

PACS numbers: 73.21.La, 73.22.Lp, 78.67.Sc, 81.07.-b, 81.16.-c, 82.40.-g, 82.50.-m

## Фотокаталитическое формирование наногетероструктур ZnO/Ag<sub>2</sub>S

В. В. Швалагин, А. Л. Строюк, В. М. Гранчак, С. Я. Кучмий

*Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,  
просп. Науки, 31,  
03028 Киев, Украина*

В работе получены наноструктуры ZnO/Ag<sub>2</sub>S путём фотохимического осаждения сульфида серебра на наночастицах оксида цинка в присутствии ионов серебра и элементарной серы. Показано, что частицы Ag<sub>2</sub>S в составе композита формируют фазу моноклинной модификации сульфида серебра (акантита) и характеризуются квантовыми размерными эффектами. Предложен механизм фотопроцесса, по которому сульфид серебра образуется при взаимодействии элементарной серы с фотокаталитически осаждённым на поверхности оксида цинка металлическим серебром.

В роботі одержано наноструктури ZnO/Ag<sub>2</sub>S шляхом фотохімічного осадження сульфиду срібла на наночастичках оксиду цинку в присутності йонів срібла й елементарної сірки. Показано, що частинки Ag<sub>2</sub>S у складі композита формують фазу моноклінної модифікації сульфиду срібла (акантиту) і характеризуються квантовими розмірними ефектами. Запропоновано механізм фотопроцесу, за яким сульфід срібла утворюється при взаємодії елементарної сірки з фотокаталітично осадженим на поверхні оксиду цинку металічним сріблом.

The ZnO/Ag<sub>2</sub>S nanostructures are fabricated via photochemical deposition of silver sulphide on the surface of zinc oxide nanoparticles in the presence of silver ions and free sulphur. As shown, the composite comprises monoclinic acanthite Ag<sub>2</sub>S particles displaying the quantum size effects. A mechanism of the photoprocess is proposed assuming that the silver sulphide is formed via interaction between free sulphur and metallic silver, which is photocatalytically deposited onto the zinc oxide surface.

**Ключевые слова:** фотохимический синтез, фотокатализ, оксид цинка, сульфид серебра, наноструктуры.

*(Получено 21 ноября 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Фоточувствительные композитные полупроводниковые наноматериалы имеют привлекательные перспективы применения в современных технологиях, таких как сенсорика, фотовольтаика, фотокатализ и др. [1]. Возможность практического использования таких наноматериалов является важным фактором, который стимулирует поиск новых методов их получения. На сегодня накоплен значительный массив публикаций, посвящённых усовершенствованию традиционных и разработке принципиально новых методов синтеза наноструктур. Среди них особое место занимают методы, основанные на разнообразных фотохимических реакциях с участием полупроводников, позволяющие синтезировать новые наноматериалы или же улучшать характеристики исходных наноструктур [2]. Среди методов фотохимического получения полупроводниковых наноструктур следует выделить подход к целенаправленному формированию наночастиц (НЧ) сульфидов металлов на поверхности фотоактивных полупроводников, в основе которого лежит процесс фотокаталитического восстановления элементарной серы на поверхности полупроводника в присутствии ионов металлов [2, 3]. Этот метод хорошо зарекомендовал себя при получении фотокатализаторов и фотоанодов солнечных ячеек, например, на основе наногетероструктур диоксида титана с НЧ сульфидов кадмия [4–7], свинца [6, 8], меди [6, 9, 10] и серебра [11, 12], гетероструктур ZnO/CdS и ZnO/ZnS [13, 14], нанотрубок и наностержней сульфидов кадмия и цинка [13, 14], а также для увеличения среднего размера НЧ CdS [15].

Целью настоящей работы является установление возможности использования реакции фотокаталитического восстановления серы этанолом для формирования коллоидных гетероструктур ZnO/Ag<sub>2</sub>S, а также исследование спектральных свойств образующихся в данном процессе НЧ сульфида серебра.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе использовали Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, NaOH, AgNO<sub>3</sub> категории «хч» и серу марки «осч». Этиловый спирт перед использованием кипятили над прокалённой окисью кальция для удаления воды и перегоняли, отбирая среднюю фракцию.

