03,09

Влияние примесных дефектов самария на люминесцентные и фотокаталитические свойства наночастиц диоксида титана

© И.В. Егельский[1,2], М.А. Пугачевский[1]

[1] Юго-Западный государственный университет,
Курск, Россия
[2] Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Московская обл., Россия

E-mail: ive1996@yandex.ru

Поступила в Редакцию 28 декабря 2024 г.
В окончательной редакции 11 марта 2025 г.
Принята к публикации 13 марта 2025 г.

Методом гидротермального синтеза были получены наночастицы диоксида титана, допированные редкоземельным элементом самарием. С помощью методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, инфракрасной Фурье-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии проведена диагностика синтезированных частиц. По результатам спектроскопии диффузного отражения была определена ширина запрещенной зоны полученных наноматериалов. Исследованы фотолюминесцентные свойства допированных частиц диоксида титана при длине волны оптического возбуждения 473 nm. Изучена фотокаталитическая активность частиц в реакции деградации метиленового синего в водном растворе при облучении ультрафиолетовым источником. Допированные самарием наночастицы диоксида титана продемонстрировали повышенную фотокаталитическую активность в сравнении с образцом без примесей. Увеличение активности частиц объясняется образованием за счет примесных дефектов дополнительных энергетических уровней внутри запрещенной зоны, что приводит к снижению вероятности рекомбинации носителей заряда, генерируемых в процессе фотокатализа. Полученные в работе результаты демонстрируют перспективность применения допированных самарием наночастиц диоксида титана в фотокаталитических приложениях, в частности для очистки водных сред от органических загрязнений.

Ключевые слова: наночастицы, диоксид титана, допирование самарием, гидротермальный синтез, фотолюминесценция, фотокатализ.

DOI: 10.61011/FTT.2025.03.60255.357

1. Введение

Диоксид титана (TiO_2) представляет собой полупроводниковый широкозонный материал с уникальными физико-химическими свойствами, которые обусловливают его активное использование в различных областях таких как биомедицина, фотовольтаика, экологические приложения, включающие очистку водных и воздушных сред от органических загрязнений и др. [1–3].

Известно, что наиболее распространенными полиморфными модификациями диоксида титана являются анатаз, рутил и брукит [4]. В контексте фотокаталитических приложений наибольшую эффективность демонстрирует чистый анатаз или его смесь с рутилом. Однако, при нагреве выше 400°C наблюдается необратимый фазовый переход анатаза в рутил [5].

Гидротермальный синтез является хорошо контролируемым методом, позволяющим получать наночастицы оксидов переходных металлов с заданным элементным составом и узким размерным распределением [6–8]. Кроме того, данный процесс является легко реализуемым, воспроизводимым, и недорогостоящим [9–12].

Важно отметить, что на характеристики и свойства получаемых наночастиц диоксида титана влияет также используемые способы очистки от органических соединений, возникающих в процессе синтеза. Исследования показывают, что выбор температурных режимов для гидротермального метода и применение различных растворителей могут существенно влиять на структуру TiO_2 [5,13,14]. Кроме того, для низкотемпературного синтеза важным этапом очистки наночастиц является отжиг, который может приводить к размерным изменениям и модификации запрещенной зоны, определяющих фотолюминесцентные и фотокаталитические свойства материалов [15–17].

Допирование (легирование) диоксида титана активно используется для улучшения его фотокаталитических и оптических свойств [18–24]. В этом случае примесные дефекты, за счет формирования дополнительных энергетических уровней, способны приводить как к изменению ширины запрещенной зоны, так и к образованию зарядовых ловушек. Так, в частности, добавление редкоземельного элемента самария (Sm) в TiO_2 приводит к уменьшению размеров частиц и образованию ионами Sm^{3+} ловушек носителей зарядов, что является ключевыми причинами, позволяющими замедлять рекомбинацию электронно-дырочных пар и, как следствие, улучшать фотокаталитические свойства [25–29]. Кроме

того, допирование диоксида титана примесными элементами может способствовать повышению его термодинамической стабильности, что позволит расширить его применение в высокотемпературных приложениях [30].

Целью данной работы является выявление количественных закономерностей влияния примесного редкоземельного элемента Sm на оптические и фотохимические свойства наночастиц диоксида титана, синтезированных гидротермальным методом.

