

АТОМНАЯ СТРУКТУРА НАНОТРУБЧАТОГО АНОДНОГО ОКСИДА ТИТАНА

© 2012 О. И. Савченко¹, Н. М. Яковлева¹, А. Н. Яковлев², А. Н. Кокатев¹, Х. Петтерссон³

¹ Карельская государственная педагогическая академия, ул. Пушкинская, 17, 185680 Петрозаводск, Россия

² Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, 185640 Петрозаводск, Россия

³ Университет г. Хальмстад, Швеция

Поступила в редакцию 30.11.2011 г.

Аннотация. Изучены нанотрубчатые рентгеноаморфные пленки TiO_2 , полученные электрохимическим окислением (анодированием) титана в электролите на основе этиленгликоля с добавкой фтористого аммония. Впервые рассчитаны структурные характеристики для 6 координационных сфер. Установлена аналогия ближнего порядка в нанотрубчатых пленках TiO_2 расположению атомов Ti и O в тетрагональной структуре анатаза.

Ключевые слова: нанотрубчатый анодный оксид титана, ближний порядок, рентгеноаморфный.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования самоорганизованных нанопористых и нанотрубчатых оксидных пленок, формируемых при особых условиях электрохимического окисления (анодирования) на поверхности ряда металлов и полупроводников, крайне актуальны, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В частности, внимание к нанотрубчатым анодным оксидам титана (НТАОТ) обусловлено их возможным применением в газовых сенсорах, катализаторах, солнечных элементах, биосовместимых материалах [1—5].

Впервые возможность формирования самоорганизованных нанопористых оксидных пленок при анодировании титана была продемонстрирована в 1999 году [6]. Позднее было установлено [7, 8], что анодная оксидная пленка, образующаяся при этом на поверхности металла, состоит из совокупности нанотрубок, перпендикулярных металлической подложке. Использование безводных фторсодержащих электролитов, например, глицерина или этиленгликоля с добавками NH_4F , позволило получить нанотрубчатые анодные оксидные покрытия на титане толщиной до нескольких сотен нм [2, 9]. Согласно [1—3, 7, 8], нанотрубчатые анодные оксиды титана (НТАОТ) в исходном состоянии являются рентгеноаморфными, а при термической обработке кристаллизуются с образованием анатаза и/или рутила.

В литературе приводятся данные об электроно- и рентгенографических исследованиях ближнего порядка (БП) в аморфных TiO_2 , полученных дру-

гими методами [10, 11]. Так, в работе [10] исследован диоксид титана, синтезированный гидролизом этоксида титана и состоящий из наночастиц TiO_2 размером 2—3 нм. Авторами определены характеристики взаимного расположения ближайших соседей титан-кислород Ti-O_i : первое координационное число (КЧ) $N_{\text{Ti-O}_i} = 5.3$ и радиус 1-ой координационной сферы (КС) $r_{\text{Ti-O}_i} = 0.194$ нм. Уменьшение значения 1-го КЧ по сравнению с таковым для кристаллической модификации диоксида титана, анатаза, авторы связывают с влиянием поверхностного слоя и предлагают модель строения наночастиц TiO_2 в виде анатазоподобного кристаллического «ядра», окруженного аморфной «оболочкой».

В работе [11] при электронографическом изучении аморфных пленок TiO_2 толщиной 20—50 нм, сформированных путем газофазного пиролиза и ионно-плазменного распыления, было показано, что дальность корреляции в расположении атомов для всех исследованных объектов не превышает 0.7—0.8 нм. Установлено, что для пиролитических пленок величина 1-го КЧ ($N_{\text{Ti-O}_i}$), изменяется от 5.4 до 5.8 в зависимости от температуры процесса и содержания кислорода в газовой фазе. В случае применения ионно-плазменного распыления для формирования пленок отмечался еще больший разброс значения 1-го КЧ: $N_{\text{Ti-O}_i} = 4.6—6.0$, в зависимости от концентрации кислорода в аргоново-кислородной плазме. По мнению авторов, этот факт свидетельствует о неоднородной структуре таких пленок, в которой наряду с октаэдрически коорди-

нированными относительно кислорода атомами титана присутствуют пяти- и четырехкоординированные. Таким образом, имеющиеся сведения об атомной структуре аморфных TiO_2 ограничены оценкой дальности корреляции в расположении атомов и значениями параметров 1-ой КС. Данные об особенностях БП в расположении атомов в аморфных нанотрубчатых пленках TiO_2 , сформированных анодированием титана, в литературе отсутствуют. Целью данной работы являлось рентгенографическое изучение атомной структуры анодных оксидных пленок, сформированных на титане во фторсодержащем электролите на основе этиленгликоля.