Коллоидные растворы ZnO в абсолютном этаноле синтезировали при взаимодействии Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> и NaOH аналогично [16–18]. Облучение коллоидных растворов (2,0 мл) осуществляли в стеклянных 10,0 мм кюветах светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000, из спектра излучения которой с использованием стандартного светофильтра УФС-2 выделяли узкую полосу с  $\lambda = 310$ –

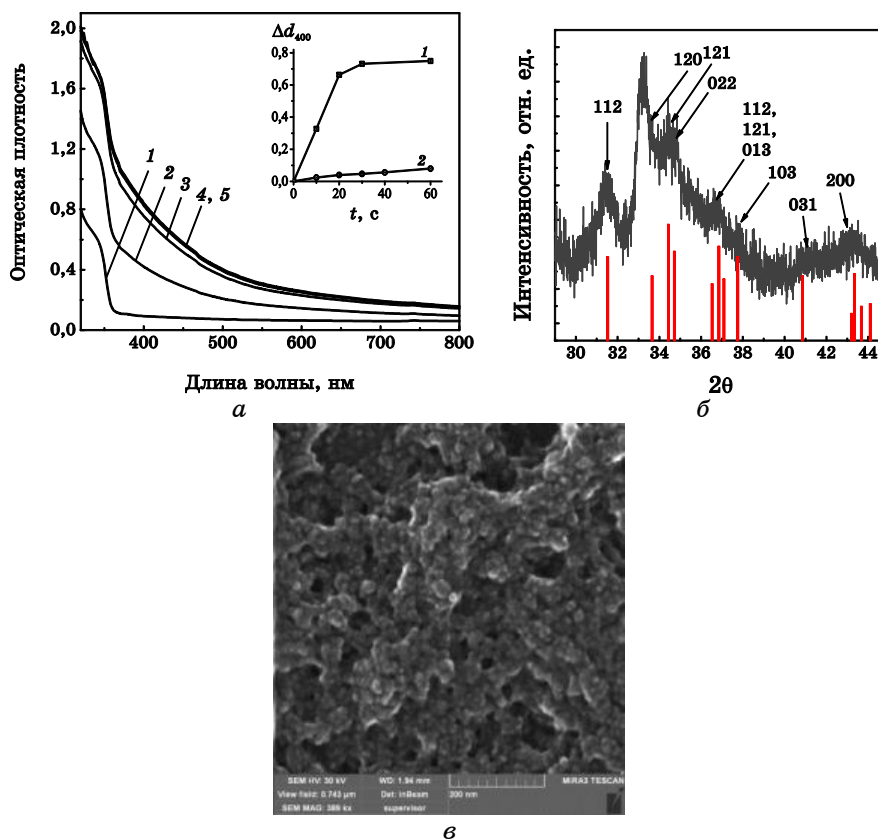
370 нм. Интенсивность облучения ( $I_0$ ) составляла  $6 \cdot 10^{16}$  квантов/с.

Спектры поглощения растворов записывали на спектрофотометре Spesord 210 относительно кюветы с чистым этанолом. Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $K_\alpha$ -излучения меди с  $\lambda = 0,1541$  нм. Образцы готовили в виде порошков после испарения растворителя из коллоида. Растровые электронные микрофотографии получали на микроскопе Mira3 Tescan, оснащённом приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Oxford X-max 80 мм<sup>2</sup>, при ускоряющем напряжении 30 кВ. Образцы для микроскопии получали нанесением облучённых коллоидных растворов ZnO/Ag<sub>2</sub>S на поверхность проводящего стекла FTO (допированный фтором SnO<sub>2</sub>) и высушиванием растворителя при комнатной температуре.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектре поглощения этанольного раствора, содержащего НЧ ZnO, нитрат серебра и серу, наблюдается характерная для НЧ оксида цинка [16–18] сплошная полоса с длинноволновым краем при 360 нм, что отвечает ширине запрещённой зоны НЧ ZnO равной  $E_g = 3,45$  эВ (рис. 1, а, кривая 1). Облучение таких растворов УФ излучением в диапазоне 310–370 нм приводит к изменению окраски раствора и появлению в электронном спектре новой полосы поглощения, интенсивность которой монотонно снижается при переходе от УФ области в длинноволновую сторону (рис. 1, а, кривые 2–5). В темновых условиях, а также при облучении в отсутствие AgNO<sub>3</sub> спектральные свойства раствора сохраняются неизменными. В случае облучения раствора, содержащего НЧ ZnO и нитрат серебра, происходит фотокаталитическое восстановление Ag(I) и образование коллоидной гетероструктуры ZnO/Ag, для которой характерна относительно узкая полоса плазмонрезонансного поглощения нанодисперсного серебра с максимумом при 390–400 нм [19, 20]. Облучение этанольных растворов, содержащих нитрат серебра и серу, в отсутствие НЧ ZnO также приводит к формированию в спектре полосы поглощения, оптическая плотность которой монотонно снижается при переходе от УФ к длинноволновой области. Однако в этом случае скорость увеличения оптической плотности раствора, о которой судили по её приросту на длине волны 400 нм ( $\Delta D_{400}$ ), более чем на порядок ниже по сравнению с системой, в которой присутствуют НЧ ZnO (см. рис. 1, а, вставка).

