

УДК 537.635

**УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ ϵ -Fe₂O₃.
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФМР *IN SITU*****С.С. Якушкин, Г.А. Бухтиярова, О.Н. Мартьянов***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*

E-mail: stas-yk@catalysis.ru

*Статья поступила 8 июня 2012 г.**С доработки — 11 августа 2012 г.*

Методом ферромагнитного резонанса (ФМР) в режиме *in situ* исследованы начальные стадии формирования наночастиц ϵ оксида железа, нанесенных на силикагель при температурах до 600 °С. Показано, что при высокотемпературной обработке исходных образцов, полученных методом пропитки по влагоемкости раствором сульфата железа(II), происходит образование суперпарамагнитных наночастиц ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ с узким распределением по размерам. Анализ данных метода ФМР в сопоставлении с данными других методов позволил сформулировать условия образования систем нанесенных наночастиц ϵ -Fe₂O₃ без примеси других полиморфов.

Ключевые слова: ферромагнитный резонанс, суперпарамагнитные наночастицы, гетерогенные катализаторы, *in situ*.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск и создание материалов, обладающих принципиально новыми свойствами, которые могут быть востребованы в различных областях человеческой деятельности, являются одной из самых актуальных задач современной науки и технологии. В последние два десятилетия наиболее активно развиваются научные основы и методы направленного синтеза наноструктурированных материалов для медицинских и биотехнологических приложений [1, 2]. Системы на основе наночастиц с большой удельной поверхностью используются в различных физико-химических и каталитических процессах: в качестве сорбентов углеводородного сырья (сбора нефтяных разливов) [3], в качестве высокоактивных и селективных катализаторов в гетерогенных химических процессах [4], для очистки сточных вод [5] и в других приложениях.

Появление новых свойств при переходе в наноразмерную область — один из ключевых факторов, определяющих прогресс в области нанотехнологий [6]. При уменьшении размеров частиц увеличивается доля поверхностных атомов. Это приводит к изменениям свойств наночастиц из-за существенного различия в энергии атомов, находящихся на поверхности и в объеме частиц. Природа наблюдаемых в данном случае эффектов не связана с хорошо известным в физике квантовым размерным эффектом. В то же время увеличение доли поверхностных, координационно ненасыщенных центров может приводить к появлению принципиально новых физико-химических свойств наночастиц по сравнению с массивным материалом [7].

Типичным примером возникновения нового качества при переходе в наноразмерную область является образование фазы оксида железа ϵ -Fe₂O₃. По своей структуре, доле четырехкоординированных катионов, данная фаза является промежуточной между фазами оксидов γ -Fe₂O₃ и α -Fe₂O₃ [8], ее структура и магнитные характеристики были установлены лишь

в 1998 г. [9]. Фаза ϵ -Fe₂O₃ стабильна только в виде наночастиц благодаря своей низкой поверхностной энергии [10] и при увеличении размеров переходит в α -Fe₂O₃ [11]. Фаза ϵ -Fe₂O₃ интересна в первую очередь своими магнитными свойствами: необычно большой коэрцитивной силой [12] и наличием магнитного фазового перехода при температуре 120 К [13—15].

Несмотря на то что в литературе описано много различных способов приготовления наночастиц ϵ -Fe₂O₃ [16—20], до недавнего времени не удавалось получить систему на основе оксида железа ϵ -Fe₂O₃ без примесей других полиморфов [21]. Получение свободной от примесей системы наночастиц ϵ -Fe₂O₃ возможно лишь при строгом контроле условий синтеза, так как даже небольшие флуктуации условий процесса могут приводить к получению различных форм оксидов и гидроксидов железа [22]. Основная сложность в этой связи состоит в том, что исследования *ex situ* не могут дать полную информацию о процессах, происходящих на начальных стадиях образования новой фазы. Между тем, именно на начальных стадиях происходят процессы перестройки и формирования кристаллической структуры образующихся наночастиц, и именно эти процессы определяют фазовый состав системы [23]. Необходимая информация о начальных стадиях процесса может быть получена только в ходе экспериментов в режиме *in situ*.