МЕТОДИКА

Объектами исследования являлись отделенные от подложки НТАОТ, полученные анодированием титана (BT1-00) в электролите $C_2H_4(OH)_2 + 0.25\% NH_4F$. Предварительно полированные образцы титана химически очищались в 3 % NaOH и промывались в дистиллированной воде. Анодирование проводилось в трехэлектродной ячейке с платиновым противэлектродом при комнатной температуре и напряжении $U_a = 60$ В в течение 29 часов. После анодирования образцы промывались в этиловом спирте и дистиллированной воде. В процессе роста автоматически регистрировались зависимости плотности тока от времени анодирования.

Изучение строения поверхности, поперечного сечения НТАОТ и оценка толщины оксидной пленки проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6480LV (JEOL, Япония). Электронно-микроскопические изображения обрабатывались с помощью программно реализованных процедур структурно-морфологического анализа неоднородностей [12].

Атомная структура исследовалась методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенографирование проводилось на автоматических дифрактометрах ДРОН-4.07 и ARL X'TRA с использованием CuK_α излучения. В результате эксперимента регистрировалось распределение интенсивности рассеяния образцом $I(2\theta)$ в диапазоне углов $2\theta = 10\text{—}100^\circ$ с шагом 0.5° . Время накопления импульсов на точку при пошаговой регистрации составляло 40 сек (ДРОН-4.07) и 2 сек (ARL X'TRA). Многократное рентгенографирование образцов, строгие требования к точности юстировки исследуемого объекта позволили производить измерения интенсивности рассеяния с погрешностью, не превышающей 2—4%. Обработка резуль-

татов рентгенографирования осуществлялась с помощью пакета прикладных программ ANALIZ. Особенности методики эксперимента и обработки рентгенографических данных при исследовании тонкопленочных аморфных объектов аналогичны ранее описанным в работах [13—17]. Кратко изложим основные этапы реализации этой методики. На первом этапе осуществляется переход к зависимости $I(s)$, где $s = \frac{4 \cdot \pi \cdot \sin \theta}{\lambda}$ — дифракционный вектор, и введение стандартных поправок на рассеяние воздухом, поляризацию и поглощение. Интенсивность рассеяния оксидной пленкой $I_o(s)$ с учетом поправок на рассеяние воздухом $I_a(s)$, поляризацию P и поглощение A при использовании геометрии на отражение ($\theta - 2\theta$) и монохроматизации первичного пучка имеет вид

$$I_o(s) = [I_m(s) - I_a(s)] \cdot P^{-1} \cdot A^{-1}, \quad (1)$$

где I_m — измеренная интенсивность рассеяния оксидной пленкой,

$$I_a = \left(\frac{I_{air}}{2} \right) \cdot \left[1 + \exp\left(-\frac{2\mu_m \cdot \rho \cdot \delta}{\sin \theta}\right) \right], \quad (2)$$

$$A = \left(\frac{1}{2\mu_m \cdot \rho} \right) \cdot \left[1 - \exp(-2\mu_m \cdot \rho \cdot \delta / \sin \theta) \right], \quad (3)$$

$$P = (1 + \cos^2 2\theta_M \cdot \cos^2 2\theta) / (1 + \cos^2 2\theta_M), \quad (4)$$

где μ_m — массовый коэффициент поглощения, ρ — плотность оксидной пленки, $\theta_M = 13.33^\circ$ — брэгговский угол монохроматора, δ — толщина оксидной пленки. В данной работе значение плотности оксидной пленки выбиралось равным $\rho = 3.9$ г/см³ [18]. Далее интенсивность рассеяния оксидной пленкой приводится к абсолютным электронным единицам по методу Уоррена [19] с последующим исключением комптоновского рассеяния.