2. Методика эксперимента

Гидротермальный синтез наночастиц диоксида титана осуществляли в автоклавном реакторе OLT-PH Xiamen Ollital Technology с тефлоновым вкладышем объемом 30 ml. Для этого к тетрабутоксид титану (IV) ($Ti(C_4H_9O)_4$) добавляли изопропанол (C_3H_8O) и нитрат гидрат самария ($Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), после чего полученную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки при 1000 revs/min. Затем в систему покапельно добавляли дистиллированную воду (H_2O). Конечное содержимое постепенно нагревали в закрытом автоклаве с 20 ± 5 до $120 \pm 5\,^{\circ}C$ со скоростью $4\,^{\circ}C$ в минуту, после чего вещество выдерживали в автоклаве при постоянной температуре в течение 24 часов. Полученный материал промывался гексаном (C_6H_{14}) при постоянном перемешивании магнитной мешалкой, а затем центрифугировали для осаждения твердой фазы. Образцы высушивались при комнатной температуре до образования сухого порошка диоксида титана, допированного самарием. Далее синтезированные частицы подвергались термическому отжигу при температуре $500\,^{\circ}C$.

Химический состав образцов определялся с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Nicolet iS50 (измерения в диапазоне — $50-15\,000\,cm^{-1}$, спектральное разрешение — $0.125\,cm^{-1}$). Морфологические характеристики и гранулометрический состав диоксида титана (TiO_2) исследовались с применением сканирующего электронного микроскопа JSM-6610LV (пространственное разрешение: в режиме высокого вакуума — 3.0 nm (30 kV), в режиме низкого вакуума — 4.0 nm (30 kV), ускоряющее напряжение: 0.3–30 kV, диапазон увеличений: $\times 5 - \times 300\,000$, катод вольфрамовый), оснащенного энергодисперсионным спектрометрическим детектором X-Max производства Oxford Instruments (диапазон энергий рентгеновского излучения: 7 keV – 11 MeV, гарантированное разрешение по энергии на линиях: MnK_α — 127 eV, CK_α — 56 eV), а также просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 (ускоряющее напряжение — 200 kV, пространственное разрешение -1.9 A, диапазон увеличений — от $\times 50$ до $\times 1\,500\,000$). Фазовый состав наночастиц определялся методом рентгеновской дифрактометрии на установке GBC EMMA (мощность излучения — 2.2 kW, размер пятна — 12 mm, минимальный шаг гониометра — 0.02°, радиус гониометра — 180–250 mm, диапазон вращения — 30–160°). Оптические свойства образцов изучались методом спектроскопии диффузного отражения (СДО) на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 (диапазон длин волн $180\,nm - 10\,\mu m$; монохроматоры с голографической решеткой 1440 lines/mm (УФ/Вид); 360 lines/mm (БлИК); разрешение ≤ 0.05 nm (УФ/Вид), ≤ 0.20 nm (БлИК); воспроизводимость длины волны ± 0.005 nm (УФ/Вид), ± 0.02 nm (БлИК)). Фотолюминесцентные свойства анализировались с помощью метода лазерной комбинационной 3D-микроспектроскопии Nanofinder 30 (длина волны излучения — 473 nm, мощность излучения — 2.62 mW, время экспозиции — 30 s, спектральное разрешение — $0.8\,cm^{-1}$, пространственное разрешение — $0.5\,\mu m$).

В работе были синтезированы четыре образца TiO_2 с различной атомной долей Sm относительно Ti (0.4, 0.8, 1 и 1.6 at.%), а также образец диоксида титана без добавления примесей, с целью их сравнительного комплексного анализа. Исследуемые наночастицы диспергировали в дистиллированной воде в течение 30 минут. Исследование фотохимических свойств синтезированных образцов проводили на примере реакции каталитической деградации органического красителя метиленового синего (МС) при облучении источником ультрафиолетового света при интенсивности $6.3\,W/m^2$. Определение остаточного содержания МС в кювете при фотокаталитической реакции в присутствии наночастиц TiO_2 с различным содержанием Sm осуществляли с помощью спектрофотометра СФ-2000 (спектральный диапазон измерений 190–1000 nm, спектральное разрешение 1 nm). Оптическую плотность раствора измеряли на длине волны 664 nm в заданные промежутки времени облучения в течение 60 минут.