Важным фактором при изучении начальных стадий формирования высокодисперсной системы наночастиц являются ограничения, связанные с чувствительностью используемого метода исследования. На начальном этапе синтеза структурные изменения происходят лишь с небольшой долей вещества. Кроме этого для наблюдения процесса зародышеобразования необходима возможность регистрации наиболее мелких, часто субнанометровых, частиц. Это в сочетании с высокой температурой проведения синтеза и заданной атмосферой создает принципиальные трудности для применения структурно-чувствительных методов, таких как рентгенофазовый анализ (РФА) или просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР). В частности, интерпретация данных РФА при исследовании ультрадисперсных систем с размерами частиц менее 2 нм сопряжена с серьезными трудностями, связанными с существенным уширением рефлексов [24], а электронный пучок, используемый в методе ПЭМ ВР, вносит дополнительные искажения в реальную структуру субнанометровых частиц.

Известно, что сильное обменное взаимодействие между ионами Fe³⁺ приводит к возникновению магнитного порядка в железосодержащих кластерах и наноразмерных частицах уже на самой ранней стадии их образования [25]. Наличие ненулевого магнитного момента открывает уникальную возможность исследования ранних стадий образования субнанометровых частиц методом ферромагнитного резонанса (ФМР), в том числе в режиме *in situ*, когда определенная структура частиц еще не сформирована. Ясно, что метод ФМР не позволяет однозначно установить строение магнитоупорядоченных частиц без привлечения дополнительных методов исследований. Вместе с тем магнитные свойства вещества неразрывно связаны с его структурой. Даже небольшие вариации структуры могут полностью изменить магнитные свойства и, следовательно, сигнал поглощения ФМР. Кроме того, метод ФМР применительно к малым суперпарамагнитным частицам отличается чрезвычайно высокой чувствительностью и возможностью проведения исследования в режиме *in situ* в широком диапазоне температур и давлений.

Авторам данной работы удалось синтезировать серию образцов наночастиц ϵ -Fe₂O₃, нанесенных на силикагель с узким распределением частиц по размерам без примеси других полиморфов [26]. По данным исследований *ex situ*, в полученных образцах наблюдалось узкое распределение наночастиц ϵ -Fe₂O₃ с размером ~4 нм, проявляющих суперпарамагнитные свойства и отсутствие примесей других полиморфов [27, 28]. Процесс синтеза наночастиц происходит при прокалке в воздушной атмосфере при повышенных температурах вплоть до 900 °С. В данной работе сообщается о результатах исследования начальных стадий образования наночастиц ϵ -Fe₂O₃ в образцах катализаторов методом ФМР в режимах *ex* и *in situ* с целью выяснения условий формирования системы ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ без примеси других полиморфов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы синтезировали методом пропитки по влагоемкости растворами солей сульфатов железа(II). В качестве носителя использовали силикагель КСКГ (Химаналит, ГОСТ 3956-76) с удельной поверхностью $287 \text{ м}^2/\text{г}$, средним диаметром пор $\sim 14,1 \text{ \AA}$ и объемом пор $\sim 0,35 \text{ см}^3/\text{г}$. Размер гранул находился в диапазоне от 0,25 до 0,5 мм.

Водный раствор Fe(II) сульфата гептагидрата (ACS, 99 + %, CAS 7782-63-0) с концентрацией ионов железа 0,081 г/мл (3,4 вес.% Fe) наносили на силикагель и высушивали при температуре $110 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Доля ионов железа составляла примерно 3,4 вес.% Fe. Прокалку вели при различных температурах от 400 до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1—4 ч в воздушной атмосфере.

