

## Фотоактивные Cu-содержащие наноконпозиты ZnO–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

© А. Тинку<sup>1</sup>, А.А. Шелеманов<sup>1</sup>, С.К. Евстропьев<sup>1,2,3</sup>, Н.В. Никоноров<sup>1</sup>, А.В. Караваева<sup>4</sup>, В.М. Киселев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> НПО „ГОИ им. С.И. Вавилова“,  
192171 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,  
197022 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: artem.tinku@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

В окончательной редакции 05.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

Фотоактивные Cu-содержащие наноконпозиты ZnO–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезированы полимерно-солевым методом. Для изучения структуры и свойств материалов использованы методы люминесцентной спектроскопии и рентгенофазового анализа. Показано, что полученные наноконпозиты обладают способностью к фотогенерации синглетного кислорода под действием УФ и синего света. Синтезированные материалы состоят из наноразмерных гексагональных кристаллов ZnO и кубических кристаллов ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, легированных Cu. Исследование люминесцентных свойств показало, что наноконпозиты могут быть использованы в качестве даун-конверторов света, преобразующих излучение из УФ-С диапазона в УФ-А и видимый спектральный диапазон.

**Ключевые слова:** синглетный кислород, наночастица, люминесценция, ZnO, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

DOI: 10.21883/OS.2022.10.53628.3275-22

### 1. Введение

Хорошо известно, что одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов и твердых бактерицидных сред являются материалы на основе оксида цинка [1–5]. Особенно эффективными являются гетероструктурные композиты на основе ZnO, включающие различные полупроводниковые и металлические наночастицы [5–10]. Фотогенерация химически активных форм кислорода (синглетный кислород [5,9,11,12], гидроксильные [13] и пероксидные [6,13] радикалы) играет ключевую роль в фотокаталитических процессах и антибактериальной активности материалов. Характеристики возбуждающего излучения, структура и морфология материалов оказывают сильное влияние на фотогенерацию активных форм кислорода [1,12–14]. Высокодисперсные материалы, характеризующиеся высокой удельной поверхностью, проявляют более высокую способность к фотогенерации активных форм кислорода и демонстрируют более высокие фотокаталитические свойства и антибактериальную активность по сравнению с макроскопическими аналогами [1]. Уменьшение размера частиц и оптимизация морфологии материалов используется для увеличения фотокаталитических и бактерицидных свойств [1,2,5,9,10,15,16]. Известно [5,9,17], что размер кристаллов в двухкомпонентных оксидных композитах меньше, чем в однокомпонентных аналогах, синтезированных в аналогичных условиях. Это явление

используется для уменьшения размера кристаллов в фотоактивных материалах и повышения их характеристик [5,9].

В [5,9,11] этот метод уменьшения размера частиц использовался для синтеза высокодисперсных фотоактивных материалов ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11], ZnO–SnO<sub>2</sub> [5] и ZnO–MgO–Ag [9]. Температурно-временные условия синтеза, использованные в [5,9,11], обеспечивали одновременное формирование двух различных кристаллических фаз (ZnO +  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]; ZnO + SnO<sub>2</sub> [5]; ZnO + MgO [9]) в структуре материала без их химического взаимодействия.

В этой работе мы применили повышенные температуры синтеза по сравнению с температурами, использованными в [5,9,11], с целью формирования наноконпозитов, состоящих из смеси маленьких и плотноупакованных гексагональных кристаллов ZnO и кубических кристаллов шпинели ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Фотокаталитические и бактерицидные свойства оксида цинка хорошо известны [3–10,15,16]. Использование ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в качестве фотокаталитического материала также было описано в [18–27]. В [27] было показано, что фотокаталитические свойства ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> возрастают при введении добавок меди в состав материала.

Cu-содержащие наноконпозиты системы ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуются высокими фотокаталитическими и бактерицидными свойствами, являются эффективными катализаторами для превращения CO<sub>2</sub> в различные ор-

Химический состав композитов и средний размер кристаллов ZnO в их структуре

Номер образца	Добавка CuO, масс.%			Средний размер кристаллов ZnO в композитах, nm
	ZnO	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuO, сверх 100%	
1	79.43	20.57	0.74	12.5
2	79.43	20.57	0.56	8.4
3	79.43	20.57	0.38	8.2
4	79.43	20.57	0.18	7.6
5	79.43	20.57	0.08	8.3

ганические соединения и могут быть использованы в качестве материалов для сенсоров [7,24,27,28]. В [7] было показано, что Cu-содержащие нанокompозиты на основе ZnO демонстрируют высокую антибактериальную активность, которая возрастает при увеличении содержания меди в материале.

Целью настоящей работы являлся синтез и изучение структуры, люминесцентных свойств и способности к фотогенерации химически активного синглетного кислорода Cu-содержащими ZnO–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> нанокompозитами.