3. Результаты и их обсуждение

Данные ИК Фурье-спектроскопии показали, что промывка и последующий отжиг в печи продуктов гидротермального синтеза позволяют значительно снизить содержание остаточных углеродсодержащих соединений в их химическом составе. С помощью элементного анализа определена атомная масса самария по отношению к титану, что отражено в обозначении образцов: $TiO_2:Sm-0.4\%$, $TiO_2:Sm-0.8\%$, $TiO_2:Sm-1\%$, $TiO_2:Sm-1.6\%$. Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии, отожженные наночастицы как без примеси (рис. 1, *a*), так и допированные самарием (рис. 1, *b*), имели тетрагональную форму со скругленными вершинами.

По итогам гранулометрического анализа было определено, что средний размер отдельных частиц TiO_2 без примесей составлял 12 ± 2 nm (рис. 2, *a*), в то время как допированные 0.4% самарием наночастицы обладали размерами 11 ± 2 nm (рис. 2, *b*). Уменьшение размеров допированных частиц может объясняться ростом количества центров кристаллизации частиц TiO_2 в реакционной смеси при увеличении содержания самария. Кроме

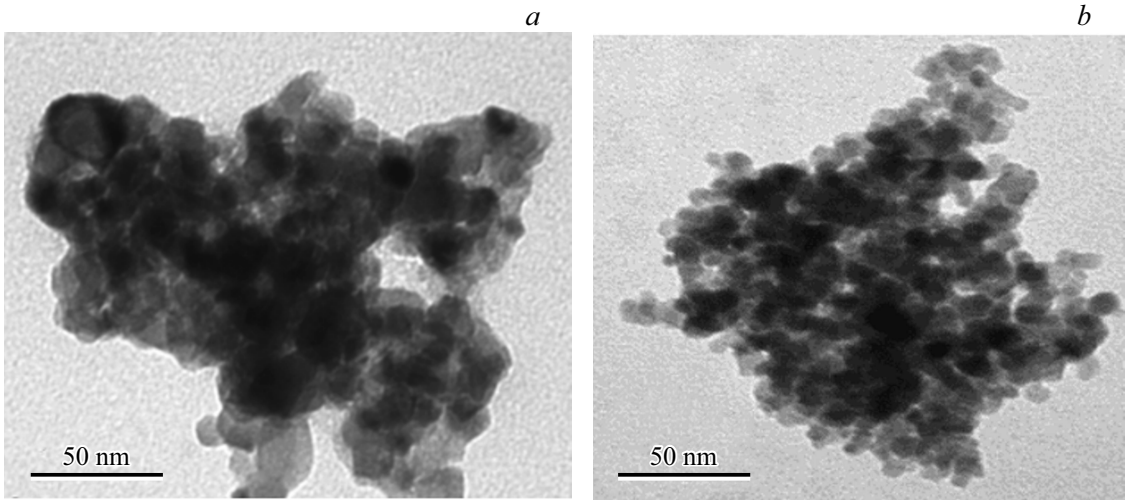


Рис. 1. Снимки просвечивающей электронной микроскопии: *a* — TiO_2; *b* — $TiO_2:Sm-0.4\%$.

