

Прозрачные фотоактивные ZnO–MgO–Ag₂O-покрытия на стеклах

© С.К. Евстропьев¹, Н.В. Никоноров¹, В.М. Киселев², А.С. Саратовский¹, Е.В. Колобкова¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: evstropiev@bk.ru

Поступила в редакцию 08.02.2019 г.

В окончательной редакции 08.02.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Приведены результаты синтеза и исследования оптических свойств прозрачных ZnO–MgO–Ag₂O-покрытий, сформированных полимерно-солевым методом на стеклах. Оптические свойства покрытий были исследованы методами оптической спектроскопии и фотолюминесценции. Структура оксидных покрытий была исследована в работе методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что увеличение содержания серебра в покрытиях приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны материала. Показано, что покрытия характеризуются высокой прозрачностью в видимой части спектра и обладают способностью генерировать синглетный кислород под действием УФ излучения (370 nm) и синего света (405 nm).

Ключевые слова: фотокатализатор, синглетный кислород, полимерно-солевой метод, ширина запрещенной зоны, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.21883/OS.2019.08.48045.61-19

Введение

В настоящее время разработке прозрачных фотоактивных покрытий различного назначения посвящены многочисленные исследования [1–10]. Среди различных фотоактивных материалов выделяются покрытия на основе оксидов титана и/или цинка, характеризующиеся высокой стабильностью, термостойкостью и механической прочностью, фотокаталитическими и бактерицидными свойствами, что важно для многих практических приложений.

Одной из важных для практики направлений развития фотокаталитических материалов является расширение спектрального диапазона их fotocувствительности в длинноволновую область. Это может обеспечить повышение их эффективности при использовании солнечного света в качестве источника излучения. Смещение fotocувствительности фотокатализаторов в длинноволновую часть спектра достигается за счет применения гетероструктурных композиций, содержащих наряду с ZnO и/или TiO₂ связанные с ними полупроводниковые частицы с меньшей шириной запрещенной зоны [10,11]. Другой подход к увеличению чувствительности фотокатализатора к видимому свету состоит во введении в его структуру тонких пленок или наночастиц металлов [8–15].

Одним из основных механизмов, определяющих фотокаталитические и бактерицидные свойства оксидных материалов, является генерация синглетного кислорода и других химически активных кислородных соединений [16,17]. Поэтому исследование процессов фото-

стимулированной генерации этих соединений является важным этапом разработки новых фотоактивных материалов.

Хорошо известно, что структура и оптические свойства оксидных покрытий существенно зависят от методов и условий их получения. Для формирования прозрачных фотоактивных оксидных покрытий используются различные способы: золь-гель процессы [1,4,5,8,9], распылительный пиролиз [14], полимерно-солевой метод [2,18,19] и другие.

Жидкостной полимерно-солевой метод получения оксидных покрытий основан на использовании пленкообразующих растворов, содержащих соли металлов и растворимый органический полимер, обеспечивающий высокую адгезию растворов к поверхности подложки и высокую однородность формируемых оксидных покрытий. Этот метод прост, экономичен, универсален и не требует сложного технологического оборудования.

Макроскопические кристаллы оксида цинка, наночастицы ZnO и покрытия на основе оксида цинка обладают способностью генерировать синглетный кислород под действием светового излучения, обладают фотокаталитическими и бактерицидными свойствами и перспективны для применения в медицине [1,2,17,20–24]. Установлено, что бактерицидные свойства оксида цинка и его способность к генерации синглетного кислорода существенно возрастают при введении в состав материала модифицирующих добавок [2,23].

Известно [20,25], что органо-неорганические композиции, содержащие частицы AgNO₃, диспергированные в полимерной матрице, характеризуются высокими фото-

каталическими [20] и бактерицидными свойствами [25] и перспективны для практических приложений.

Целью настоящей работы был синтез ZnO–MgO–Ag₂O-покрытий полимерно-солевым методом, исследование их спектральных свойств и способности генерировать синглетный кислород под действием светового излучения.

Синтез материалов и методика экспериментов

В качестве исходных компонентов для получения оксидных покрытий использовались водные растворы нитратов цинка, магния и серебра.

Известно [2,18,19], что введение в состав пленкообразующих растворов водорастворимого органического полимера — поливинилпирролидона (ПВП) обеспечивает их высокую адгезию к поверхности стекла и формирование высокооднородных покрытий. В настоящей работе при изготовлении пленкообразующих композиций были использованы растворы высокомолекулярного ПВП ($M_w = 1\,300\,000$; Sigma Adrich) в пропаноле-2, имеющие концентрацию полимера 3.7 или 11.3 wt.%. Увеличение содержания в композициях ПВП повышало однородность покрытий, однако существенно увеличивало вязкость композиций, что затрудняло процесс нанесения покрытий.

Для получения пленкообразующих композиций растворы нитратов металлов смешивались с растворами ПВП при комнатной температуре с помощью магнитной мешалки. Полученные жидкие композиции представляли собой однородные прозрачные жидкости.

В настоящей работе была использована серия пленкообразующих растворов, различающихся по содержанию нитрата серебра. В табл. 1 приведены данные о химическом составе использованных пленкообразующих растворов и полученных из них оксидных покрытиях.