## 2. Материалы и методы

В качестве исходных материалов в работе были использованы водные растворы Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>. Навески солей металлов растворялись в 50% растворе изопропилового спирта при комнатной температуре и смешивались с водным раствором поливинилпирролидона (ПВП) (K30,  $M_w = 25000–35000$  g/mol). Полученная смесь перемешивалась магнитной мешалкой в течение 30 min. Растворы подвергались сушке в сушильном шкафу при температуре 75°C. Полученные в результате сушки полимерно-солевые композиты были подвергнуты термической обработке в электрической печи при температуре 680°C в течение 2 h. Использованный температурно-временной режим термообработки обеспечивал полное разложение ПВП и солей металлов и образование оксидного композиционного материала [5,9]. В настоящей работе были синтезированы композиты с переменным содержанием меди. Химические составы полученных оксидных композитов приведены в таблице.

Рентгенофазовый анализ был использован для изучения кристаллической структуры полученных композитов. Исследования были выполнены на приборе Rigaku Ultima IV. Средний размер  $d$  кристаллов ZnO был рассчитан на основании полученных данных по формуле Шеррера.

Измерения фотолюминесценции порошков в УФ и видимом спектральных диапазонах выполнялись на флуоресцентном спектрофотометре Perkin Elmer LS-50B. Под действием внешнего излучения синглетный кислород демонстрирует характерную люминесценцию в

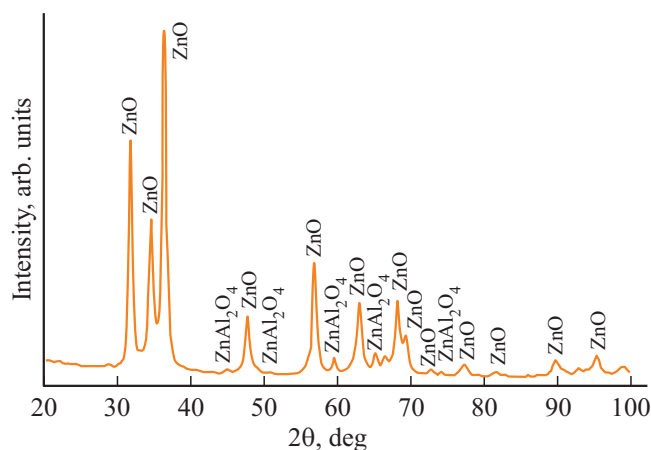


Рис. 1. Рентгенограмма композита 5.

ближней ИК области спектра ( $\lambda_{\max} = 1270$  nm) [29]. Для изучения фотогенерации нанокompозитами синглетного кислорода была применена экспериментальная установка, описанная в [30]. Для возбуждения люминесценции использовались светодиоды серии HPR40E-50UV ( $\lambda_{\max} = 370$  nm; плотность мощности 0.35 W/cm<sup>2</sup>) и ( $\lambda_{\max} = 405$  nm; плотность мощности 0.90 W/cm<sup>2</sup>).

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

### 3.1. Кристаллическая структура и морфология композитов

Рентгенофазовый анализ нанокompозитов показал наличие в них двух кристаллических фаз — гексагональных кристаллов ZnO со структурой вюрцита и кубических кристаллов шпинели ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 1). Интенсивность пиков ZnO на рентгенограммах существенно выше, чем кристаллов шпинели, что определяется значительно более высокой концентрацией этого компонента в нанокompозитах (таблица). Следует отметить отсутствие на рентгенограммах пиков кристаллов  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проявлявшихся на рентгенограммах, приведенных в [11]

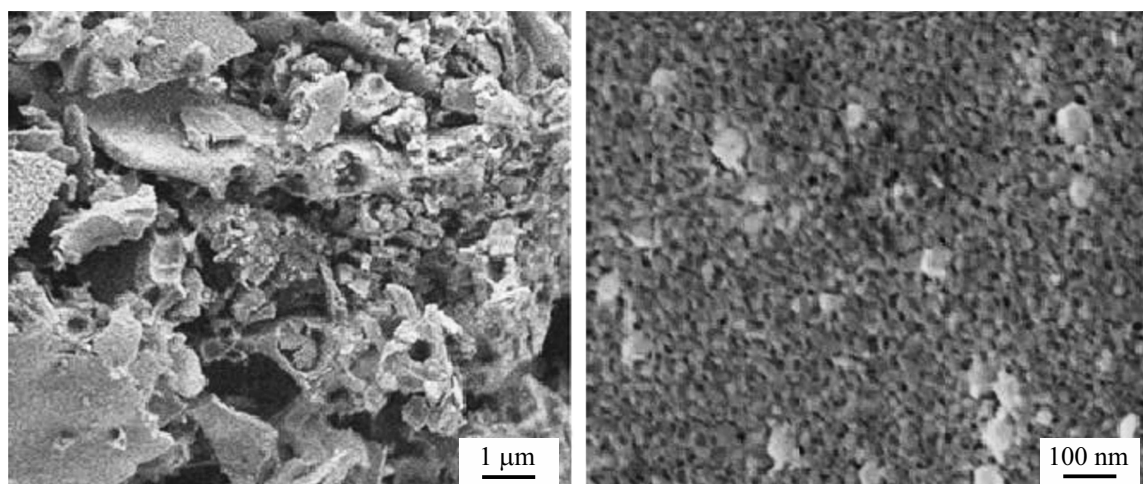


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки (при различных увеличениях) композита 3.