Характеристики ближнего порядка (радиусы координационных сфер r_{ij} , координационные числа N_{ij} и величины σ_{ij} , определяющие размытия координационных сфер в аморфном материале) рассчитывались методом парных функций Финбака — Уоррена [16, 17] для первых шести КС. Метод предполагает построение распределения функций парного взаимодействия атомов, являющегося аналогом радиального распределения электронной плотности материала, из приведенных к электронным единицам экспериментальных интенсивностей рассеяния с последующим расчетом характеристик ближнего порядка методом наименьших квадратов (МНК). Кривая распределения парных функций определяется соотношением

$$\sum_i \sum_j \frac{N_{ij}}{r_{ij}} \cdot P'_{ij}(r) = 2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j + \int_0^{s_m} i(s) \cdot \exp(-\alpha^2 s^2) \sin sr \cdot ds \quad (5)$$

где суммирование (по j) ведется по составу ячейки, которая для TiO_2 включает один атом металла и 2 атома кислорода (правую часть (5) вычисляют по экспериментальным данным и обозначают $D(r)$). Здесь: ρ_e — средняя электронная плотность; Z_j — порядковый номер элементов, входящих в состав ячейки; $i(s) = \left(I_N - \sum_j f_j^2(s) \right) \cdot g^{-2}(s)$; I_N — интен-

сивность рассеяния оксидной пленкой в электронных единицах; f_j — функция атомного рассеяния атомов j -го сорта; $g^{-2}(s)$ — обостряющий множитель; $\exp(-\alpha^2 s^2)$ — фактор затухания, $P'_{ij}(r)$ — эффективная функция парного взаимодействия атомов (или эффективная парная функция) i -го и j -го атомов, s_m — наибольшее значение дифракционного вектора s , до которого возможно проводить измерения. В данной работе значение $s_m = 62 \text{ nm}^{-1}$, факторы атомного и комптоновского рассеяния были взяты из [20, 21].

Парные функции находили фурье-преобразованием теоретической функции, соответствующей интерференции между атомами определенного типа (**Ti–O**, **Ti–Ti**, **O–O**) и постоянному межатомному расстоянию r_{ij}

$$P_{ij}(r) = \int_0^{s_m} \frac{f_i f_j}{g^2(s)} \cdot \exp(-\alpha^2 s^2) \cdot \sin sr_{ij} \cdot \sin sr \cdot ds \quad (6)$$

Поскольку в реальном материале всегда имеется некоторый разброс межатомных расстояний, вводили функцию распределения расстояний $G(r'_{ij})$ в виде функции Гаусса:

$$G(r'_{ij}) = A' \cdot \exp\left[-(r'_{ij} - r_{ij})^2 / \sigma_{ij}^2\right], \quad (7)$$

где A' — нормирующий множитель, а σ_{ij} — величина, характеризующая размытие координационной сферы. Эффективная парная функция $P'_{ij}(r)$ есть свертка (6) и (7). Левая часть (5) представляет собой линейную комбинацию N_{ij} с коэффициентами r_{ij} и $P_{ij}(r)$. Рассматривая (5) в интервале от 0 до некоторого r_{\max} , получаем систему линейных уравнений относительно N_{ij} , т.к. остальные параметры известны. Данная система решается методом наименьших квадратов (МНК). В первом приближении значения r_{ij} и σ_{ij} определялись по положениям и ширине максимумов $D(r)$ и использовались для

расчета МНК. Дальнейшее уточнение r_{ij} и σ_{ij} проводилось путем сравнения экспериментальной кривой $D(r)$ и кривой $D_{\text{МНК}}(r)$, синтезированной из полученных МНК значений N_{ij} и каждого набора r_{ij} и σ_{ij} в соответствии с

$$D_{\text{МНК}}(r) = \sum_i \sum_j \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P'_{ij}(r). \quad (8)$$

С помощью вариаций значений r_{ij} и σ_{ij} добивались совпадения кривых $D(r)$ и $D_{\text{МНК}}(r)$ в пределах $\Delta D(r) \sim 3\text{—}5\%$ в каждой точке кривой $D(r)$. Таким образом, при расчете величин N_{ij} , r_{ij} и σ_{ij} , характеризующих ближний порядок в исследуемом аморфном материале, использовался МНК для нахождения N_{ij} , наряду с методом последовательных приближений для определения r_{ij} и σ_{ij} . Исползованный метод расчета практически исключает влияние обрыва экспериментальной кривой интенсивности, поскольку интегрирование по s проводят в одном и том же интервале в обеих частях уравнения (5). Это позволяет корректно определить КЧ и радиусы КС, используя распределение интенсивности рассеяния исследуемым объектом в ограниченном интервале значений s . Кроме того, представление функции радиального распределения электронной плотности в виде суммы функций парного взаимодействия атомов, описывающих распределение электронной плотности пар атомов (**Ti–O**, **Ti–Ti**, **O–O**), находящихся на различных межатомных расстояниях, позволяет определить число соседей на тех КС, которые не разрешаются на кривой радиального распределения.