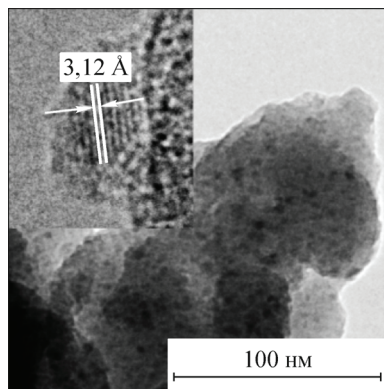
Для регистрации спектров ФМР использовали радиоспектрометр Bruker ELEXSYS 500. Образцы помещали в центр прямоугольного TE_{102} высокотемпературного резонатора с магнитной компонентой СВЧ поля, перпендикулярной направлению внешнего магнитного поля, позволяющего работать при температурах вплоть до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Регистрацию спектров проводили на частоте СВЧ излучения $\sim 10 \text{ ГГц}$ (X-band).

Изображения методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) получали с использованием микроскопа JEOL JEM-2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ с разрешением $1,4 \text{ \AA}$. Распределение по размерам частиц вычисляли по нескольким снимкам, сделанным в различных областях образца. Также образцы исследовали при помощи рентгеновской дифракции (РФА) на порошковом дифрактометре XTRA (Швейцария) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (длина волны $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), шаг сканирования 0,050 по 2θ , время накопления в точке 3 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, РФА и Мессбауэровской спектроскопией (МС). По данным метода ПЭМ ВР, в образцах, прокаленных при $900 \text{ }^\circ\text{C}$, наблюдаются нанесенные железоксидные частицы с характерным размером $\sim 4 \text{ нм}$ и узким распределением по размерам ($\Delta d \sim 2 \text{ нм}$). На основе совокупности данных методов РФА и МС в работе [27] было показано, что в ходе прокалки в образцах образуются наночастицы оксида железа $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, без примесей других полиморфов. Межплоскостные расстояния, измеренные с помощью ПЭМ ВР, соответствуют параметрам фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1) и подтверждают отсутствие других полиморфов в полученных образцах [27].

На рис. 2 приведены спектры ФМР образца, прокаленного при $900 \text{ }^\circ\text{C}$, при различной температуре регистрации. При комнатной температуре в спектре наблюдается одиночная интенсивная узкая линия поглощения с g -фактором, равным 1,99. Характерная форма сигнала и относительно малая пиковая ширина линии $dH_{\text{peak-to-peak}} = 97 \text{ Э}$ позволяет отнести ее к суперпарамагнитным наночастицам, образующимся в системе [29]. В области $g = 4,3$ наблюдается слабый сигнал (интегральная интенсивность $\sim 1 \%$ от основного сигнала поглощения), который можно отнести к парамагнитным ионам Fe^{3+} в тетраэдрической координации [30].

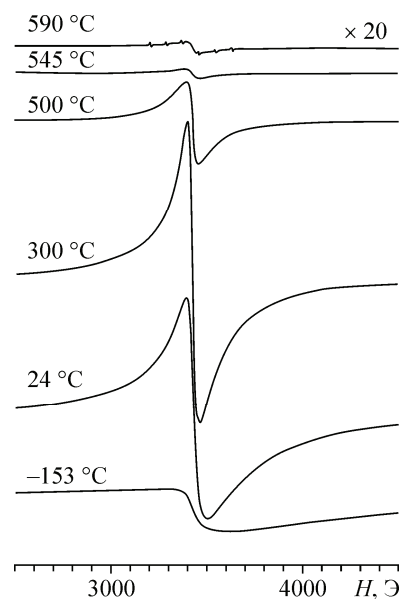


Изолированные парамагнитные ионы железа могут находиться на поверхности наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ или в матрице силикагеля.