В качестве подложек использовались покровные стекла для микроскопов, имеющие толщину 0.1 mm. Нанесение покрытий на подложки осуществлялось путем нанесения на поверхность стекла небольшого количества раствора или погружения стеклянных пластин в пленкообразующие растворы с последующим извлечением и сушкой. Процесс сушки покрытий осуществлялся на воздухе при комнатной температуре. После завершения сушки стекла с покрытиями помещались в электрическую муфельную печь и подвергались термообработке при температуре 550°C в течение 2 h. Использованный нами температурно-временной режим термообработки композиционных покрытий, состоящих из ПВП и нитратов металлов, применялся ранее в [2] и обеспечивал полное разложение нитратов и полимера и формирование однородных оксидных покрытий.

Измерения спектров поглощения материалов выполнялись на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 900 в диапазоне 250–800 nm.

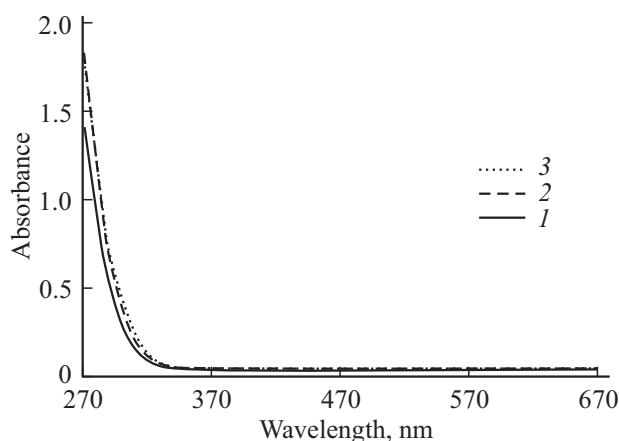


Рис. 1. Спектры поглощения исходного стекла (кривая 1), стекла с композиционным покрытием, содержащим 75.8% ПВП, 23.7% $Zn(NO_3)_2$, 0.3% $Ag(NO_3)_2$, 0.2% $Mg(NO_3)_2$ (кривая 2) и стекла с композиционным покрытием, содержащим 74.8% ПВП, 23.5% $Zn(NO_3)_2$, 1.5% $Ag(NO_3)_2$, 0.2% $Mg(NO_3)_2$ по массе (кривая 3).

Исследование кристаллической структуры материала покрытий осуществлялось методом рентгеноструктурного анализа на приборе Rigaku Ultima IV. Оценка размера нанокристаллов проводилась при использовании уравнения Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где d — средний размер кристаллов, K — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), λ — длина волны рентгеновского излучения, β — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах); θ — угол дифракции (угол Брэгга). На основании экспериментальных данных нами были также рассчитаны параметры кристаллической ячейки a и c для гексагональной структуры кристаллов ZnO в полученных покрытиях.

Для изучения морфологии покрытий был использован метод сканирующей электронной микроскопии. Измерения проводились на приборе VEGA3 TESCAN.

Определение способности синтезированных оксидных покрытий к генерации синглетного кислорода осуществлялось путем измерения спектров фотолюминесценции покрытий в ближней ИК области спектра по методике, подробно описанной в [22]. Для возбуждения фотолюминесценции материала использовалось излучение светодиода HPR40E-50UV (максимум полосы генерации 370 nm). Спектры люминесценции исследовались на спектрометре SDH-IV (SOLAR Laser Systems, Республика Беларусь).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры поглощения образцов стекол с композиционными покрытиями типа „ПВП/нитраты металлов“. Из рисунка видно, что в

Таблица 1. Химический состав пленкообразующих растворов и полученных покрытий

| Номер образца | Химический состав растворов, wt.% | | | | | | Химический состав покрытий, mol.% | | |
|---------------|-----------------------------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------|-----------------------------------|-----|--------------------|
| | Вода | Пропанол-2 | Zn(NO ₃) ₂ | Mg(NO ₃) ₂ | Ag(NO ₃) ₂ | ПВП | ZnO | MgO | Ag ₂ O* |
| 1 | 54.53 | 38.96 | 1.55 | — | — | 4.96 | 100 | — | — |
| 2 | 54.52 | 38.96 | 1.55 | 0.01 | — | 4.96 | 98.8 | 1.2 | — |
| 3 | 54.52 | 38.95 | 1.55 | 0.01 | 0.01 | 4.96 | 98.5 | 1.2 | 0.3 |
| 4 | 54.51 | 38.95 | 1.55 | 0.01 | 0.02 | 4.96 | 98.1 | 1.2 | 0.7 |
| 5 | 54.50 | 38.94 | 1.55 | 0.01 | 0.05 | 4.95 | 97.1 | 1.2 | 1.7 |
| 6 | 54.49 | 38.93 | 1.55 | 0.01 | 0.07 | 4.95 | 96.4 | 1.2 | 2.4 |
| 7 | 54.47 | 38.92 | 1.55 | 0.01 | 0.10 | 4.95 | 95.4 | 1.2 | 3.4 |

Примечание. Приведенные в таблице расчетные данные соответствуют нахождению серебра в форме оксида серебра Ag₂O.

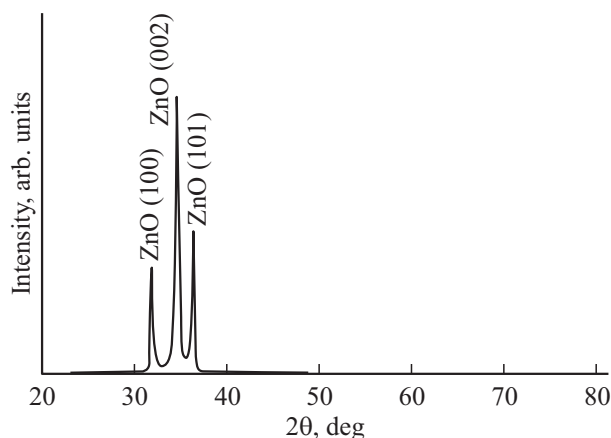


Рис. 2. Дифрактограмма покрытия 3 (см. табл. 1), сформированного на поверхности стекла.