Однако получение достоверной информации о БП в аморфных материалах этим методом становится возможным при условии практически гомогенного состава исследуемого объекта [22]. Согласно литературным данным [1, 2, 5, 7, 23], нанотрубчатые пленки, образованные долговременным анодированием титана, имеют однородный химический состав, соответствующий стехиометрическому TiO_2 . В этом случае применение метода парных функций Финбака-Уоррена для интерпретации результатов фурье-преобразования дифракционных данных весьма перспективно, поскольку дает возможность определить характеристики БП аморфного материала для нескольких координационных сфер.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На кривой, описывающей изменение плотности тока $j_a(t)$ со временем в процессе анодирования **Ti** (рис. 1) выделяются три участка: спада (**A**), подъе-

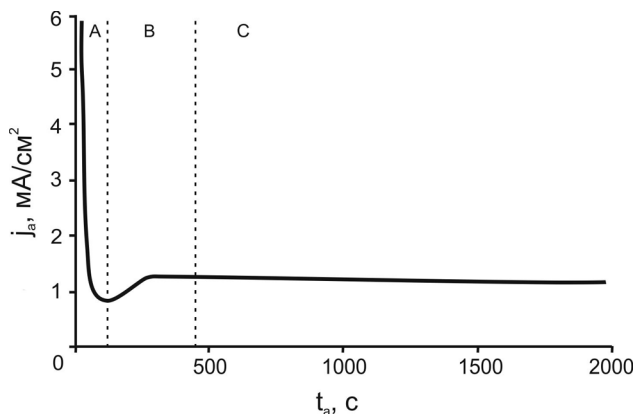


Рис. 1. Изменение плотности тока со временем $j_a(t)$ при анодировании титана в $C_2H_4(OH)_2 + 0.25\%NH_4F$ при напряжении 60 В и комнатной температуре. А, В, С — стадии формирования нанотрубчатой структуры. Показан начальный участок зависимости

ма тока (В) и выхода в стационарный режим роста (С). Ход $j_a(t)$ соответствует зависимости, характерной для роста самоорганизованных оксидных нанопористых и нанотрубчатых оксидных пленок, формируемых на поверхности Al, Ti, Nb [1—5]. Известно, что различные участки $j_a(t)$ соответствуют стадиям формирования пленки: А — образованию барьерного слоя, В — зарождению и самоорганизации пор и С — стационарному росту массива пор или трубок. После выхода в стационарный режим изменение величины тока не превышало 3%, т.е. лежало в пределах погрешности эксперимента.

На СЭМ-изображениях поверхностей исследованных оксидов (рис. 2) хорошо видно, что со стороны металла (поверхность барьерного слоя) пленка имеет ячеистую структуру (рис. 2а), а на поверхности пористого слоя находятся выходы нанотрубок (рис. 2б). Путем статистического анализа СЭМ-изображений [12] было установлено, что величина эффективного диаметра ячеек (т.е. диаметра круга, площадь которого равна площади объекта) составляет $d_n = (197 \pm 39)$ нм, а внутреннего диаметра трубок — $d_r = (87 \pm 2)$ нм. Оценка толщины оксидной пленки по изображению поперечного слома (рис. 2в) дает значение $\delta \approx 40$ мкм. Таким образом, электронно-микроскопическое изучение исследованных в настоящей работе пленок, сформированных анодированием титана во фторсодержащем этиленгликолевом электролите показало, что они имеют характерную ячеисто-трубчатую структуру.

На кривых распределения интенсивности $I(s)$ рассеяния рентгеновских лучей (рис. 3а) в исследованном диапазоне наблюдаются лишь два диф-