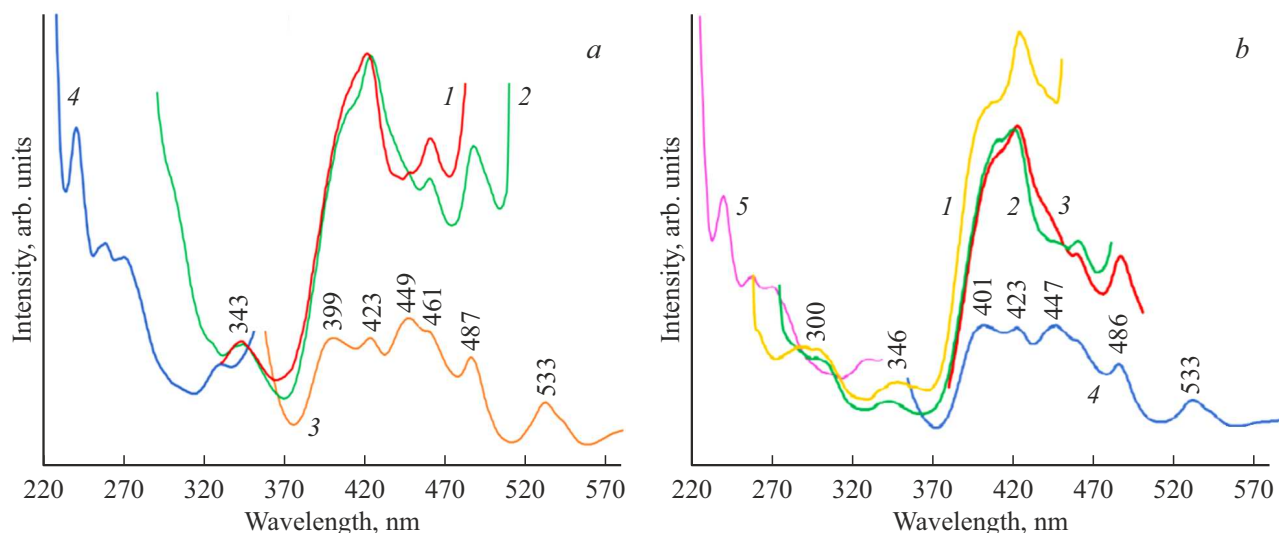


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции и возбуждения луминесценции образца 1 (а, кривые 1–3 и кривая 4 соответственно) и образца 5 (b, кривые 1–4 и кривая 5 соответственно). Длина волны возбуждения луминесценции: 257 (кривые 1); 270 (кривые 2); 330 (рис. а, кривая 3), 350 (рис. b, кривая 3), 390 nm (рис. b, кривая 4). Длина волны регистрации при измерении спектров возбуждения 390 nm.

для композитов ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сформированных при более низких температурах (550°C).

Кроме того, на рентгенограммах отсутствуют пики соединений меди. Это может быть связано как с относительно низкой концентрацией этого компонента в материалах, так и с возможным встраиванием ионов меди в кристаллические решетки цинксодержащих кристаллов. Значения параметров кристаллической решетки кристаллов ZnO в нанокomпозитах, рассчитанные на основании данных РФА, несколько меньше, чем данные, приведенные в обзоре [31] для кристаллов оксида цинка. Так, значения параметров решетки гексагональных кристаллов ZnO в композите 3 составили:  $a = 3.2444(6) \text{ \AA}$ ;  $c = 5.1938(12) \text{ \AA}$ , при этом

параметры решетки ZnO по данным [31] составляют:  $a = 3.2475\text{--}3.2501 \text{ \AA}$ ;  $c = 5.2042\text{--}5.2075 \text{ \AA}$ . Наблюдаемые меньшие значения параметров решетки ZnO могут объясняться встраиванием в нее ионов Cu<sup>2+</sup>, имеющих несколько меньший размер по сравнению с ионами Zn<sup>2+</sup> (ионные радиусы Cu<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> составляют 0.57 и 0.60 Å соответственно [32]). Известно, что ионы Cu<sup>2+</sup> легко замещают Zn<sup>2+</sup> в структуре кристаллов, вызывая небольшое сжатие элементарной ячейки кристаллов [33].