спектрах образцов не проявляется полоса в области 450–500 nm, характерная для плазмонного поглощения наночастиц Ag [12,26]. Это согласуется с данными, приведенными в работе [20], в которой было показано, что эта полоса поглощения появляется в спектрах композиционных покрытий ПВП/Zn(NO₃)₂/AgNO₃ только после их облучения УФ светом.

Отметим, что все полученные в настоящей работе образцы характеризуются высокой прозрачностью в видимой и ближней УФ частях спектра, что свидетельствует об отсутствии в структуре покрытий крупных оптических неоднородностей. Это соответствует результатам, полученным при электронно-микроскопическом исследовании композиционных покрытий „ПВП/нитрат магния“ [19].

Термообработка образцов привела к формированию на поверхности стекла оксидных покрытий. На рис. 2 представлены данные рентгенофазового анализа ZnO–MgO–Ag₂O-покрытия, сформированного на поверхности стекла после термообработки при 550°C в течение 2 h. На приведенной дифрактограмме покрытия видны пики гексагональных кристаллов ZnO, имеющих

структуру вюрцита. Расчеты по формуле (1) показали, что размер ZnO-кристаллов составляет 37 nm.

Пространственная ориентация преимущественного направления роста ZnO-кристаллов была оценена при использовании значения коэффициента текстуры $TC_{(hkl)}$, определяемого по формуле [24,27,28]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum I_{hkl}/I_{0(hkl)}}, \quad (2)$$

где $I_{(hkl)}$ — экспериментально измеренная относительная интенсивность пика, соответствующая отражению от плоскости (hkl) , $I_{0(hkl)}$ — стандартная относительная интенсивность пика от этой плоскости, взятая из данных карты JCPDS для этого кристалла, и n — число дифракционных пиков. Значения $I_{(hkl)}$ и $I_{0(hkl)}$, а также рассчитанные величины $TC_{(hkl)}$ приведены в табл. 2.

Значительное отклонение величины текстуры $TC_{(002)}$ кристаллов ZnO в покрытии от единицы ($TC_{(002)} > 1$) указывает на их преимущественную ориентацию вдоль плоскости (002) в направлении, перпендикулярном поверхности стекла. Такой вид дифрактограмм кристаллов оксида цинка часто наблюдается при их росте на предварительно осажденных затравочных кристаллах при диффузии компонентов в направлении, перпендикулярном поверхности, из жидкой или газовой фазы [28–30] или при формировании тонких слоев ZnO-кристаллов при тесном контакте с поверхностью стеклянной подложки [31].

Сопоставление параметров кристаллической решетки ZnO в покрытии с данными традиционных объемных образцов ZnO (JCPDS card No. 36-1451) показывает (табл. 2), что размеры кристаллической ячейки кристаллов, сформировавшихся на поверхности стекла, несколько меньше стандартных значений. Некоторые отклонения от стандартных значений величин a и c наблюдались ранее в тонких пленках ZnO с добавками In [24] и Al [32] и приписывались действующим в этих пленках структурным напряжениям.

На рис. 3 представлен электронно-микроскопический снимок поверхности ZnO–MgO–Ag₂O-покрытия, сфор-

Таблица 2. Тектурные коэффициенты $TC_{(hkl)}$ и параметры кристаллической решетки кристаллов оксида цинка

| Плоскость | Гексагональные кристаллы ZnO (JCPDS card No. 36-1451) | | | | Кристаллы ZnO в ZnO–MgO–Ag ₂ O в покрытии 3 | | | | |
|-----------|---|---------------|---------------|-------|--|--------------|---------------|---------------|-------|
| | $I_{0(hkl)}$ | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | c/a | $I_{(hkl)}$ | $TC_{(hkl)}$ | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | c/a |
| (100) | 57.6 | 3.250 | 5.207 | 1.602 | 128 | 0.55 | 3.247 | 5.182 | 1.596 |
| (002) | 41.5 | | | | 468 | 2.02 | | | |
| (101) | 100 | | | | 100 | 0.43 | | | |