Обращают на себя внимание две особенности, наблюдаемые в спектрах ФМР при изменении температуры регистрации. Первое — это уменьшение пиковой интенсивности линий и резкое уширение спектра ($\Delta H_{\text{p-p}} = 300 \text{ Э}$) при понижении температуры до $-150 \text{ }^\circ\text{C}$. Такое поведение спектров ФМР характерно для суперпарамагнитных частиц. Понижение температуры при-

Рис. 1. Снимки ПЭМ ВР образца нанесенных наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, полученного прокалкой при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$

Рис. 2. Спектры ФМР образца нанесенных наночастиц ϵ -Fe₂O₃/SiO₂, полученного прокалкой при температуре 900 °С при различных температурах регистрации



водит к тому, что энергия тепловых флуктуаций становится недостаточной для полного усреднения неоднородных магнитных полей, в результате чего магнитные моменты частиц в образце будут находиться в различном локальном поле и возникнет неоднородное уширение линий поглощения. Температура, при которой происходит такой переход, называется температурой блокировки.

В первом приближении температура блокировки пропорциональна объему частицы, так как положение магнитного момента в пространстве для магнитоупорядоченной наночастицы определяется, прежде всего, энергией ее кристаллографической анизотропии, которая прямо пропорциональна объему частицы $E = K_a V$. Коэффициент пропорциональности называют также константой анизотропии. Поскольку наночастицы в образце имеют различные размеры, переход в суперпарамагнитное состояние происходит для них при различной температуре. В спектре ФМР это проявляется как дальнейшее сужение линии поглощения при увеличении температуры. Как видно из рис. 2, при температуре 300 °С ширина линии поглощения достигает минимума ($\Delta H_{p-p} = 50$ Э) и при дальнейшем увеличении температуры уже не меняется. Следовательно, при данной температуре все магнитоупорядоченные наночастицы в образце находятся в суперпарамагнитном состоянии.

Из сравнения температур блокировки можно оценить ширину распределения наночастиц в образце исходя из предположения о прямой пропорциональности между температурой блокировки и объемом частицы. Тогда $570 \text{ К} / 120 \text{ К} \approx 5$, из чего следует, что размеры наночастиц отличаются примерно в $5^{1/3} \approx 1,7$ раза. Полученное значение хорошо совпадает со значением ширины распределения наночастиц по размерам, известным из экспериментов ПЭМ ВР [27]. Можно сделать вывод о том, что наночастицы ϵ -Fe₂O₃, наблюдаемые с помощью ПЭМ, являются суперпарамагнитными частицами, которые и формируют спектр ФМР.

Второй важной особенностью является исчезновение сигнала при повышении температуры регистрации выше 600 °С. Уменьшение сигнала поглощения связано с разрушением ферромагнитного порядка в наночастицах при достижении температуры Кюри. Как видно из рисунка, при температурах выше 500 °С наблюдается резкое уменьшение интенсивности сигнала, однако наблюдаемая линия поглощения сохраняется вплоть до 590 °С.

На рис. 3, а приведены спектры электронного магнитного резонанса образцов, прокаленных при различных температурах. В образце, высушенном при температуре 110 °С, наблюдается широкая бесструктурная линия, g -фактор равен 1,95. Наблюдение в спектре резонансного поглощения свидетельствует о наличии в образцах ионов Fe³⁺. Можно предположить, что в результате сушки образца при 110 °С происходит окисление ионов Fe²⁺ до Fe³⁺. Наличие сильного неоднородного уширения не позволяет сделать однозначные выводы о локальном окружении ионов. В спектрах образцов, прокаленных при температурах 400—500 °С, наблюдается незначительное изменение формы сигнала и уменьшение его интенсивности, что может быть связано с перестройкой частиц и частичным удалением сульфатных групп исходного соединения, что подтверждается данными МС [26].

При температуре прокалки 600 °С и выше в спектрах электронного магнитного резонанса регистрируется интенсивная линия поглощения (см. рис. 3, а) с g -фактором 1,99. Наряду с достаточно большой шириной поглощения (~100—200 Э) наблюдаемый спектр характеризуется малым значением пиковой ширины линии $\Delta H_{p-p} < 100$ Э. Особенности наблюдаемого спектра электронного магнитного резонанса свидетельствуют об образовании в образце суперпарамаг-