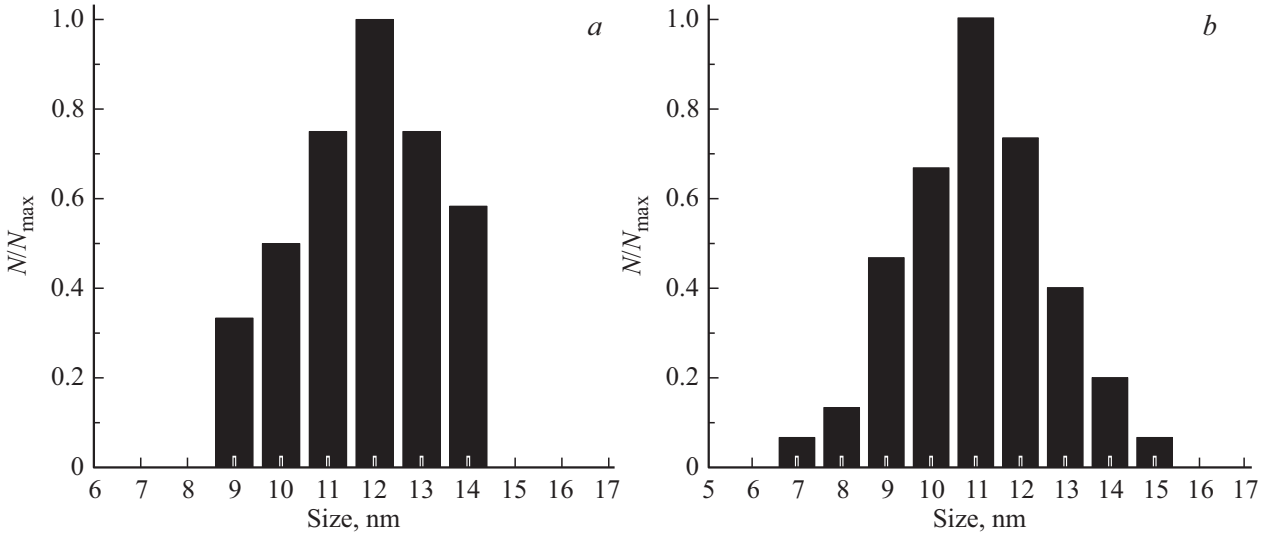


Рис. 2. Гранулометрический состав наночастиц диоксида титана: *a* — TiO_2 без примесей; *b* — $TiO_2:Sm-0.4\%$.

того, наличие примесей в частицах замедляет скорость их роста при отжиге вследствие диффузионного торможения Смита–Зенера [31].

Фазовый состав образцов был охарактеризован методом рентгеновской дифрактометрии. Согласно полученным результатам (см. рис. 3), в диапазоне углов 2θ от 20 до 70° выявляются дифракционные пики, межплоскостные расстояния которых соответствуют 3.51 Å [101]; 2.36 Å [004]; 1.89 Å [200]; 1.69 Å [105]; 1.47 Å [213], что согласуется с картами 1 — 562, 2 — 387 базы данных ASTM [32]. Данные межплоскостные расстояния выявлялись как для TiO_2 без примесей, так и для TiO_2 допированного самарием с содержанием от 0.4 до 1.6%. Однако, стоит отметить, что с ростом процентного содержания самария в образцах интенсивность рентгеновских пиков снижалась, при этом дополнительные рефлексы на дифрактограммах не наблюдались.

Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) для наночастиц TiO_2 без допирования, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера, составил 12 ± 0.5 nm. Образцы с примесями Sm характеризовались размерами ОКР от 8 ± 0.5 до 6 ± 0.5 nm, снижаясь с увеличением процентного содержания примеси.

Для характеризации электронной структуры синтезированных образцов были изучены оптические свойства допированных наночастиц TiO_2. Для этого была проведена спектроскопия диффузного отражения образцов, результаты которой на примере $TiO_2:Sm-0.4\%$ представлены на рис. 4.

По преобразованному с помощью функции Кубелки–Мунка (1) спектру отражения в график Тауца определена ширина запрещенной зоны E_g.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}. \qquad (1)$$

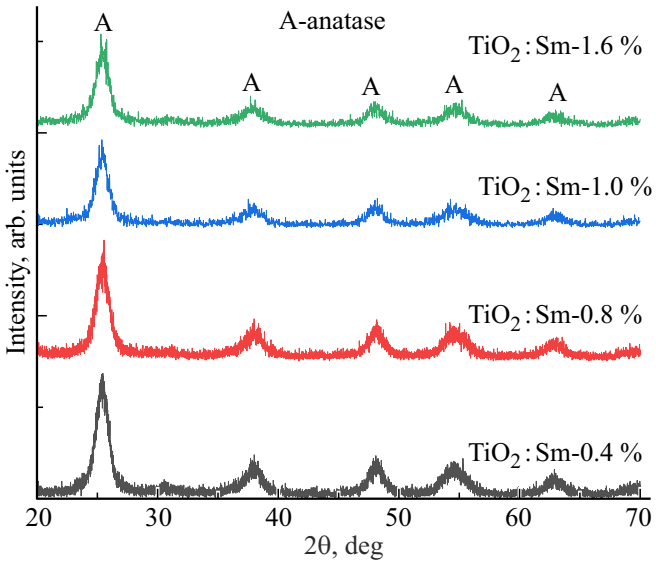


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц диоксида титана, допированных различными концентрациями самария.