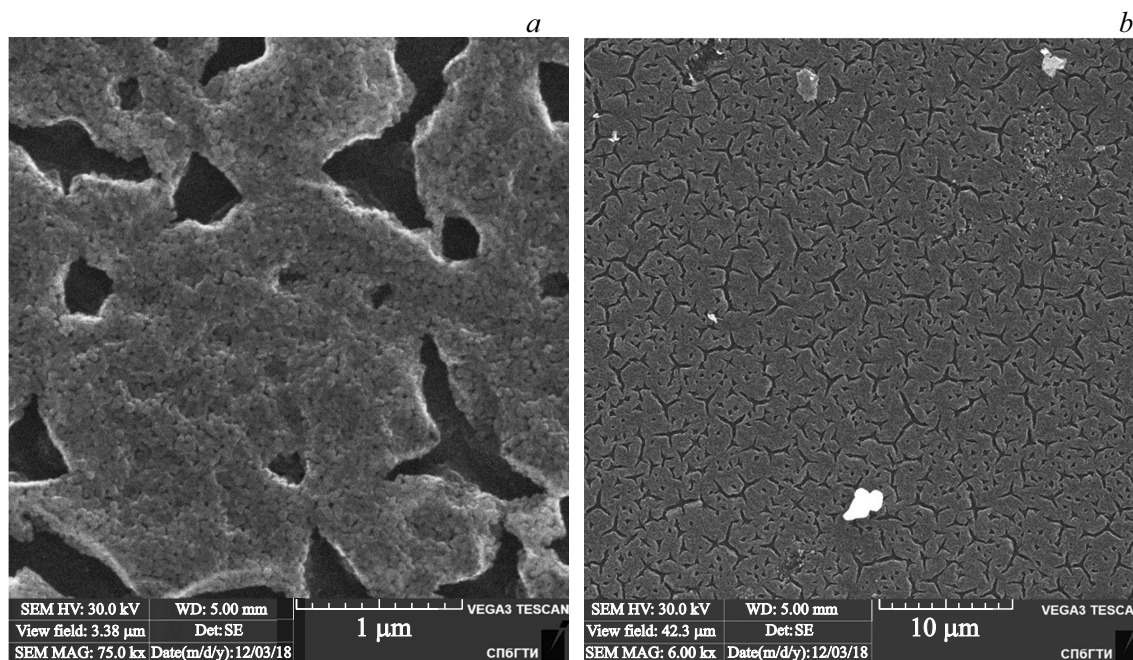


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки квадратных участков поверхности покрытия ZnO–MgO–Ag₂O, сформированного на поверхности стекла при использовании раствора 7 (табл. 1), с длиной стороны 3.38 (а) и 42.3 μm (b).

мированного на поверхности стекла при использовании раствора 7 (табл. 1). Из рис. 3,а видно, что покрытие полностью покрывает поверхность стекла, но содержит многочисленные трещины субмикронного размера. При большем увеличении (рис. 3,б) видно, что материал покрытия состоит из наночастиц размером 30–40 nm.

Эти результаты находятся в соответствии с данными расчета по формуле (1) размера нанокристаллов на основании данных рентгеноструктурного анализа.

На рис. 4 приведены спектры поглощения образцов стекол с оксидными ZnO–MgO–Ag₂O-покрытиями, полученными после термообработки. Видно, что стекла с покрытиями в целом характеризуются довольно высокой прозрачностью в видимой части спектра.

В УФ области в спектрах покрытий наблюдается характерная для кристаллов ZnO экситонная полоса поглощения с максимумом $\lambda \sim 370 \text{ nm}$ [33]. Отметим, что интенсивность этой полосы поглощения существенно возрастает при увеличении содержания серебра в покрытиях.

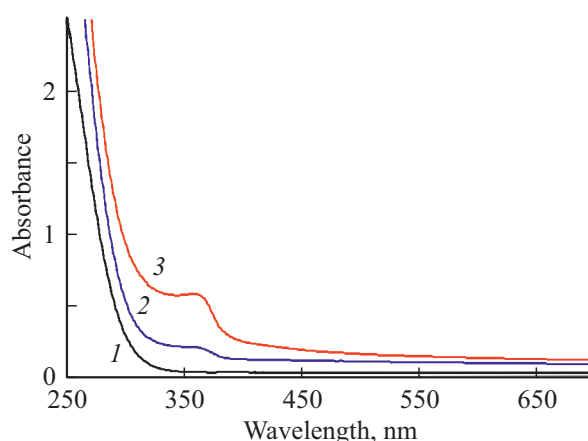


Рис. 4. Спектры поглощения стекла без покрытия (кривая 1); стекла с покрытием 5 (кривая 2); стекла с покрытием 7 (кривая 3).

Для расчета величин ширины запрещенной зоны в полученных полупроводниковых оксидных нанокристал-