Это соответствует данным работы [34] о том, что материалы системы ZnO–CuO с содержанием меди менее 15% характеризуются однофазной кристаллической структурой Cu Zn<sub>1-x</sub>O типа вюртцита. Отметим также, что в [35,36] было показано, что ионы серебра

могут встраиваться в кристаллическую решетку оксида цинка и несколько ее деформировать, что находит свое отражение в изменении параметров решетки кристаллов.

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что влияние добавок меди на размер сформировавшихся кристаллов ZnO практически не проявляется (таблица). При изменении содержания добавок CuO от 0.08 до 0.56 wt.% размер кристаллов ZnO не изменяется и небольшое увеличение размеров этих кристаллов наблюдается лишь в образце 1 с максимальным содержанием (0.74 wt.%) добавок меди. Наблюдаемое слабое влияние на размер кристаллов оксида цинка добавок CuO может объясняться их низким содержанием в синтезированных композитах.

Пики кубических кристаллов  $ZnAl_2O_4$  шпинели (JCPDS № 05-0669) наблюдаются на рентгенограммах всех композитов. Присутствие в структуре композитов этих кристаллов находится в соответствии с литературными данными [27,37,38], свидетельствующими о том, что применение различных жидкофазных методов (соосаждение [27], золь-гель [38], полимерно-солевой метод [37]) обеспечивает формирование кристаллов шпинели  $ZnAl_2O_4$  при относительно более низких температурах ( $T > 550^\circ C$ , [15]) по сравнению с традиционным твердофазным синтезом ( $1300^\circ C$  [39]). На рис. 2 представлены электронно-микроскопические снимки композита 3. Видно, что порошок состоит из частиц микронного размера (рис. 2, а), имеет пористую структуру и состоит из небольших ( $\sim 10-15$  nm) наночастиц (рис. 2, б). Такая морфология обеспечивает высокую удельную поверхность материала, что в свою очередь, способствует его способности к фотогенерации химически активных форм кислорода.

### 3.2. Фотолюминесценция

В спектрах фотолюминесценции композитов наблюдаются многочисленные пики эмиссии с максимумами при 343, 399, 423, 440, 461, 487 и 533 nm (рис. 3). В материалах на основе оксида цинка часто наблюдаются два основных пика: экситонный пик вблизи края поглощения ZnO (380–420 nm) и широкая полоса эмиссии в видимой части спектра, являющаяся результатом переналожения нескольких полос люминесценции и обусловленная различными дефектами кристаллической структуры оксида цинка [40]. Так, в спектрах тонких пленок ZnO полосы люминесценции, связанные с дефектами кристаллов ZnO, наблюдались в [41] при 399, 417, 438, 453, 467 nm и в зеленой области спектра. Подробно механизмы люминесценции ZnO в видимой части спектра были рассмотрены в [42].

Введение меди в структуру кристаллов ZnO приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны [36] и в спектрах фотолюминесценции этих материалов также наблюдается несколько пиков эмиссии [43,44]. В спектре фотолюминесценции композита CuO–ZnO– $ZnAl_2O_4$  на-

блюдались полосы эмиссии с максимумами при 411, 433, 459 и 492 nm [44].

Наличие в спектрах люминесценции полос, связанных с собственными дефектами кристаллов оксида цинка, является дополнительным подтверждением встраивания ионов меди в структуру этих кристаллов. Отметим также, что присутствие собственных дефектов в структуре ZnO может способствовать усилению фотокаталитических свойств материалов [44–47].

Таким образом, на основании сопоставления экспериментально измеренных спектров люминесценции (рис. 3) с литературными данными можно заключить, что люминесценция в синей и зеленой частях спектра в синтезированных нами композитах определяется различными дефектами кристаллической структуры цинксодержащих оксидных кристаллов.

Полоса люминесценции с максимумом  $\lambda_{max} = 343$  nm может быть связана с эмиссией кристаллов  $ZnAl_2O_4$ . По литературным данным ([24,37,48–50]), значения ширины запрещенной зоны этих кристаллов, полученных различными методами, варьируются в широких пределах — от 3.9 до более 6.0 eV. Однако в [39,51] была показана возможность использования  $ZnAl_2O_4$  в качестве люминофора, излучающего свет, под действием жесткого УФ излучения ( $\lambda_{exc} < 200$  nm), в УФ-С спектральном диапазоне, что свидетельствует о том, что  $ZnAl_2O_4$  является широкозонным материалом.

Следует отметить, что эмиссия с  $\lambda_{max} = 343$  nm наблюдается при возбуждении УФ излучением ( $\lambda_{exc} = 240$  nm) (кривая 5, рис. 3, б). Таким образом, полученные нанокompозиты могут играть роль даун-конверторов, преобразующих излучение из УФ-С спектрального диапазона в УФ-А и видимую части спектра.