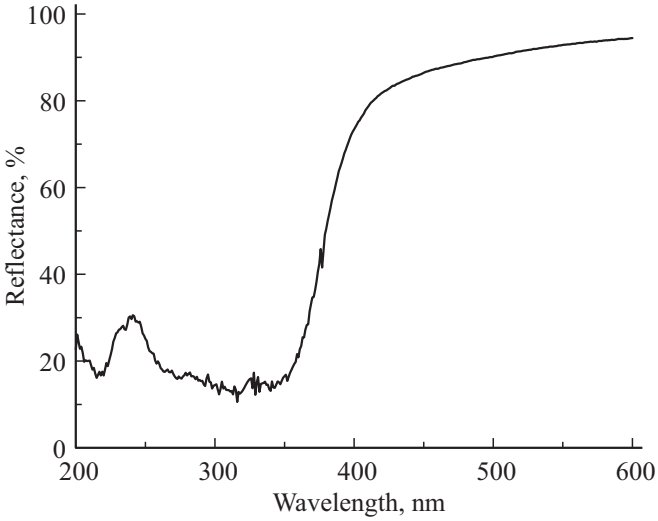


Рис. 4. Спектр диффузного отражения допированного самарием (0.4%) образца TiO_2.

Ширина запрещенной зоны характеризовалась как для прямых (рис. 5, *a*), так и непрямых оптических переходов (рис. 5, *b*), и составляла 3.16 ± 0.05 и 2.75 ± 0.05 eV, соответственно. Раннее нами были получены данные об E_g для наночастиц TiO_2 без примеси [21], где было показано, что E_g принимает значения 3.21 ± 0.05 и 2.81 ± 0.05 eV для прямого и непрямого разрешенных переходов, соответственно. Из сопоставления результатов можно заметить, что допирование наночастиц TiO_2 самарием приводит к незначительному сокращению ширины запрещенной зоны. Данная тенденция отмечалась и при более высоких концентрациях примеси самария.

С целью исследования оптических свойств наночастиц диоксида титана с различным содержанием самария были изучены также их спектры фотолюминесценции (ФЛ) при длине волны возбуждения 473 nm. Исследование люминесцентных свойств производили в диапазоне длин волн от 500 до 800 nm, в котором выявлялись сильные люминесцентные линии, продемонстрированные на рис. 6.

Для длины волны 473 nm (2.62 eV) возбуждающего излучения возможен переход Sm^{3+} $^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. После возбуждения уровня $^4I_{9/2}$ происходит безызлучательная релаксация на более низкие уровни, такой как $^4G_{5/2}$ (~ 2.2 eV), который является основным излучающим состоянием для Sm^{3+}. Установлено, что выявленные пики люминесценции принадлежат Sm^{3+}: вблизи 565 nm обусловлены переходом $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, вблизи 600 nm — переходом $^4G_{5/2} \rightarrow {}^7H_{7/2}$, 650 nm — $^4G_{5/2} \rightarrow 7H_{9/2}$. Также возможно и непрямое возбуждение ионов Sm^{3+} через ловушечные уровни в запрещенной зоне TiO_2, связанные с кислородными вакансиями. Кислородные вакансии в диоксиде титана могут поглощать фотоны 473 nm, создавая электрон-дырочные пары, которые в свою очередь способны участвовать в непрямом возбуждении Sm^{3+}. Согласно результатам экспериментов, с увеличением концентрации Sm происходило уменьшение интенсивности пиков фотолюминесценции. На рис. 7 схематично продемонстрированы вероятные процессы энергетических переходов, происходящие при возбуждении синим лазером (473 nm) наночастиц TiO_2, допированных самарием.

Объясняя полученные результаты, можно отметить, что за счет наличия примеси Sm в электронной структуре наночастиц образовывались ловушки для носителей заряда, которые за счет снижения вероятности обратной рекомбинации способны значительно увеличить время жизни возбужденных электронов, и тем самым приводить к фотолюминесценции образцов. Интересно отметить, что наибольшая фотолюминесценция наблюдается при концентрации примеси Sm 0.4%. С увеличением содержания примеси свечение люминесценции значительно снижается, что может объясняться развитием вокруг атомов примесей большого числа структурных дефектов, которые способны вызывать сильное тушение ФЛ за счет безизлучательных переходов. Концентрационное тушение люминесценции в допированном самарием TiO_2, возможно за счет ряда взаимосвязанных механизмов, таких как туннелирование, безизлучательная рекомбинация, кросс-релаксация, а также кластеризация Sm^{3+}, которые значительно активируются при высокой концентрации ионов Sm^{3+}. При высокой концентрации допанта расстояние между ионами Sm^{3+} уменьшается, что облегчает перенос энергии между ними и повышает вероятность безызлучательной релаксации. Вместо излучения фотона энергия возбуждения рассеивается через безызлучательные переходы, в том числе за счет туннелирования и рассеивания на фононах. Также высокие