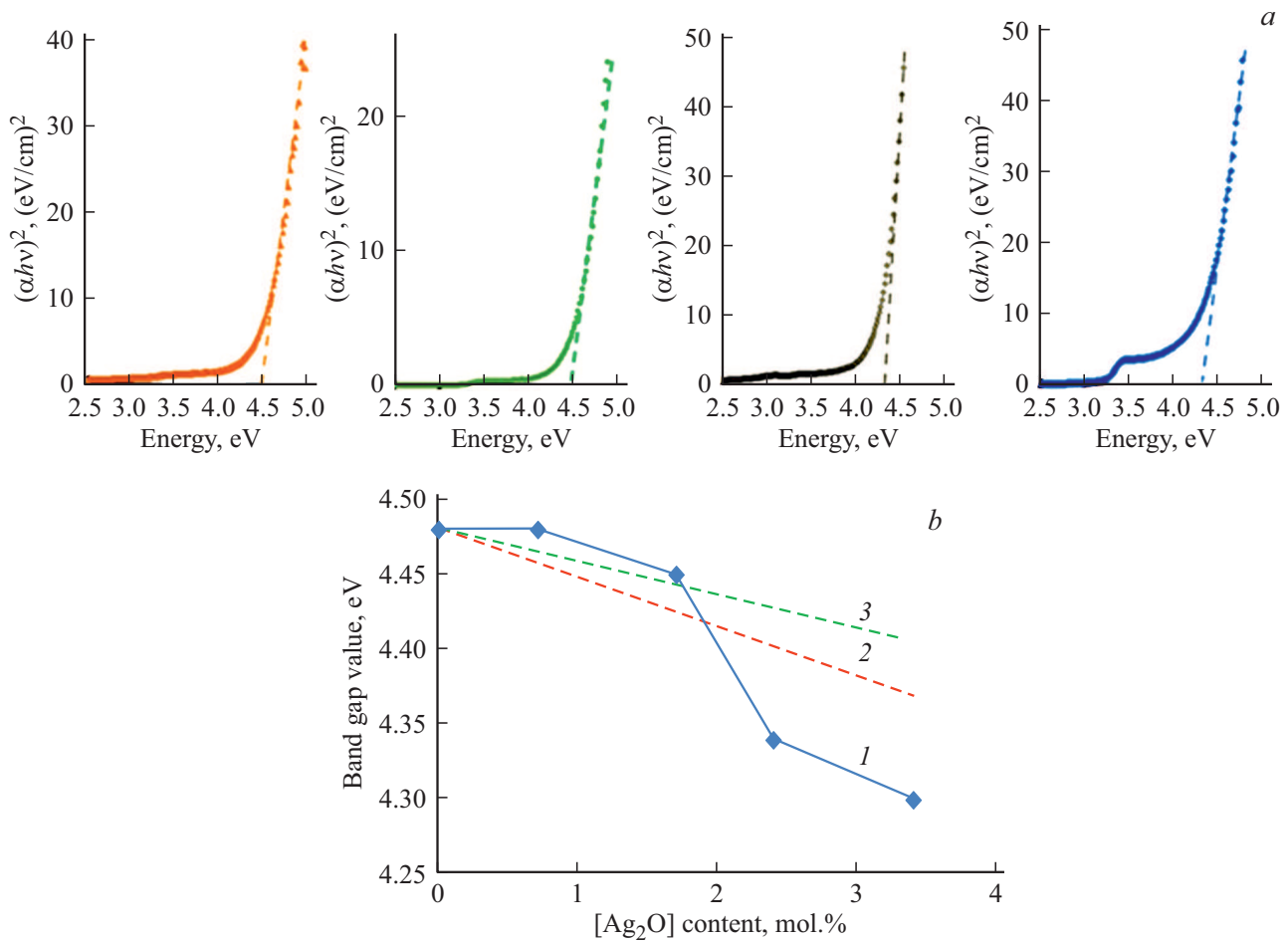


Рис. 5. (а) Зависимости $(\alpha hv)^2$ от энергии кванта hv для оксидных покрытий ZnO–MgO–Ag₂O с содержанием Ag₂O 0.7, 1.7, 2.4, 3.4% (слева направо). (б) Зависимости ширины запрещенной зоны материала покрытий от содержания Ag₂O: результаты обработки экспериментальных данных по уравнению Таука (3) (кривая 1), по уравнению (6) при $E_g^{\text{Ag}_2\text{O}} = 1.3$ eV [27] (кривая 2) и при $E_g^{\text{Ag}_2\text{O}} = 2.25$ eV [24] (кривая 3).

лах использовалось уравнение Таука [34], которое для прямозонных полупроводниковых может быть записано в следующем виде:

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g), \quad (3)$$

где hv — энергия фотона, E_g — ширина запрещенной зоны полупроводниковой частицы, A — постоянная, α — коэффициент поглощения. Графики в координатах $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ позволяли определить E_g путем линейной экстраполяции полученных зависимостей на ось x (рис. 5).

Полученные значения E_g для покрытий 1 и 2, не содержащих серебра, были близки и составляли 4.51 eV, что заметно превосходит величину E_g макроскопических кристаллов оксида цинка (~ 3.37 eV [35]). Это может быть связано как с небольшим изменением химического состава покрытий при введении в их состав MgO, так и с незавершенностью процессов структурообразования материалов покрытий [36].

Ширина запрещенной зоны Ag₂O значительно меньше, чем у оксидов цинка и магния. Значения $E_g^{\text{Ag}_2\text{O}}$, приведенные в [37–40], существенно различаются для кристаллов, имеющих различную морфологию и размер и полученных различными методами. В [38] приведено значение $E_g^{\text{Ag}_2\text{O}} = 1.3 \pm 0.3$ eV, полученное для тонких (толщина несколько десятков нанометров) пленок Ag₂O, полученных окислением металлического серебра. В кристаллах Ag₂O, сформированных с электроосаждением, значения $E_g^{\text{Ag}_2\text{O}}$ составляли 1.46 eV [39]. Близкое значение $E_g^{\text{Ag}_2\text{O}}$ (1.45 eV) было получено в [40] для нанокристаллов, полученных осаждением из растворов. Величина $E_g^{\text{Ag}_2\text{O}}$ в тонких пленках, полученных в [37] осаждением из растворов и имеющих толщину 50–100 nm, составила 2.25 eV.