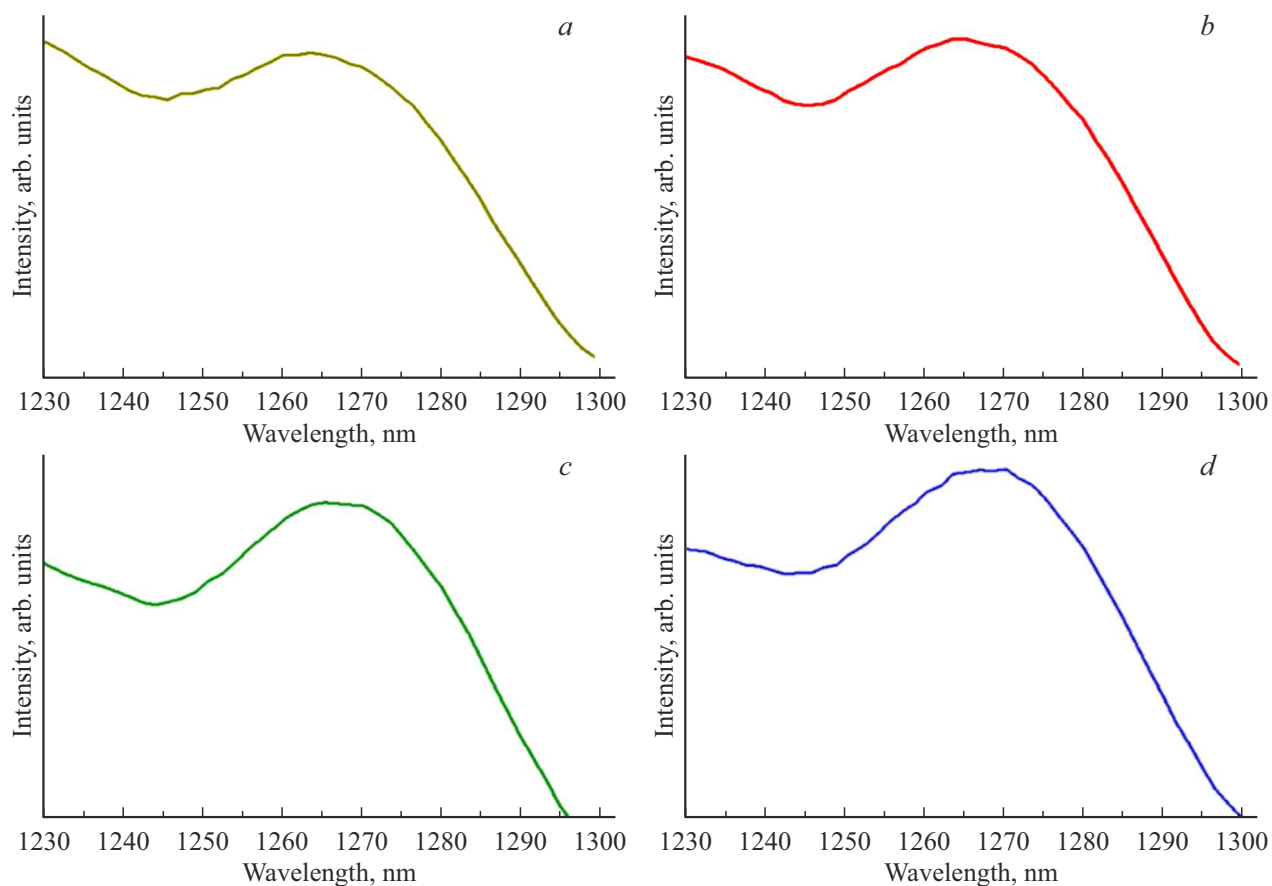
### 3.3. Фотогенерация синглетного кислорода

Эксперименты показали, что синтезированные материалы обладают способностью к фотогенерации синглетного кислорода как под действием излучения ближнего УФ диапазона, так и синего света. На рис. 4 представлены спектры фотолюминесценции Cu-содержащих композитов ZnO/ $ZnAl_2O_4$  в ближней ИК области спектра. На всех спектрах хорошо видна характерная для синглетного кислорода полоса люминесценции с максимумом  $\lambda_{max} = 1270$  nm.