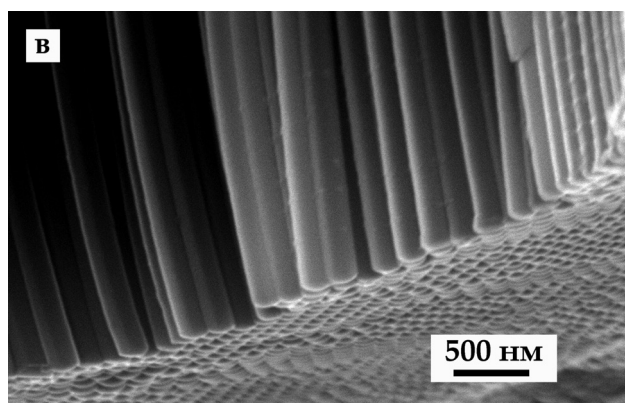
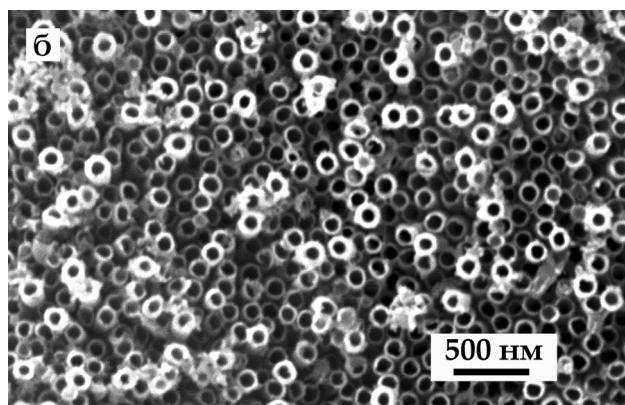
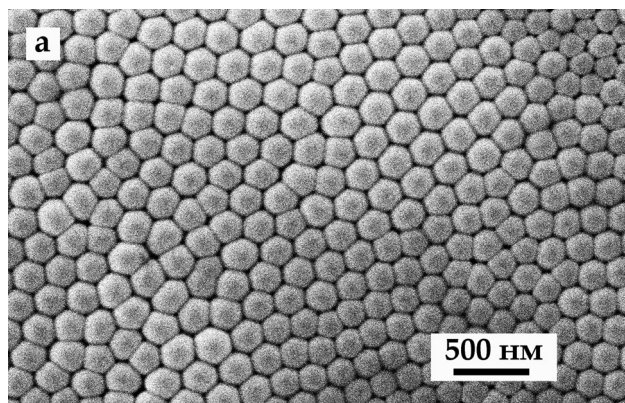


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности барьерного (а) и трубчатого (б) слоев, а также поперечного слома (в) НТАОТ, сформированного анодированием титана в $C_2H_4(OH)_2 + 0.25\%NH_4F$, время анодирования 29 часов.

фузных максимума при $s_1 \approx 20 \text{ нм}^{-1}$, $s_2 \approx 40 \text{ нм}^{-1}$. Такой вид $I(s)$ свидетельствует о рентгеноаморфности объектов исследования.

На кривых распределения электронной плотности $D(r)$ (рис. 4), рассчитанной Фурье-преобразованием дифракционных данных, четко выявляются два пика при $r_1 \approx 0.195$ нм и $r_2 \approx 0.36$ нм. Первый максимум на кривой $D(r)$, определяющий число ближайших соседей Ti–O и расстояние между ними, достаточно хорошо разре-

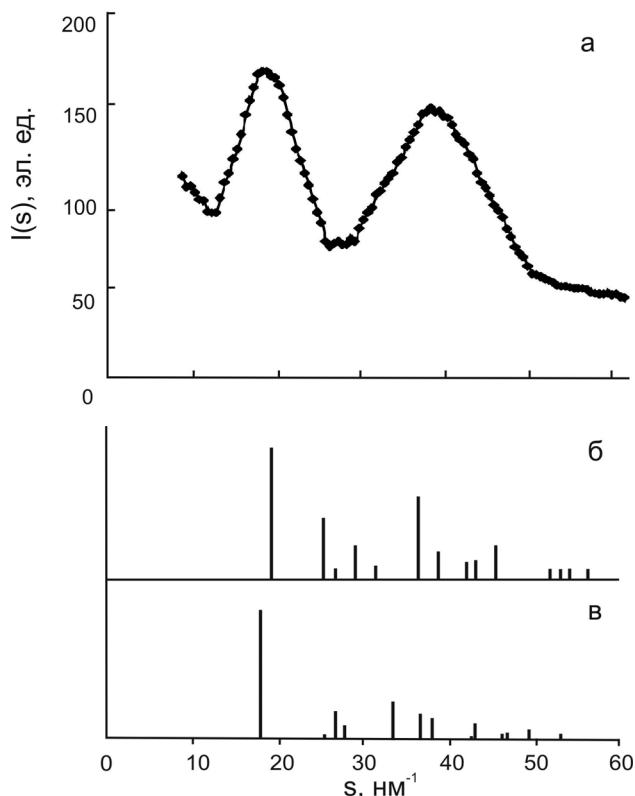


Рис. 3. Распределение интенсивности рассеяния $I(s)$ нанотрубчатой пленкой TiO_2 , $s = 0.9\text{--}6.2 \text{ nm}^{-1}$ (а) в сравнении со штрих-диаграммами рутила (б) и анатаза (в) [23]

шен. Характер хода $D(r)$ дает возможность предположить, что корреляция в расположении атомов в исследуемой оксидной пленке существует на расстояниях $r \leq 0.5 \text{ nm}$.