Для оценки характера изменения E_g при варьировании химического состава в двухкомпонентных полупроводниковых материалах, состоящих из полупроводников A и B , в предположении выполнимости закона Вергар-

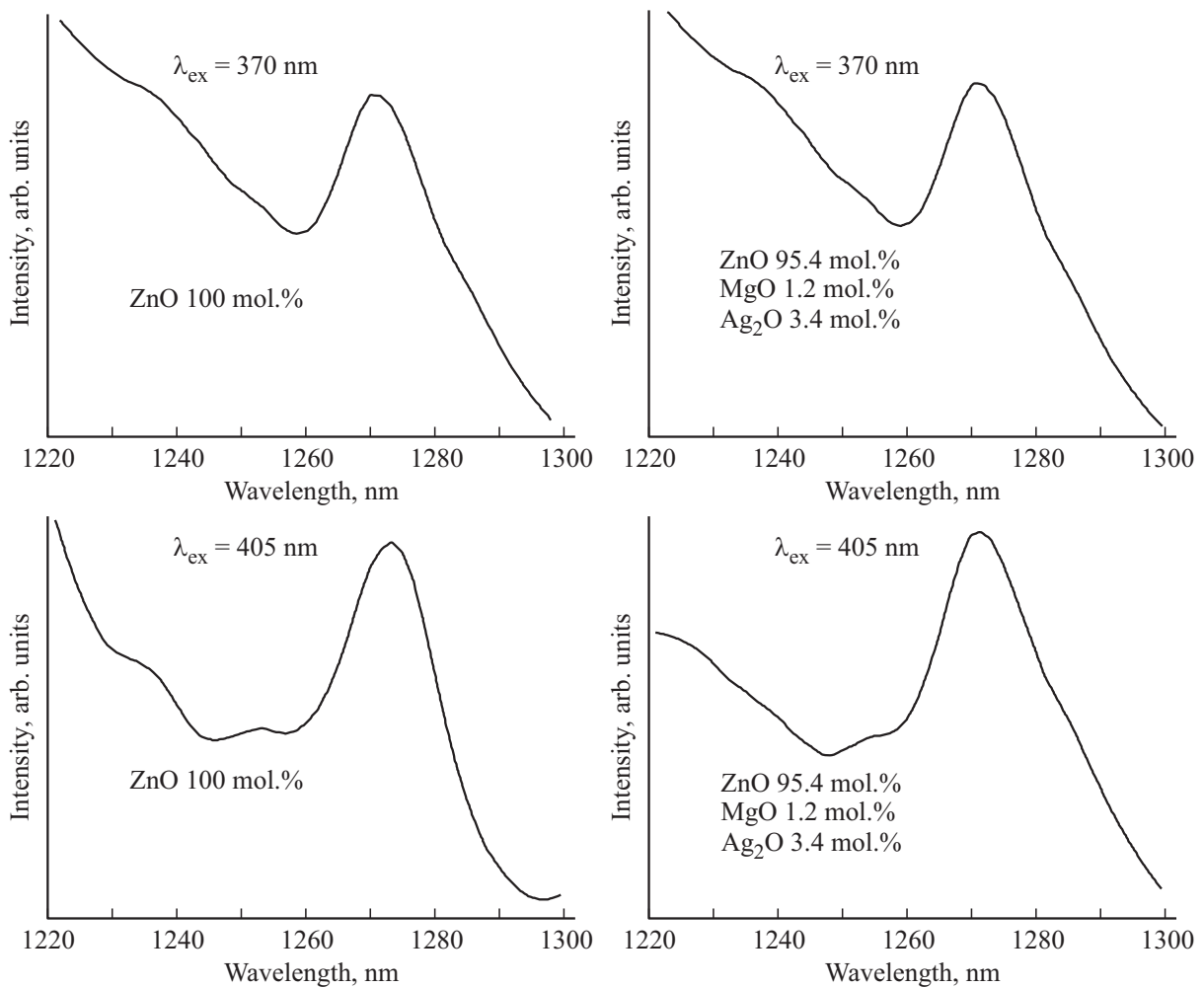


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции в ближней ИК области образцов стекол с покрытиями 1 и 7 при возбуждении на $\lambda_{ex} = 370$ и 405 nm.

да [41], может быть использовано уравнение:

$$E_g^{AB} = xE_g^A + (1 - x)E_g^B - bx(1 - x), \quad (4)$$

где E_g^A и E_g^B — значения ширины запрещенной зоны полупроводников *A* и *B* соответственно; *x* — мольная доля полупроводника *A* в двухкомпонентном композите; *b* — фактор нелинейности. При этом, чем больше разница в значениях E_g^A и E_g^B , в тем большей степени величина *b* отклоняется от 1.

В [36,42,43] уравнение (4) было применено для описания характера изменения E_g в двухкомпонентных композиционных материалах ZnO–MgO. В [36,43] использовалась линейная аппроксимация зависимости E_g от мольной доли MgO ($b = 0$ в уравнении (4)), несмотря на существенное различие в величинах E_g^{ZnO} и E_g^{MgO} .

Учитывая, что формальное изменение химического состава материала покрытий невелико (табл. 1), оценим изменение E_g материала покрытия при увеличении содержания в нем Ag₂O, используя уравнение (4). Если материал синтезированных нами покрытий условно рассматривать как двухкомпонентный (ZnO–MgO (компо-

нент 1) и Ag₂O (компонент 2), то уравнение (4) можно записать в виде

$$E_g^{(ZnO/MgO)-Ag_2O} = x_{Ag_2O} E_g^{Ag_2O} + (1 - x_{Ag_2O}) E_g^{(ZnO/MgO)} - bx_{Ag_2O}(1 - x_{Ag_2O}), \quad (5)$$