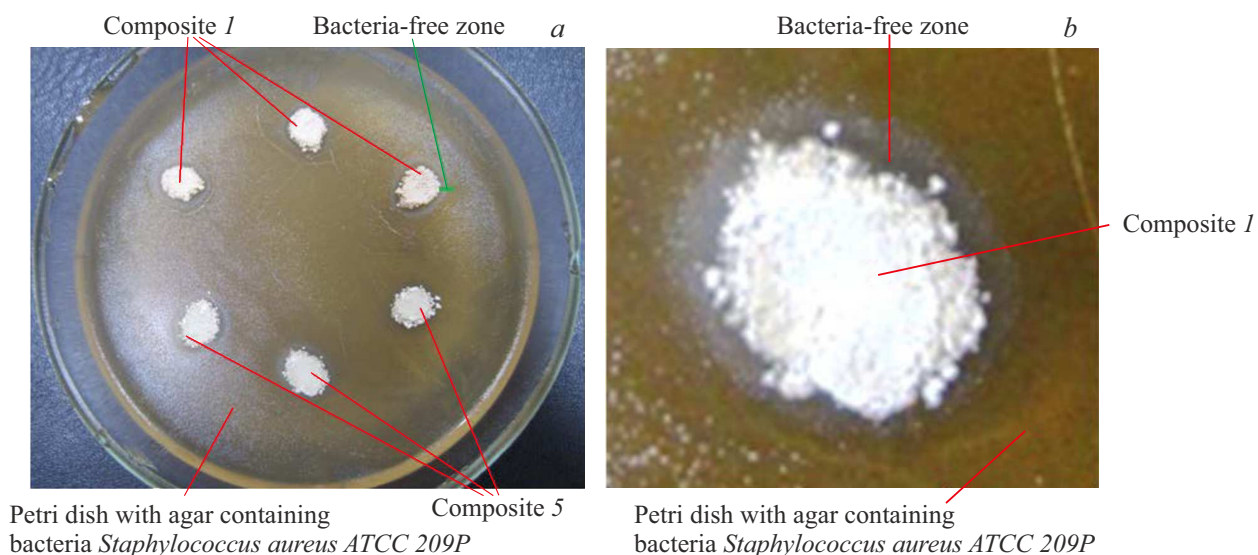
Из рис. 4 видно, что увеличение содержания меди приводит к некоторому возрастанию интенсивности полосы люминесценции синглетного кислорода.

### 3.4. Антибактериальная активность композитов

На рис. 5, а представлена фотография чашки Петри с агаром, содержащим бактерии *Staphylococcus aureus* ATCC 209P, с образцами композитов 1 и 5. Видно, что вокруг каждого из образцов сформировалась зона



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции ( $\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$ ) в ближней ИК области спектра Cu-содержащих композитов ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с различным содержанием меди. Содержание CuO, wt%: 0.08 (a); 0.18 (b); 0.56 (c); 0.74 (d).



**Рис. 5.** Фотографии, иллюстрирующие антибактериальную активность композита 1.

несколько более темного оттенка, свободная от бактерий. На рис. 5, b сегмент этой фотографии приведен в увеличенном масштабе. Таким образом, эксперименты показали, что полученные нанокомпозиты об-

ладают антибактериальной активностью против грамположительных бактерий. Существенного различия в ширине зоны, свободной от бактерий, в экспериментах не наблюдалось. Это может быть связано с внедрением



ионов меди в структуру оксидных кристаллов в полученных нами наноккомпозитах.

Вместе с тем композиты продемонстрировали отсутствие антибактериальной активности в отношении представителя грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* ATCC 25922. Причины наблюдаемого различия в антибактериальной активности полученных композитов относительно различных бактерий нуждаются в дополнительном исследовании.

#### 4. Заключение

Cu-содержащие композиты ZnO–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> были синтезированы полимерно-солевым методом. Структура полученных композитов включает гексагональные нанокристаллы ZnO (размер 7.6–12.5 nm) и кубические кристаллы шпинели. Ионы меди, введенные в состав исходных растворов, при термообработке внедряются в структуру цинксодержащих кристаллов, вызывая их деформацию.

В спектрах фотолуминесценции композитов наблюдаются многочисленные полосы эмиссии в ближней УФ и видимой частях спектра. Синтезированные наноккомпозиты могут играть роль даун-конверторов, преобразующих излучение из УФ-С спектрального диапазона в УФ-А и видимую части спектра.

Синтезированные Cu-содержащие ZnO–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> композиты демонстрируют способность генерировать синглетный кислород под действием излучения ближнего УФ диапазона и синего света. Введение в состав материалов меди, а также частичное замещение ZnO кристаллами ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> усиливают способность к фотогенерации синглетного кислорода. Эксперименты показали, что наноккомпозиты обладают антибактериальной активностью против грамм-положительных бактерий.

#### Благодарности

Данное исследование было поддержано Российским Научным Фондом (грант № 20-19-00559).

