.М.* Журн. прикл. спектроскопии. 2006. **73**. 73.
- [20] *Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977.
- [21] *Attenuation grade TiO<sub>2</sub> dispersion.* www.koboproducts.com.
- [22] *Третьяков Ю.Д., Лепис Х.* Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985.
- [23] *Крюков А.И., Кучмий С.Я., Походенко В.Д.* Теорет. и эксперим. Химия. 2000. **36**. 69.
- [24] *Курик М.В.* Укр. фіз. журн. 1994. **39**. 1058.
- [25] *Біленький Б.Ф., Волошук Р.Я., Данилюк Ю.В.* Оптика напівпровідників: Методи дослідження. Ч. 2. Львів: Ред.-вид. відділ Львів. ун-ту, 1998.
- [26] *Виноградов О.П., Сидоров А.И., Климов В.А. и др.* Физ. тверд. тела. 2008. **50**. 1177.
- [27] *Fiermans L., Clauws P., Lambrecht W. et al.* Phys. stat. sol. (a). 1980. **59**. 485.

**DIFFUSE REFLECTANCE SPECTRA  
OF  $\text{TiO}_2$  AND  $\text{V}_2\text{O}_5$  NANOPOWDERS**

*Volodymyr SHEVCHUK, Dmytro POPOVYCH<sup>1</sup>, Victor BELYUKH,  
Yurij USATENKO*

Lviv Ivan Franko National University,  
50 Dragomanov Str., Lviv 79005, Ukraine  
e-mail: shevchuk@electronics.wups.lviv.ua

<sup>1</sup> Yaroslav Pidstryhach Institute of Applied Problems of Mechanics and  
Mathematics NASU  
3b Naukova Str., Lviv 79060, Ukraine

Diffuse reflectance spectra of nanopowders  $\text{TiO}_2$  (dominant phase is rutile),  $\text{V}_2\text{O}_5$ , and nanocomposites  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  in spectral region 400-750 nm at room temperature were investigated. The 3d-ions were controlled by electron paramagnetic resonance method. The experimental data were analyzed within the framework of Kubelka-Munk theory. In doped  $\text{TiO}_2$ , the shift of intensive optical absorption edge, the appearance of addition absorption bands in extrinsic region, and fading in spectral area 400-460 nm for nanocomposite  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  were registered. The band gap of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , and nanocomposites based on these powders were evaluated by difference methods.