где $E_g^{(ZnO/MgO)-Ag_2O}$ — ширина запрещенной зоны материала покрытий; $E_g^{(ZnO/MgO)}$ и $E_g^{Ag_2O}$ — значения ширины запрещенной зоны его компонентов; x_{Ag_2O} — мольная доля Ag₂O в покрытиях. Учитывая, что величина x_{Ag_2O} мала и полагая, что значение *b* невелико, изменение ширины запрещенной зоны $E_g^{(ZnO/MgO)-Ag_2O}$ материала покрытия при увеличении мольной доли Ag₂O выражается линейной зависимостью от x_{Ag_2O} :

$$E_g^{(ZnO/MgO)-Ag_2O} = E_g^{(ZnO/MgO)} + (E_g^{Ag_2O} - E_g^{(ZnO/MgO)})x_{Ag_2O}. \quad (6)$$

Для сопоставления с экспериментальными данными, приведенными на рис. 4, *d*, были построены (рис. 5) зависимости, рассчитанные с использованием уравнения (6)

и различные значения $E_g^{\text{Ag}_2\text{O}} = 1.3 \text{ eV}$ [38] (кривая 2) и 2.25 eV [37] (кривая 3). Сопоставление экспериментальных данных (кривая 1) с результатами расчетов (кривые 2, 3) показывает, что расчетные кривые правильно отражают тенденцию изменения E_g материала покрытия с увеличением содержания в нем Ag_2O . Однако при высоких содержаниях Ag_2O экспериментально определенные значения $E_g^{\text{(ZnO/MgO)-Ag}_2\text{O}}$ существенно меньше расчетных значений. Таким образом, наблюдаемое в настоящей работе существенное уменьшение ширины запрещенной зоны материала покрытий при увеличении содержания в них Ag_2O может быть связано как с изменением их химического состава, так и с изменением структуры покрытий.

На рис. 6 приведены спектры фотолюминесценции полученных покрытий в ближней ИК области спектра при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 370$ и 405 nm . Видно, что в спектрах всех покрытий наблюдается полоса люминесценции с максимумом $\lambda = 1270 \text{ nm}$, характерная для синглетного кислорода [22]. Наблюдаемая относительно небольшая интенсивность этой полосы определяется малой толщиной полученных нами покрытий. Полученные результаты согласуются с данными работы [2], в которой было показано, что тонкие прозрачные бактерицидные покрытия на основе оксида цинка обладают способностью генерировать синглетный кислород под действием УФ излучения.

Сочетание высокой прозрачности полученных покрытий в видимой части спектра с их способностью генерировать химически активный синглетный кислород под действием УФ излучения определяет перспективность их использования для формирования фотоактивных компонентов медицинской техники [5].

Выводы

Полимерно-солевой метод, основанный на использовании пленкообразующих растворов, содержащих соли металлов и растворимый органический полимер, позволяет сформировать на поверхности стекол фотоактивные $\text{ZnO-MgO-Ag}_2\text{O}$ -покрытия. Покрытия характеризуются прозрачностью в видимой части спектра, обладают способностью генерировать синглетный кислород под действием УФ излучения и состоят из оксидных наночастиц, имеющих размер около 30 nm . Ширина запрещенной зоны материала покрытий существенно уменьшается при увеличении содержания Ag_2O в материале покрытия.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Torres Martínez D.Y., Castanedo Pérez R., Torres Delgado G., Zelaya Ángel O. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2012. V. 235. P. 49.
- [2] Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Kiselev V.M., Evstropiev K.S., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 14504.
- [3] Zhang J., Li S., Chen L., Pan Y., Yang S. // IOSR J. of Engineering. 2012. V. 2. P. 50.
- [4] Barton I., Matejec V., Matousek J. // J. Photochem. Photobiol. Chem. 2016. V. 317. P. 72.
- [5] Евстропьев С.К., Вольнкин В.М., Киселев В.М., Дукельский К.В., Евстропьев К.С., Демидов В.В., Гатчин Ю.А. // Квант. электрон. 2017. Т. 47. № 12. С. 1125; Evstrop'ev S.K., Volynkin V.M., Kiselev V.M., Dukelskii K.V., Evstrop'ev K.S., Demidov V.V., Gatchin Yu.A. // Quantum Electronics. 2017. V. 47. N 12. P. 1125.
- [6] Xiao G., Zhang X., Zhao Y., Su H., Tan T. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 292. P. 756.
- [7] Hoshimoto K., Irie H., Fujishima A. // Jap. J. Appl. Phys. 2005. V. 44. N 12. P. 8269.
- [8] Poongodi G., Anandan P., Mohan Kumar R., Jayavel R. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectr. 2015. V. 148. P. 237.
- [9] Leyland N.S., Podporska-Carroll J., Browne J., Hinder S.J., Quilty B., Pillai S.C. // Sci. Rep. 2016. V. 6. Article number: 24770.
- [10] Rehman S., Ullah R., Butt A.M., Gohar N.D. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 170. N 2–3. P. 560. doi 10.1016/j.jhazmat.2009.05.064
- [11] Tian Q., Wu W., Yang S., Liu J., Yao W., Ren F., Jiang C. // Nanoscale Research Lett. 2017. 12 : 221. 10 p. doi 10.1186/s11671-017-2005-0
- [12] Belder C., Hinojosa M., Bedia J., Tobajas M., Alvarez M.A., Rodriguez-González V., Rodriguez J.J. // Materials. 2017. V. 10. P. 960. doi 10.3390/ma10080960
- [13] Thongrom B., Amornpitoksuk P., Suwanboon S., Baltrusaitis J. // Korean J. Chem. Eng. 2014. V. 31. N 4. P. 587.
- [14] Sutano H., Nurhasanah I., Hidayanto E. // Mater. Sci. Forum. 2015. V. 827. P. 3.
- [15] Fageria P., Gangopadhyay S., Pande S. // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 24962.
- [16] Li Y., Zhang W., Niu J., Chen Y. // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 5164.
- [17] Киселев В.М., Евстропьев С.К., Стародубцев А.М. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 5. С. 798. Kiselev V.M., Evstropiev S.K., Starodubtsev A.M. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. N 5. P. 809.
- [18] Evstropiev S.K., Gatchin Yu.A., Evstropiev K.S., Romanova E.B. // Opt. Engineering. 2016. V. 55. N 4. 047108.
- [19] Дукельский К.В., Евстропьев С.К. // Опт. журн. 2010. Т. 77. № 1. С. 58–64. Dukel'skii K.V., Evstrop'ev S.K. // J. Opt. Technol. 2010. V. 77. N 1. P. 45.
- [20] Истомина О.В., Евстропьев С.К., Колобкова Е.В., Трофимов А.О. // Опт. и Спектр. 2018. Т. 124. В. 6. С. 742. Istomina O.V., Evstropiev S.K., Kolobkova E.V., Trofimov A.O. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. N 6. P. 774.