Сопоставление распределений интенсивности рассеяния $I(s)$ рентгеноаморфными пленками с дебаеграммами кристаллических модификаций TiO_2 — рутила и анатаза (рис. 3 б, в), показало, что скопления линий и рутила, и анатаза располагаются в области диффузных максимумов экспериментальных кривых $I(s)$. А значит, результаты такого сравнения не позволяют сделать вывод о соответствии характера расположения атомов в аморфном TiO_2 той или иной кристаллической модификации.

С помощью известной информации о структурах анатаза и рутила [18], были рассчитаны радиусы КС (в пределах установленной дальности корреляции) и соответствующие КЧ для пар Ti–O, O–O, Ti–Ti (табл. 1).

Следует отметить, что основным структурным мотивом обеих кристаллических модификаций являются октаэдры TiO_6 , различающиеся своим пространственным расположением: в структуре анатаза каждый октаэдр соединен с 8-ю соседними,

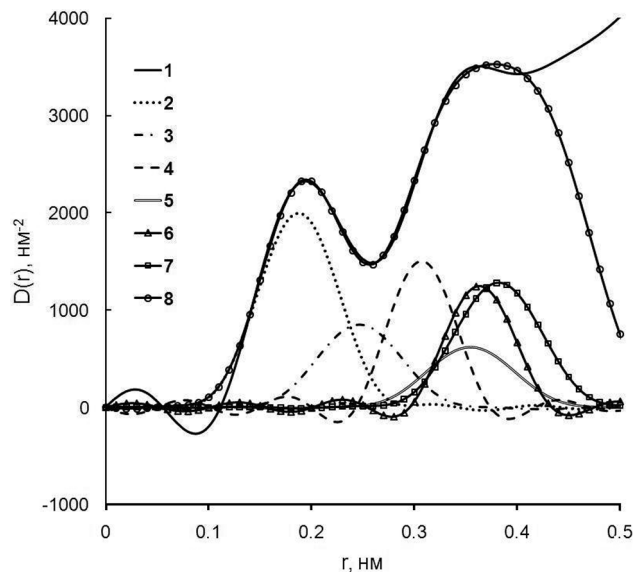


Рис. 4. Кривая $D(r)$ для нанотрубчатой пленки TiO_2 , сформированной в $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 0.25\% \text{ NH}_4\text{F}$ (1), а также вклады шести координационных сфер Ti–O (1) (2), O–O (2) (3), Ti–Ti (1) (4), O–O (2) (5), Ti–Ti (2) (6), Ti–O (2) (7) и кривая, представляющая сумму этих вкладов (8)

а в рутиле — с 10-ю [24]. Как видно из табл. 1, параметры КС, образованных ближайшими соседями Ti–O и O–O в анатазе и рутиле, близки друг другу. Для КС, образованной ближайшими соседями Ti–Ti, величина КЧ в структуре анатаза в два раза больше, чем в рутиле, при практически одинаковых значениях радиуса КС. Для последующих координационных сфер значения КЧ и радиусов КС в анатазе и рутиле заметно отличаются друг от друга, что обусловлено различной упаковкой координационных октаэдров. Из вышеизложенного следует, что знание характеристик для первой КС в рентгеноаморфном TiO_2 явно недостаточно для идентификации БП, поскольку существенные различия в расположении атомов в кристаллических структурах анатаза и рутила отмечаются лишь, начиная с КС, образованной ближайшими соседями Ti–Ti. **Следовательно, только определение характеристик для нескольких КС, т. е. в пределах дальности корреляции в расположении атомов, дает возможность установить соответствие типа БП в расположении атомов в рентгеноаморфном TiO_2 анатазу или рутилу.**

В табл. 1 также представлены средневесовые значения КЧ и радиусов КС для кристаллических модификаций анатаза и рутила. Используя полученные значения $\langle r_{ij} \rangle$ в качестве исходного варианта расчета, методом Финбака — Уоррена были определены структурные характеристики аморф-

ных TiO_2 для первых шести координационных сфер (табл. 2).