С учётом результатов, полученных в [13, 14], можно полагать, что наблюдающиеся спектральные изменения при облучении растворов, содержащих НЧ ZnO, нитрат серебра и серу, обусловлены протеканием процесса фотокаталитического восстановления элементарной серы этанолом и образования коллоидных композитных



**Рис. 1.** *а)* Спектры поглощения этанольного раствора, содержащего НЧ ZnO, AgNO<sub>3</sub> и S<sub>8</sub> до облучения (кривая 1) и после облучения на протяжении 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 60 с (5). На вставке: изменение оптической плотности раствора при  $\lambda = 400$  нм при облучении в присутствии НЧ ZnO (кривая 1) и в их отсутствие (2). *б)* Дифрактограмма остатка, полученного испарением растворителя из облучённых в присутствии нитрата серебра и серы коллоидных растворов ZnO. Цифрами указаны индексы граней, которым принадлежат соответствующие рефлексы. Отнесение выполнено с использованием международной базы дифракционных данных (карта для акантита Ag<sub>2</sub>S — ICDD №01-089-3840). *в)* Растровая электронная микрофотография плёнки ZnO/Ag<sub>2</sub>S на проводящем стекле FTO. Условия: [ZnO] =  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, [AgNO<sub>3</sub>] =  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, [S<sup>0</sup>] =  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

НЧ ZnO/Ag<sub>2</sub>S. Этот вывод подтверждается результатами рентгенофазового анализа сухого остатка, полученного путём удаления растворителя из облучённого коллоида (кривая 5 на рис. 1, *а*).

На дифрактограмме такого образца (рис. 1, *б*) наблюдается ряд рефлексов, характерных для моноклинной модификации сульфида серебра — акантита (ICDD №01-089-3840).

Как видно из растровой микрофотографии, представленной на рис. 1, *в*, продукт фотокаталитического превращения после испарения растворителя представляет собой неплотное покрытие на стеклянной подложке, содержащее как отдельные частицы размером 10–20 нм, так и агломераты величиной 50–200 нм и более. Поскольку средний размер исходных НЧ ZnO, оценённый аналогично [18], исходя из спектральных данных, составляет 5 нм, можно предположить, что фотокаталитическое осаждение сульфида серебра приводит к формированию композитных частиц содержащих в виде включения исходные НЧ оксида цинка. По данным энергодисперсионного рентгеновского анализа атомное соотношение серебра к сере в плёнке близко к стехиометрическому и составляет 1,7:1. Наблюдаемое отклонение экспериментального значения от ожидаемого соотношения, 2:1, по-видимому, связано с окклюзией элементарной серы в объеме плёнки.