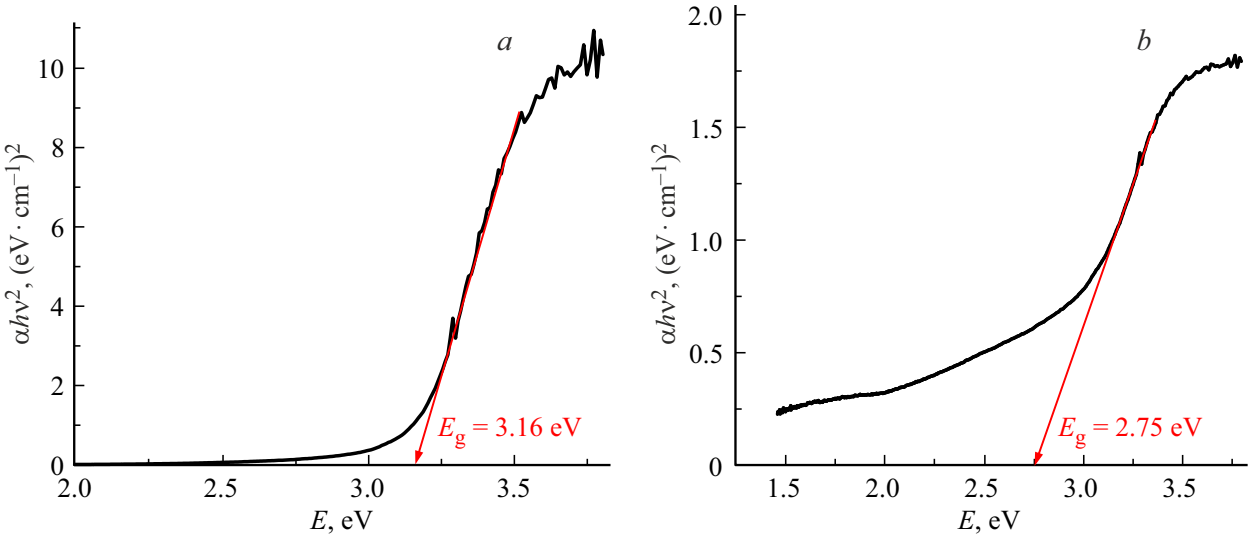


Рис. 5. Определение запрещенной зоны TiO_2 : Sm−0.4% по графикам Тауца: *a* — прямой переход, *b* — непрямой переход.