На рис. 4 наряду с $D(r)$, рассчитанной из экспериментальных интенсивностей рассеяния, представлены кривые, характеризующие первые шесть вкладов от пар атомов $Ti-O_I$, $O-O_I$, $Ti-Ti_I$, $O-O_{II}$, $Ti-Ti_{II}$, $Ti-O_{II}$, а также сумма этих вкладов $D_c(r)$. Найденные значения координационных чисел аморфной НТАОТ хорошо соответствуют последовательности координационных чисел в анатазе (табл. 1 и 2). Наблюдаемые отличия величин радиусов координационных сфер свидетельствуют о некотором искажении «ячейки порядка» в аморфной пленке TiO_2 по сравнению с анатазом. Для всех исследованных образцов (табл. 2) наименее размыты координационные сферы, отвечающие парам атомов $Ti-Ti$. Следует отметить уменьшение значения радиусов координационных сфер, образованных парами атомов $O-O_I$ и $O-O_{II}$. Исходя из

величин радиусов КС, образованных ближайшими соседями $Ti-O_I$, $O-O_I$ и $Ti-Ti_I$, можно оценить значения углов $O-Ti-O$ (α_{O-Ti-O}) и $Ti-O-Ti$ ($\beta_{Ti-O-Ti}$) в исследуемой рентгеноаморфной структуре. Расчет дает следующие значения: $\alpha_{O-Ti-O} = (82 \pm 12)^\circ$, $\beta_{Ti-O-Ti} = (108 \pm 6)^\circ$, тогда как средневесовые значения углов в анатазе равны $\alpha_{O-Ti-O} = (93 \pm 12)^\circ$ и $\beta_{Ti-O-Ti} = 102^\circ$ соответственно. Таким образом, наблюдается уменьшение угла $O-Ti-O$ и соответственное увеличение угла $Ti-O-Ti$ по сравнению со структурой анатаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты рентгенографического исследования нанотрубчатых анодных оксидов толщиной 40 мкм, сформированных электрохимическим окислением в электролите на основе этиленгликоля $C_2H_4(OH)_2$ с добавкой 0.25 % NH_4F , свидетельствуют о том, что они являются рентгеноа-

Таблица 1. Радиусы координационных сфер (r_{ij}), соответствующие координационные числа (N_{ij}), а также их средневесовые значения $\langle r_{ij} \rangle$ и $\langle N_{ij} \rangle$ для кристаллических модификаций TiO_2

Тип сферы	анатаз				рутил			
	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат	$\langle r_{ij} \rangle$, Å	$\langle N_{ij} \rangle$, ат	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат	$\langle r_{ij} \rangle$, Å	$\langle N_{ij} \rangle$, ат
Ti-O	1.937	4	1.947	6	1.947	4	1.959	6
	1.966	2			1.982	2		
O-O	2.448	2	2.826	10	2.532	1	2.871	13
	2.801	4			2.778	8		
	3.040	4			2.959	2		
					3.326	2		
Ti-Ti	3.040	4	3.040	4	2.959	2	2.959	2
O-O	3.721	2	3.788	7	3.895	2	3.918	3
	3.785	4			3.964	1		
	3.931	1						
Ti-Ti	3.785	4	3.785	4	3.569	8	3.569	8
Ti-O	3.867	8	3.867	8	3.486	4	3.524	8
					3.561	4		
Ti-O	4.251	8	4.258	16	4.082	8	4.082	8
	4.265	8						

Таблица 2. Характеристики ближнего порядка для различных координационных сфер в нанотрубчатых TiO_2

Параметр БП	Значение параметра БП					
	Ti-O (1)	O-O (1)	Ti-Ti (1)	O-O (2)	Ti-Ti (2)	Ti-O (2)
r_{ij} , Å	1.88	2.48	3.06	3.55	3.65	3.80
σ_{ij} , Å	0.24	0.22	0.08	0.25	0.12	0.24
N_{ij} , ат.	6.1±0.1	11.4±1.3	4.5±0.2	8.9±1.5	4.3±0.1	8.4±0.2
$\Delta r_{ij} = (0.01-0.02)$ Å, $\Delta \sigma_{ij} = (0.01-0.06)$ Å						

морфными с дальностью корреляции в расположении атомов не более 0.5 нм.