Авторы выражают благодарность Н.К. Кузьменко и Р.В. Садовническому за помощь при проведении рентгенофазового анализа материалов.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] K.R. Raghupathi, R.T. Koodali, A.C. Manna. *Langmuir*, **27** (7), 4028 (2011). DOI: 10.1021/la104825u
- [2] K. Qi, Cheng B., J. Yu, W. Ho. *J. Alloys Comp.*, **727**, 792 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.08.142
- [3] J. Theerthagiri, S. Salla, R.A. Senthil, P. Nithyadharseni, A. Madankumar, P. Arunachalam, T. Maiyalagan, H.-S. Ki. *Nanotechnology*, **30** (39), 392001 (2019). DOI: 10.1088/1361-6528/ab268a
- [4] F. Lin, B. Cojocar, C.-L. Chou, C.A. Cadigan, Y. Ji, D. Nordlund, T.-C. Weng, Z. Zheng, V.I. Pervulescu, R.M. Richards. *ChemCatChem*, **5** (12), 3841 (2013). DOI: 10.1002/cctc.201300440
- [5] S.K. Evstropiev, A.V. Karavaeva, M.A. Petrova, N.V. Nikonov, V.N. Vasilyev, L.L. Lesnykh, K.V. Dukelskii. *Mater. Today Comm.*, **21**, 100628 (2019). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.100628
- [6] S.K. Sinha, T. Rakshit, S.K. Ray, I. Manna. *Appl. Surf. Sci.*, **257** (24), 10551 (2012).
- [7] L. Zhu, H. Li, Z. Liu, P. Xia, Y. Xie, D. Xiong. *J. Phys. Chem.*, **122** (17), 9531 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01933
- [8] L. Shi, L. Liang, J. Ma, J. Sun. *Superlattices and Microstructures*, **62**, 128 (2013). DOI: 10.1016/j.spmi.2013.07.013
- [9] A.A. Shelemanov, S.K. Evstropiev, A.V. Karavaeva, N.V. Nikonov, V.N. Vasilyev, Y.F. Podruhin, V.M. Kiselev. *Mater. Chem. Phys.*, **276**, 125204 (2022). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125204
- [10] Z. Cheng, S. Zhao, L. Han. *Nanoscale*, **10**, 6892(2018). DOI: 10.1039/c7nr09683f
- [11] S. Maslennikov, S. Evstropiev, I. Sochnikov, A. Karavaeva, K. Dukelskii, V. Gridchin. *Opt. Engineering*, **58** (7), 077105(2019). DOI: 10.1117/1.OE.58.7.077105
- [12] Y. Li, W. Zhang, J. Niu, Y. Chen. *ACS Nano*, **6** (6), 5164 (2012). DOI: 10.1021/nn300934k
- [13] F. Vatanssever, W.C.M.A. de Melo, P. Avci, D. Vecchio, M. Sadasivam, A. Gupta, R. Chandran, M. Karimi, N.A. Parizotto, R. Yin, G.P. Tegos, M.R. Hamblin. *FEMS Microbiol.*, **37**, 955 (2013). DOI: 10.1111/1574-6976.12026
- [14] R. Li, L. Zhang, P. Wang. *Nanoscale*, **7**, 17167 (2015). DOI: 10.1039/c5nr04870b
- [15] W.S. Chiu, P.S. Khiew, M. Cloke, D. Isa, T.K. Tan, S. Radiman, R. Abd-Shukor, M.A. Abd. Hamid, N.M. Huang, H.N. Lim, C.H. Chia. *Engineering J.*, **158**, 345 (2010).
- [16] S. Wang, P. Kuang, B. Cheng, J. Yu, C. Jiang. *J. Alloys Comp.*, **741**, 622 (2018).
- [17] R.C. Bradt, S.L. Burkett, *Ceramic Microstructures: Control at the Atomic Level* (Springer Science & Business Media, New York, 1998), p. 339.
- [18] E.L. Foletto, S. Battiston, J.M. Simões, M.M. Bassaco, L.S.F. Pereira, É.M.M. Flores, E.I. Müller. *Microporous and Mesoporous Materials*, **163**, 29 (2012).
- [19] C.G. Anchieta, D. Sallet, E.L. Foletto, S.S. da Silva, O. Chivone-Filho, C.A.O. do Nascimento. *Ceram. Int.*, **40**, 4173 (2014).
- [20] S. Battiston, C. Rigo, E. Severo, M. Mazutti, R.C. Kuhn, A. Gündel, E.L. Foletto. *Mater. Research*, **17** (3), 734 (2014). DOI: 10.1590/S1516-14392014005000073
- [21] M. Zawadzki, W. Staszak, F.E. López-Suárez, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López. *Appl. Catalysis A: General*, **371** (1), 92 (2009).
- [22] X. Zhao, L. Wang, X. Xu, X. Lei, S. Xu, F. Zhang. *AIChE Journal*, **58** (2), 573 (2012).
- [23] A. Chaudhary, A. Mohammad, S.M. Mobin. *Materials Science and Engineering*, **227**, 136 (2018).
- [24] M. Shahmirzace, M.S. Afarani, A.M. Arabi, A.I. Nejhad. *Res. Chem. Intermed.*, **43**, 321 (2017).
- [25] X. Yuan, X. Cheng, Q. Jing, J. Niu, D. Peng, Z. Feng, X. Wu. *Materials (Basel)*, **11** (9), 1624 (2018).