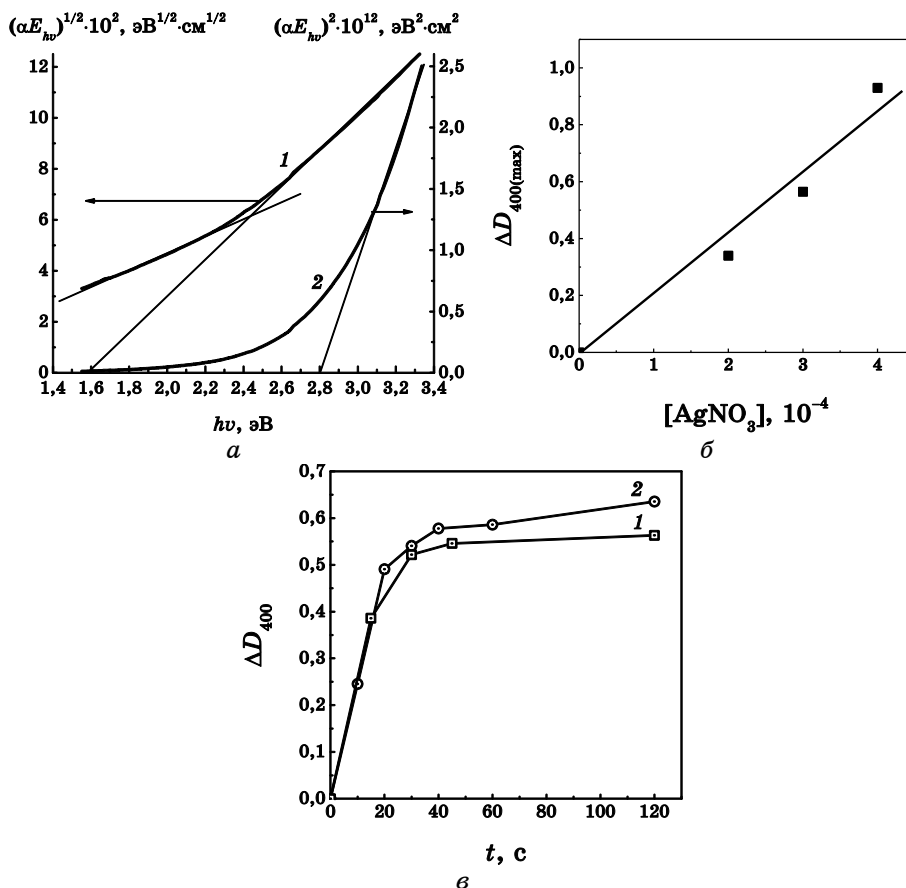
Оптические свойства фотокаталитически сформированных частиц Ag<sub>2</sub>S. Длинноволновый край фундаментальной полосы поглощения объёмнокристаллического порошкообразного сульфида серебра расположен при 1370 нм, что соответствует ширине запрещённой зоны  $E_g(\text{Ag}_2\text{S}) = 0,9$  эВ [21]. В случае полученного в настоящей работе коллоидного раствора ZnO/Ag<sub>2</sub>S, край полосы поглощения сульфида серебра существенно смещён в коротковолновую сторону относительно этого значения. Отсутствие чётко выраженного края поглощения и максимумов или перегибов на спектральных кривых не даёт возможности получить информацию о фотофизических свойствах частиц Ag<sub>2</sub>S непосредственно из электронных спектров. Поэтому для выяснения природы первичных фотопроцессов в НЧ сульфида серебра был выполнен анализ полученных спектров поглощения, который базируется на теории оптических переходов в полупроводниках [22].

Известно, что действие света может приводить как к прямым (вертикальным) зон-зонным переходам, так и к непрямым переходам, которые требуют дополнительного участия колебательных квантов кристаллической решётки (фононов). Величина  $E_g$ , энергия квантов света  $h\nu$ , коэффициенты поглощения, которые отвечают прямым ( $\alpha_d$ ) и непрямым ( $\alpha_i$ ) переходам связаны между собой соотношениями  $\alpha_d = B_d(h\nu - E_g)^{1/2}/E_{h\nu}$  и  $\alpha_i = B_i(h\nu - E_g)^2/E_g$ , в которых  $B_d$  и  $B_i$  — константы. Линейный характер спектра поглощения в координатах  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  указывает на прямые зон-зонные оптические переходы, в координатах  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  — на не прямые межзонные переходы. Экстраполяция линейного участка к оси абсцисс позволяет определить по пересечению величину  $E_g$  в случае прямых переходов, и сумму  $E_g + E_f$ , где  $E_f$  — энергия фонона ( $E_g \gg E_f$ ), в случае не прямых переходов.

Коэффициенты поглощения, выраженные в  $\text{см}^{-1}$ , могут быть рас-

считаны исходя из зависимостей оптической плотности от длины волны  $D(h\nu)$  при помощи выражения  $\alpha(h\nu) = 2,303 \cdot 10^3 D(h\nu) \rho (lc)^{-1}$ , где  $\rho$  — плотность ( $7,2 \text{ г/см}^3$  для массивного  $\text{Ag}_2\text{S}$ );  $l$  — толщина кюветы (см);  $c$  — концентрация коллоидного раствора (г/л).