Результаты расчета структурных характеристик с применением метода парных функций дают основания утверждать, что расположение атомов в области ближнего порядка в исследованных аморфных нанотрубчатых пленках TiO₂ близко к реализуемому в тетрагональной структуре анатаза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Macak J. M., Tsuchiya H., Ghicov A., et al.* // Solid State and Materials Science. 2007. V. 11. P. 3.
2. *Roy P., Berger S., Schmuki P.* // Angewandte Chemie. 2011. V. 50. № 13. P. 2904.
3. *Grimes C. A.* // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 1451.
4. *Park S., Eom S., Dong H., et al.* // Res. Chem. Intermed. 2010. V. 36. P. 77.
5. *Ghicov A., Schmuki P.* // Chem. Commun. 2009. P. 2791.
6. *Zwilling V., Aucouturier M., Darque-Ceretti E.* // Electrochim. Acta. 1999. V. 45. P. 921.
7. *Varghese O. K., Gong D., Paulose M., et al.* // J. Mater. Res. Jan. 2003. V. 18. № 1. P. 156.
8. *Vega V., Prida V. M., Hernandez-Velez M., et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2007. V. 2. P. 355.
9. *Paulose M., Shankar K., Yoriya S., et al.* // J. Phys. Chem. Lett. B. 2006. V. 110. P. 16179.
10. *Zhang H., Chen B., Banfield J., et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 214106.
11. *Толстихина А. Л., Сорокина К. Л.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 339.
12. *Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Гафиятуллин М. М. и др.* // Заводская лаборатория. 2009. Т. 75. № 2. С. 21.
13. *Mozzi R. L., Warren B. E.* // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. № 4. P. 164—172.
14. *Яковлева Н. М., Фофанов А. Д.* // Изв. АН СССР. Неорган. мат. 1985. Т. 21. № 1. С. 48—50.
15. *Aleshina L. A., Malinenko V. P., Phouphanov A. D., et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 87. P. 350—360.
16. *Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А.* // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 7. С. 1275.
17. *Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Chupakhina E. A.* // Thin Solid Films. 2000. V. 366. P. 37.
18. WWW-МИНКРИСТ (2012). Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов. <http://database.iem.ac.ru/mincryst> (WWW-МИНКРИСТ, Анатаз-190), (WWW-МИНКРИСТ, Рutil-4028).
19. *Уоррен Б. Е.* // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 7. С. 1264—1270.
20. Atomic Scattering Factor for X-ray [электронный ресурс] — режим доступа: <http://133.50.156.143/~seto/eng/index.php?Atomic%20Scattering%20Factor%20for%20X-ray>, свободный — Загл. с экрана.
21. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. / Под ред. Я. С. Уманского. М: Физматлит, 1961. 863 с.
22. *Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А. и др.* // Научные технологии. 2004. Т. 5. № 11. С. 3.
23. *Berger S., Albu S. P., Schmidt-Stein F., et al.* // Surface Science. 2011. V. 605. P. L57.
24. *Hanaor D. A., Sorrell C. C.* // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 855.

Савченко Ольга Ивановна — ст. преподаватель кафедры теоретической физики и МФФ, Карельская государственная педагогическая академия; тел.: (921) 7005998, e-mail: savchenko@kspu.karelia.ru

Яковлева Наталья Михайловна — д.ф.-мат.н., профессор, зав. кафедрой теоретической физики и МФФ, Карельская государственная педагогическая академия; тел.: (911) 4001116, e-mail: nmyakov@kspu.karelia.ru

Яковлев Александр Николаевич — к.ф.-мат.н., доцент кафедры общей физики, Петрозаводский госуниверситет; тел.: (911) 4172944, e-mail: yakov@psu.karelia.ru

Кокатев Александр Николаевич — аспирант кафедры теоретической физики и МФФ, Карельская государственная педагогическая академия; тел.: (911) 4051341, e-mail: nelan-oksidi@bk.ru

Петтерссон Хокан — профессор, зав. лабораторией математики, физики и электротехники, университет г. Хальмштад, Швеция; тел.: +46 (0) 35167306, e-mail: Hakan.Pettersson@hh.se

Savchenko Olga I — senior lecturer of Theoretical Physics and MTP chair, Karelian State Pedagogical Academy; tel.: (921) 7005998, e-mail: savchenko@kspu.karelia.ru

Iakovleva Natalia M. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, head of Theoretical Physics and MTP chair, Karelian State Pedagogical Academy; tel.: (911) 4001116, e-mail: nmyakov@kspu.karelia.ru

Iakovlev Alexander N. — PhD (Phys.-Math.), associate professor of General Physics chair, Petrozavodsk State University; tel.: (911) 4172944, e-mail: yakov@psu.karelia.ru

Kokatev Alexander N. — the post graduate student of Theoretical Physics and MTP chair, Karelian State Pedagogical Academy; tel.: (911) 4051341, e-mail: nelan-oksidi@bk.ru

Håkan Pettersson — professor, head of MPE-laboratory, Halmstad University, Sweden; tel.: +46 (0) 35167306, e-mail: Hakan.Pettersson@hh.se