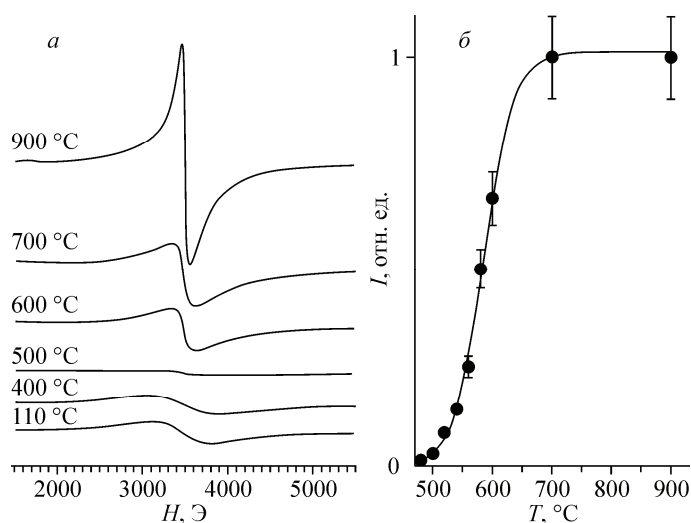
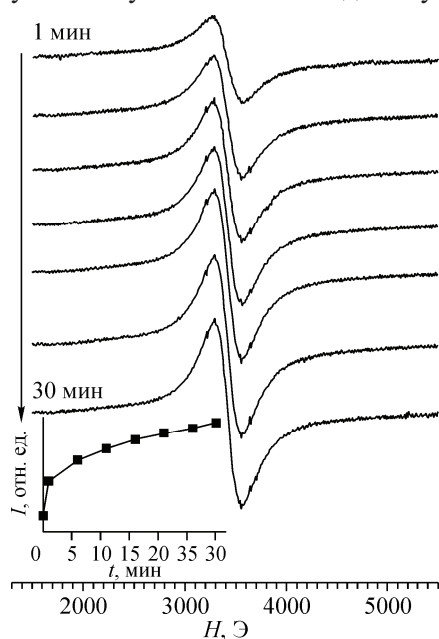


Рис. 3. Спектры ФМР образцов наночастиц, прокаленных при различных температурах (температура прокаливания указана на рисунке), температура регистрации комнатная (а), интегральная интенсивность спектров поглощения ФМР в зависимости от температуры прокаливания (б)

нитных наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [29]. При повышении температуры прокаливания вплоть до 900 °C пиковая интенсивность линии поглощения растет, что можно объяснить ростом числа частиц магнитной фазы и изменением распределения частиц по размерам (см. рис. 3).

Согласно данным методов МС, РФА и ПЭМ ВР *ex situ* [27] в образцах, прокаленных при температурах выше 600 °C, наблюдается образование наночастиц оксида железа $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Таким образом, можно однозначно сопоставить появление суперпарамагнитного сигнала в образцах с образованием наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ходе прокаливания. Это дает возможность исследовать процесс образования магнитных наночастиц при помощи метода ФМР, обладающего достаточной чувствительностью для наблюдения начальных стадий процесса.

На рис. 3, б приведены значения интегральной интенсивности спектров поглощения для образцов одной серии, полученных прокаливанием при различных температурах от 480 до 900 °C. Для образцов, прокаленных в диапазоне температур 500—540 °C, в спектрах наблюдается резкий рост интенсивности спектров ФМР, что указывает на появление магнитоупорядоченных частиц в ходе прокаливания и на образование фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Таким образом, наночастицы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ начинают формироваться при температурах ниже температуры Кюри (600 °C), что открывает уникальную возможность для изучения этого процесса методом ферромагнитного резонанса.



На рис. 4 приведены последовательно зарегистрированные спектры ФМР *in situ* при прокаливании образца непосредственно в резонаторе спектрометра при температуре 520 °C. Видно, что в процессе прокаливания происходит последовательный рост интенсивности спектров, при этом форма линии поглощения остается неизменной.