На рисунке 2, а представлены зависимости  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  (кривая 1) и  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  (кривая 2), полученные для наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$ , сформированных в ходе фотокаталитического восстановления серы этанолом. Из представленных зависимостей видно, что в частицах сульфида серебра, в зависимости от энергии возбуждающих квантов,



**Рис. 2.** а) Зависимости  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  (кривая 1) и  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  (кривая 2) для фотокаталитически сформированных НЧ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; б) зависимость оптической плотности раствора при  $\lambda = 400 \text{ нм}$  после завершения фотопроцесса ( $\Delta D_{400(\text{max})}$ ) от исходной концентрации  $\text{AgNO}_3$ ; в) кинетические кривые накопления сульфида серебра при облучении дегазированного коллоида (кривая 1) и раствора, содержащего растворенный кислород воздуха (2). Условия:  $[\text{ZnO}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{AgNO}_3] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{S}^0] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ .

могут происходить как непрямые, так и прямые межзонные электронные переходы.

Величины энергий непрямых и прямых электронных переходов, определённые в точках пересечения касательных к кривым 1 и 2 с осью абсцисс, составили 1,6 эВ и 2,8 эВ соответственно. Полученные значения существенно выше, чем ширина запрещённой зоны объёмных кристаллов сульфида серебра, из чего следует, что НЧ Ag<sub>2</sub>S, сформированные в ходе фотокаталитического процесса, характеризуются квантовыми размерными эффектами, т.е. зависимостью ширины запрещённой зоны от размера кристаллов [23–25].

Кинетические закономерности фотокаталитического формирования наночастиц сульфида серебра на поверхности оксида цинка. Было установлено, что максимально достижимая величина оптической плотности коллоидов ZnO/Ag<sub>2</sub>S при 400 нм (величина  $\Delta D_{400(\max)}$ ) пропорциональна исходной концентрации нитрата серебра и подчиняется закону Ламберта–Бера в диапазоне  $[AgNO_3] = (2-4) \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис. 2, б). Молярный коэффициент экстинкции сульфида серебра при 400 нм составил  $(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^3$  л/(моль·см).

Величина квантового выхода фотокаталитического формирования Ag<sub>2</sub>S составляет величины 0,2–0,3 и практически не зависит от исходных концентраций AgNO<sub>3</sub>, S<sub>8</sub> и ZnO в исследованном диапазоне. Это обстоятельство, по-видимому, связано с прохождением фотокаталитической реакции в адсорбционном слое НЧ ZnO, насыщенном реагентами, что способствует осаждению Ag<sub>2</sub>S на поверхности НЧ ZnO и формированию гетероструктуры ZnO/Ag<sub>2</sub>S.

Оказалось, что скорость формирования НЧ сульфида серебра практически одинакова как в дегазированных, так и в насыщенных кислородом воздуха коллоидах (рис. 2, в). Такое поведение рассматриваемой системы существенным образом отличает её от реакции фотокаталитического образования гетероструктур ZnO/CdS [13], протекающей исключительно в отсутствие растворенного кислорода. Указанные особенности позволяют предположить, что в обоих случаях фотокаталитическое формирование НЧ сульфидов металлов на поверхности НЧ ZnO происходит путём образования НЧ металла, которые затем реагируют с элементарной серой, превращаясь в НЧ сульфидов металлов. При этом неодинаковое поведение рассматриваемых систем по отношению к кислороду связано с тем, что, как было установлено отдельными опытами, фотокаталитическое восстановление Cd(II) до металла на поверхности НЧ ZnO возможно лишь в деаэрированных растворах, тогда как восстановление серебра протекает эффективно и в присутствии кислорода воздуха [26].

Таким образом, в работе установлена возможность фотокаталитического формирования композитной наноструктуры ZnO/Ag<sub>2</sub>S при облучении УФ светом этанольного коллоидного раствора нано-

частиц ZnO в присутствии нитрата серебра и элементарной серы. Наночастицы Ag<sub>2</sub>S в составе нанокompозита формируют фазу моноклинной модификации сульфида серебра — акантита с соотношением серы к серебру, близким к стехиометрическому. Полученные данные указывают на то, что основным маршрутом образования продукта реакции — сульфида серебра является взаимодействие серы с фотокаталитически осаждённым на наночастицах оксида цинка металлическим серебром.