- [21] Pyne S., Sahoo G.P., Bhui K., Bar H., Sarkar P., Samanta S., Maity A., Misra A. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectr.* 2012. V. 93. P. 100.
- [22] Киселев В.М., Кисляков И.М., Бурчинов А.Н. // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 120. № 4. С. 545. Kiselev V.M., Kislyakov I.M., Burchinov A.N. // *Opt. Spectrosc.* 2016. V. 120. N 4. P. 520.
- [23] Martínez Julca M.A., Rivera I., Perales-Pérez O., Bailón S., Pérez M. Li-doped ZnO nanoparticles as novel direct generator of singlet oxygen for potential photodynamic therapy applications. *MRS Online Proceedings Library.* 2015. V. 1784 (Symposium R–Photoactive Nanoparticles and Nanostructures), mrss 15-2136565. doi 10.1557/opl.2015.625
- [24] Manoharan C., Pavithra G., Dhanapandian S., Dharmodharan P. // *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectr.* 2015. V. 149. P. 793.
- [25] Yalcinkaya F., Lubasova D. // *Polymers for Adv. Technol.* 2017. V. 28. N 1. P. 137.
- [26] Обрацзов П.А., Нащечкин А.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Панфилова А.В., Брунков П.Н. // *ФТТ.* 2013. Т. 55. В. 6. С. 1180. Obratsov P.A., Nashchekin A.V., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Panfilova A.V., Brunkov P.N. // *Physics of the Solid State.* 2013. V. 55. N 6. P. 1272.
- [27] Znaidi L., Touam T., Vrel D., Souded N., Yahia S.B., Brinza O., Fischer A., Boudrioua A. // *Coatings.* 2013. V. 3. P. 126. doi 10.3390/coatings3030126.
- [28] Zhao J.-L., Li X.-M., Zhang S., Yang C., Gao X.-D., Yu W.-D. // *J. Mater. Res.* 2006. V. 21. N 9. P. 2185.
- [29] Larcheri S., Armellini C., Rocca F., Kuzmin A., Kalendarev R., Dalba G., Graziola R., Purans J., Pailharey D., Jandard F. // *Superlattices and Microstructures.* 2006. V. 39. P. 267.
- [30] Plakhova T.V., Shestakov M.V., Baranov A.N. // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. P. 469.
- [31] Kolobkova E.V., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Vasilyev V.N., Evstropyev K.S. // *Opt. Mater.* 2017. V. 73. P. 712.
- [32] Zhang J., Que W. // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2010. V. 94. N 12. P. 2181.
- [33] Guo L., Yang S., Yang C., Yu P., Wang J., Ge W., Wong G.K.L. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. P. 2901.
- [34] Tauc J. // *Mater. Res. Bull.* 1968. V. 3. P. 37.
- [35] Znaidi L. // *Mater. Sci. and Engineering: B.* 2010. V. 174. N 1-3. P. 18.
- [36] Evstropiev S.K., Soshnikov I.P., Kolobkova E.V., Evstropyev K.S., Nikonorov N.V., Khrebtov A.I., Dukelskii K.V., Kotlyar K.P., Oreshkina K.V., Nashekin A.V. // *Opt. Mater.* 2018. V. 82. P. 81.
- [37] Varkey A.J., Fort A.F. // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 1993. V. 29. N 3. P. 253.
- [38] Tjeng L.H., Meinders M.B.J., van Elp J., Ghijsen J., Sawatzky G.A., Johnson R.L. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. N 5. P. 3191.
- [39] Ida Y., Watase S., Shinagawa T., Watanabe M., Chigane M., Inaba M., Tasaka A., Izaki // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 1254.
- [40] Lyu L.M., Wang W.C., Huang M.H. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 14167.
- [41] Denton A.R., Ashcroft N.W. // *Phys. Rev. A.* 1991. V. 43. P. 3161.
- [42] Koike K., Hama K., Nakashima I., Takada G., Ogata K., Sasa S., Inue M., Yano M. // *J. Cryst. Growth.* 2005. V. 278. P. 288.
- [43] Ohtomo A., Kawasaki M., Koida T., Masubuchi K., Koizumi H., Sakurai Y., Yoshida Y., Yasuda T., Segawa Y. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. P. 2466.