В течение 30 мин скорость роста заметно снижается, что указывает на переход большей части железосодержащих наночастиц в магнитоупорядоченное состояние (см. рис. 4, вставка). Ширина линии и форма спектра поглощения ФМР ансамбля суперпарамагнитных наночастиц чрезвычайно чувствительны к среднему размеру и харак-

Рис. 4. Спектры ФМР *in situ*, полученные прокаливанием образца непосредственно в резонаторе спектрометра при фиксированной температуре 520 °C в зависимости от времени прокаливания. Характерное время регистрации спектров составляло 40 с.

На вставке — интегральная интенсивность сигнала поглощения в зависимости от времени

терной форме частиц, а также к распределению частиц по размерам. Неизменность формы линии поглощения в ходе эксперимента позволяет сделать вывод о том, что в ходе формирования фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ распределение магнитоупорядоченных частиц по размерам остается практически неизменным.

Уникальная ситуация, наблюдаемая в эксперименте, возможна только в том случае, когда формирование частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ходе высокотемпературной обработки происходит за счет локальной структурной перестройки железосодержащих предшественников без перераспределения ионов железа между частицами. При этом увеличение интенсивности сигнала поглощения происходит за счет роста количества магнитоупорядоченных частиц без увеличения их размера. Отсутствие перераспределения ионов Fe^{3+} между железосодержащими частицами, а также процессов агломерации и роста частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ свидетельствует о наличии сильной пространственной стабилизации наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и их железосодержащих предшественников. Таким образом, в совокупности с полученными ранее данными этот результат позволяет сформулировать одно из основных условий формирования образца $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, не содержащего других полиморфов оксида железа, которое заключается в обеспечении сильной пространственной стабилизации железосодержащих частиц — предшественников фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ за счет их взаимодействия с поверхностью носителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ФМР в режимах *ex* и *in situ* проведено исследование нанесенных на силикагель железосодержащих наночастиц в ходе термообработки образцов, полученных методом пропитки по влаге емкости раствором сульфата железа(II). Обнаружено, что высокотемпературная обработка приводит к формированию суперпарамагнитных наночастиц со структурой $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и узким распределением по размерам. Сопоставление данных метода ФМР с данными ПЭМ и РФА позволило сделать вывод об образовании системы нанесенных наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ без примеси других полиморфов и установить взаимосвязь между строением системы и ее магниторезонансными свойствами.

При исследовании процесса образования суперпарамагнитных частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в режиме *in situ* показано, что формирование магнитоупорядоченной фазы происходит при температуре ниже точки Кюри $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Анализ спектров ФМР указывает на то, что на начальных стадиях процесса распределение суперпарамагнитных частиц по размерам в образце остается неизменным. При этом наблюдаемый рост интегральной интенсивности поглощения связан с увеличением количества магнитных частиц за счет локальной структурной перестройки железосодержащих частиц-предшественников и образования новых частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что условием формирования образца $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, не содержащего других полиморфов оксида железа, является пространственная стабилизация железосодержащих частиц за счет их взаимодействия с поверхностью носителя.

Исследование выполнено в рамках программы Президиума РАН № 27.46 при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 8429. Авторы выражают благодарность М.А. Шуваевой за помощь в приготовлении исходных образцов и В.Ф. Юданову, К.А. Шайхундинову, Д.А. Балаеву и А.А. Дубровскому за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seil J.T., Webster T.J. // Int. J. Nanomedicine. – 2012. – 7. – P. 2767.
2. Gupta A.K., Gupta M. // Biomaterials. – 2005. – 26. – P. 3995.
3. Chu Y., Pan Q.M. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2012. – 4. – P. 2420.
4. Somorjai G.A., McCreagh K. // Appl. Catal. A: Gen. – 2001. – 222. – P. 3.
5. Booker N.A., Keir D., Priestley A., Ritchie C.D., Sudarmana D.L., Woods M.A. // Water Sci. Technol. – 1991. – 123. – P. 1703.
6. Lu A.H., Salabas E.L., Schuth F. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – 46. – P. 1222.

7. Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Pakharukov I.Y., Zaikovskiy V.I., Kriventsov V.V., Parmon V.N. // *J. Catalysis*. – 2009. – **268**, N 1. – P. 60.
8. Sakurai S., Kuroki S., Tokoro H., Hashimoto K., Ohkoshi S. // *Adv. Funct. Matter.* – 2007. – **17**, N 14. – P. 2278.
9. Tronc E., Chaneac C., Jolivet P. // *J. Sol. Stat. Chem.* – 1998. – **139**. – P. 93.
10. Gich M., Roig A., Taboada E. et al. // *Faraday Discuss.* – 2007. – **136**. – P. 345.
11. Sakurai S., Namai A., Hashimoto K., Ohkoshi S. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2009. – **131**, N 51. – P. 18299.
12. Jin J., Ohkoshi S., Hashimoto K. // *Adv. Mater.* – 2004. – **16**. – P. 48.
13. Sakurai S., Jin J., Hashimoto K., Ohkoshi S. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2005. – **74**. – P. 1946.
14. Gich M., Roig A., Frontera C., Molins E., Sort J., Popovici M., Chouteau G., Martin y Marero D., Nogues J. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – **98**. – P. 044307.
15. Tseng Y.-C., Souza-Neto N.M., Haskel D., Gich M., Frontera C., Roig A., van Veenendaal M., Nogues J. // *Phys. Rev. B.* – 2009. – **79**. – P. 094404-1.
16. Zboril R., Mashlan M., Barcova K., Vujtek M. // *Hyperfine Interact.* – 2002. – **139/140**. – P. 597.
17. Ding Y., Morber J.R., Snyder R.L., Wang Z.L. // *Adv. Funct. Mater.* – 2007. – **17** (7). – P. 1172.
18. Tadic M., Spasojevic V., Kusigerski V., Markovic D., Remskar M. // *Scripta Mater.* – 2008. – **58**, N 8. – P. 703.
19. Popovici M., Gich M., Niansk D., Roig A., Savii C., Casas L., Molins E., Zaveta K., Enache C., Sort J., de Brion S., Chouteau G., Nogus J. // *Chem. Mater.* – 2004. – **16**, N 25. – P. 5542.
20. Sakurai S., Shimoyama J., Hashimoto K., Ohkoshi S. // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – **458**. – P. 333.
21. Tucek J., Zboril R., Namai A., Ohkoshi S. // *Chem. Mater.* – 2010. – **22**. – P. 6483.
22. Bukhtiyarova G.A., Delii I.V., Sakaeva N.S., Kaichev V.V., Plyasova L.M., Bukhtiyarov V.I. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2007. – **92**, N 1. – P. 89.
23. Shuvaeva M.A., Litvak G.S., Varnek V.A., Bukhtiyarova G.A. // *Kinet. Catal.* – 2009. – **50**, N 6. – P. 874.
24. Цыбуля С.В., Яценко Д.А. // *Журн. структур. химии.* – 2012. – **53**. – С. S155.
25. Martyanov O.N., Risse T., Freund H.-J. // *J. Phys. Chem.* – 2008. – **129**. – P. 104705.
26. Бухтиярова Г.А., Мартъянов О.Н., Якушкин С.С., Шуваева М.А., Баюков О.А. // *ФТТ.* – 2010. – **52**. – С. 771.
27. Bukhtiyarova G.A., Shuvaeva M.A., Vujukov O.A., Yakishkin S.S., Martyanov O.N. // *J. Nanopart. Res.* – 2011. – **13**. – P. 5527.
28. Yakushkin S.S., Dubrovskiy A.A., Balaev D.A., Shaykhutdinov K.A., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – **111**. – P. 044312.
29. Gazeau F., Shilov V., Bacri J.C., Dubois E., Gendron F., Perzynski R., Raikher Yu.L., Stepanov V.I. // *JMMM.* – 1999. – **202**. – P. 535.
30. Клява Я.Г. ЭПР спектроскопия неупорядоченных твердых тел. – Рига: Зинатне, 1988.