- [26] L. Zhang, J. Yan, M. Zhou, Y. Yang, Y.-N. Liu. *Appl. Surf. Sci.*, **268**, 237 (2013).
- [27] F.Z. Akika, M. Benamira, H. Lahmar, M. Trari, I. Avramova, Ş. Suzer. *Surface and Interfaces*, **18**, 100406 (2020).
- [28] Xian-ji Guo, Li-min Li, Shu-min Liu, Gai-ling Bao, Wen-hua Hou. *J. Fuel Chem. Technol.*, **35** (3), 329 (2007).
- [29] A.A. Krasnovsky, R.V. Ambartzumian. *Chem. Phys. Lett.*, **400**, 531 (2004).
- [30] V.M. Kiselev, I.M. Kislyakov, A.N. Burchinov. *Opt. Spectrosc.*, **120** (4), 520 (2016).
- [31] H. Morkos, Ü. Özgür. *Materials and Device Technology*, **1** (2009).
- [32] R.D. Shannon. *Acta Cryst., A*, **32**, 751–767 (1976). DOI: 10.1107/S056773947600155
- [33] A.R. Lim. *AIP Advances*, **9**, 105115 (2019).
- [34] D.M. Fernandes, R. Silva, A.A. Winkler Hechenleitner, E. Radovanovic, M.A. Custódio Melo, E.A. Gómez Pineda. *Mater. Chem. Phys.*, **115**, 110 (2009).
- [35] В.М. Волынкин, Д.П. Данилович, С.К. Евстропьев, К.В. Дукельский, К.Ю. Сенчик, Р.В. Садовничий, В.М. Киселев, И.В. Багров, А.С. Саратовский, Н.В. Никоноров, П.В. Безбородкин. *Опт. и спектр.*, **129** (5), 642–649 (2021).
- [36] T. Chitradevi, A.J. Lenus, N.V. Jaya. *Mater. Research Express*, **7**, 1 (2020).
- [37] S.-F. Wang, G.-Z. Sub, L.-M. Fang, L. Lei, X. Xiang, X.-T. Zu. *Sci. Rep.*, **5**, 12849 (2015).
- [38] F. Davar, M. Salavati-Niasari. *J. Alloys Comp.*, **509** (5), 2487 (2011).
- [39] H. Komitami, N. Sonoda, K. Hara. In: *Proceedings of the International Display Workshops (IDW, 2020)*, p. 346–349.
- [40] R.S. Zeferino, M.B. Flores, U. Pal. *J. Appl. Phys.*, **109**, (2011).
- [41] D. Das, P. Mondal. *RSC Adv.*, **4**, 35735 (2014).
- [42] П.А. Родный, К.А. Черненко, И.Д. Веневцев. *Опт. и спектр.*, **125** (3), 357–363 (2018). DOI: 10.21883/OS/2018/09/46551/141-18 [P.A. Rodnyi, K.A. Chernenko, I.D. Venevtsev, *Opt. Spectrosc.*, **125** (3), 372–378 (2018)].
- [43] B. Allabergenov, U. Shaislamov, H. Shim, M.-J. Lee, A. Matnazarov, B. Choi. *Optical Materials Express*, **7** (2), 494 (2017).
- [44] M.A. Subhan, T. Ahmed, R. Awal, R. Makioka, H. Nakata, T.T. Pakkanen, M. Suvanto, B.M. Kim. *J. Luminescence*, **146**, 123 (2014).
- [45] P. Wang, Z.Y. Wang, B.B. Huang, Y.D. Ma, Y.Y. Liu, X.Y. Zhang, Y. Dai. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 4024 (2012).
- [46] X.H. Lu, G.M. Wang, S.L. Xie, J.Y. Shi, W. Li, Y.X. Tong, Y. Li. *Chem. Commun.*, **48**, 7717 (2012).
- [47] D.M. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, B.K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Munoz-Sanjose, T. Frank, G. Pensl. *Appl. Phys. A*, **88**, 147 (2007)
- [48] S.S. Sampath, D.G. Kanhere, R. Pandey. *J. Phys: Condensed Matter*, **11**, 3635 (1999).
- [49] H. Dixit, N. Tandon, S. Cottenier, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, V. Van Speybrock, M. Waroquier. *J. Physics*, **13**, 234 (2011).
- [50] T. Tangcharoen, J. T-Thrienprasert, C. Kongmark. *J. Adv. Ceram.*, **8** (3), 352 (2019).
- [51] T. Ishinaga, T. Iguchi, H. Kominami, K. Hara, M. Kitaura, A. Ohnishi. *Physica Status Solidi*, **12** (6), 797 (2015).