Работа выполнена при поддержке Целевой комплексной программы НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проекты Ф41.2/005, Ф54.3/007, Ф47.20). Авторы выражают благодарность профессору В. Г. Ильину (Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины) за содействие в получении данных рентгенофазового анализа и Н. А. Скорику (ООО «Наномедтех», Киев, Украина) за данные растровой электронной микрофотографии.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 7: 2834 (2007).
2. А. Л. Стрюк, В. В. Швалагин, А. Е. Раевская, А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, *Теорет. эксперим. химия*, **44**, № 4: 199 (2008).
3. H. Tada, M. Fujishima, and H. Kobayashi, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, No. 7: 4232 (2011).
4. M. Fujii, K. Nagasuna, M. Fujishima, T. Akita, and H. Tada, *J. Phys. Chem. C*, **113**, No. 38: 16711 (2009).
5. Y. Jin-Nouchi, S. Naya, and H. Tada, *J. Phys. Chem. C*, **114**, No. 39: 16837 (2010).
6. M. A. Zhukovskiy, A. L. Stroyuk, V. V. Shvalagin, N. P. Smirnova, O. S. Lytvyn, and A. M. Eremenko, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **203**, Nos. 2–3: 137 (2009).
7. H. Tada, T. Mitsui, T. Kiyonaga, T. Akita, and K. Tanaka, *Nature Materials*, **5**: 782 (2006).
8. Y. Jin-Nouchi, T. Akita, and H. Tada, *Chem. Phys. Chem.*, **11**, No. 11: 2349 (2010).
9. L. Andronic, L. Isac, and A. Duta, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **221**, No. 1: 30 (2011).
10. S.-I. Eda, K. Moriyasu, M. Fujishima, S. Nomura, and H. Tada, *RSC Adv.*, **3**, No. 26: 10414 (2013).
11. H. Hu, J. Ding, S. Zhang, Y. Li, L. Bai, and N. Yuan, *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, No. 1: 1 (2013).
12. K. Nagasuna, T. Akita, M. Fujishima, and H. Tada, *Langmuir*, **27**, No. 11: 7294 (2011).
13. В. В. Швалагин, А. Л. Стрюк, И. Е. Котенко, С. Я. Кучмий, *Теорет. экспе-*



- рим. химия*, **43**, № 4: 215 (2007).
14. А. Л. Строюк, В. В. Швалагин, И. Е. Котенко, С. Я. Кучмий, В. Ф. Плюснин, *Теорет. эксперим. химия*, **46**, № 4: 212 (2010).
  15. В. В. Швалагин, А. Е. Раевская, А. Л. Строюк, С. Я. Кучмий, *Теорет. эксперим. химия*, **43**, № 3: 170 (2007).
  16. D. W. Bahnemann, C. Kormann, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **91**, No. 14: 3789 (1987).
  17. A. Wood, M. Giersig, M. Hilgendorff, A. Vilas-Campos, L. M. Liz-Marzan, and P. Mulvaney, *Aust. J. Chem.*, **56**, No. 10: 1051 (2003).
  18. O. L. Stroyuk, V. M. Dzhagan, V. V. Shvalagin, and S. Ya. Kuchmii, *J. Phys. Chem. C*, **114**, No. 1: 220 (2010).
  19. A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, No. 4: 1562 (1997).
  20. А. Л. Строюк, В. В. Швалагин, С. Я. Кучмий, *Теорет. эксперим. химия*, **40**, № 2: 94 (2004).
  21. З. С. Медведева, О. Н. Калашник, А. Я. Калашников, О. Б. Яценко, *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник* (Москва: Наука: 1979).
  22. K. Seeger, *Semiconductor Physics* (Berlin–Heidelberg–New York–London: Springer-Verlag: 1991).
  23. Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **95**, No. 2: 525 (1991).
  24. J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **104**, No. 33: 7239 (2000).
  25. D. Beydoun, R. Amal, G. Low, and S. McEvoy, *J. Nanoparticles Res.*, **1**, No. 4: 439 (1999).
  26. A. L. Stroyuk, V. V. Shvalagin, and S. Ya. Kuchmii, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **173**, No. 2: 185 (2005).

## REFERENCES

1. P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 7: 2834 (2007).
2. A. L. Stroyuk, V. V. Shvalagin, A. E. Raevskaya, A. I. Kryukov, and S. Ya. Kuchmii, *Teoret. Eksperim. Khimiya*, **44**, No. 4: 199 (2008) (in Russian).
3. H. Tada, M. Fujishima, and H. Kobayashi, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, No. 7: 4232 (2011).
4. M. Fujii, K. Nagasuna, M. Fujishima, T. Akita, and H. Tada, *J. Phys. Chem. C*, **113**, No. 38: 16711 (2009).
5. Y. Jin-Nouchi, S. Naya, and H. Tada, *J. Phys. Chem. C*, **114**, No. 39: 16837 (2010).
6. M. A. Zhukovskiy, A. L. Stroyuk, V. V. Shvalagin, N. P. Smirnova, O. S. Lytvyn, and A. M. Eremenko, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **203**, Nos. 2–3: 137 (2009).
7. H. Tada, T. Mitsui, T. Kiyonaga, T. Akita, and K. Tanaka, *Nature Materials*, **5**: 782 (2006).
8. Y. Jin-Nouchi, T. Akita, and H. Tada, *Chem. Phys. Chem.*, **11**, No. 11: 2349 (2010).
9. L. Andronic, L. Isac, and A. Duta, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **221**, No. 1: 30 (2011).
10. S.-I. Eda, K. Moriyasu, M. Fujishima, S. Nomura, and H. Tada, *RSC Adv.*, **3**,

- No. 26: 10414 (2013).
11. H. Hu, J. Ding, S. Zhang, Y. Li, L. Bai, and N. Yuan, *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, No. 1: 1 (2013).
  12. K. Nagasuna, T. Akita, M. Fujishima, and H. Tada, *Langmuir*, **27**, No. 11: 7294 (2011).
  13. V. V. Shvalagin, A. L. Stroyuk, I. E. Kotenko, and S. Ya. Kuchmiy, *Teoret. Ekhksperim. Khimiya*, **43**, No. 4: 215 (2007) (in Russian).
  14. A. L. Stroyuk, V. V. Shvalagin, I. E. Kotenko, S. Ya. Kuchmiy, and V. F. Plyusnin, *Teoret. Ekhksperim. Khimiya*, **46**, No. 4: 212 (2010) (in Russian).
  15. V. V. Shvalagin, A. E. Raevskaya, A. L. Stroyuk, and S. Ya. Kuchmiy, *Teoret. Ekhksperim. Khimiya*, **43**, No. 3: 170 (2007) (in Russian).
  16. D. W. Bahnemann, C. Kormann, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **91**, No. 14: 3789 (1987).
  17. A. Wood, M. Giersig, M. Hilgendorff, A. Vilas-Campos, L. M. Liz-Marzan, and P. Mulvaney, *Aust. J. Chem.*, **56**, No. 10: 1051 (2003).
  18. O. L. Stroyuk, V. M. Dzhagan, V. V. Shvalagin, and S. Ya. Kuchmiy, *J. Phys. Chem. C*, **114**, No. 1: 220 (2010).
  19. A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, No. 4: 1562 (1997).
  20. A. L. Stroyuk, V. V. Shvalagin, and S. Ya. Kuchmiy, *Teoret. Ekhksperim. Khimiya*, **40**, No. 2: 94 (2004) (in Russian).
  21. Z. S. Medvedeva, O. N. Kalashnik, A. Ya. Kalashnikov, and O. B. Yatsenko, *Fiziko-Khimicheskie Svoistva Poluprovodnikovykh Veshchestv: Spravochnik* (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
  22. K. Seeger, *Semiconductor Physics* (Berlin–Heidelberg–New York–London: Springer-Verlag: 1991).
  23. Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **95**, No. 2: 525 (1991).
  24. J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, No. 33: 7239 (2000).
  25. D. Beydoun, R. Amal, G. Low, and S. McEvoy, *J. Nanoparticles Res.*, **1**, No. 4: 439 (1999).
  26. A. L. Stroyuk, V. V. Shvalagin, and S. Ya. Kuchmii, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **173**, No. 2: 185 (2005).