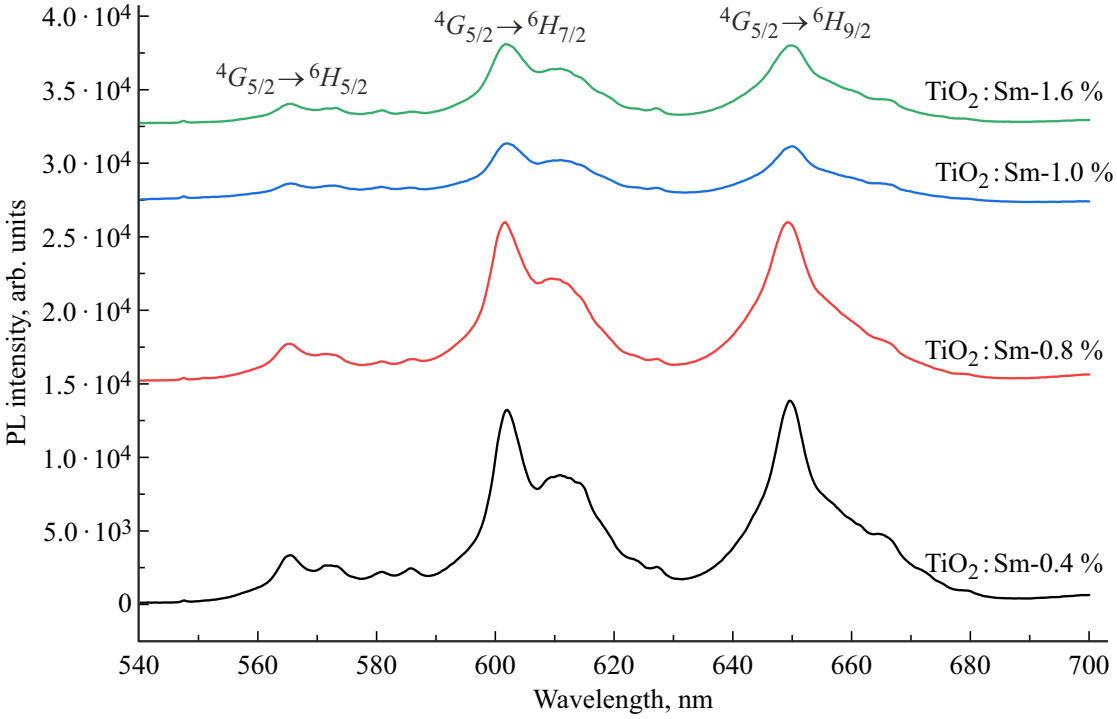


Рис. 6. Спектры ФЛ образцов TiO_2, допированного Sm (λ_{ex} = 473 nm).

концентрации допанта провоцируют агрегацию ионов Sm^{3+} в кластеры. Эти кластеры нарушают кристаллическую структуру TiO_2, создавая структурные дефекты, которые также будут выступать центрами тушения люминесценции.

При замещении Sm^{3+} в узлах кристаллической решетки механизм зарядовой компенсации реализуется через снижение энергетического барьера для формирования кислородных вакансий вблизи Sm^{3+}. Это, по всей видимости, должно приводить к еще большей дефектности оксида титана TiO_2 ($x < 2$) и в пределе, при высокой концентрации допанта Sm, даже к перестройке его структуры до Ti_2O_3. Однако, в исследуемых нами концентрациях Sm, формирование Ti_2O_3 в образцах на рентгеновских дифрактограммах не фиксировалось.

Исследования фотодеградации красителя метиленового синего (МС) в процессе фотокаталитической реакции в присутствии наночастиц диоксида титана, как беспримесных, так и допированных Sm, показали, что фотохимическая активность наночастиц TiO_2, допированных

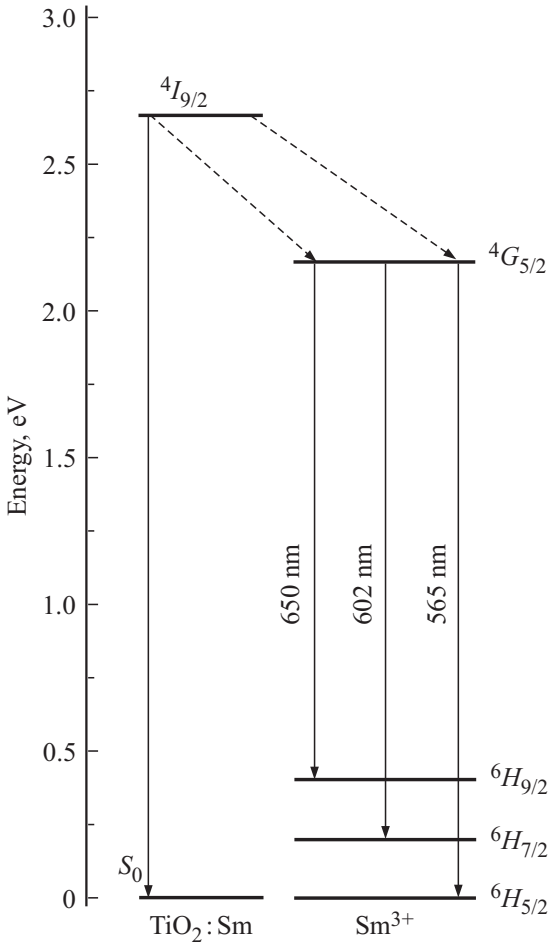


Рис. 7. Диаграмма переноса энергии в результате облучения Sm-допированных образцов ($\lambda_{ex} = 473$ nm).

самарием с любым процентным содержанием, выше, чем без добавления примеси (рис. 8).

Для фотокаталитической реакции измеряли константу скорости k:

$$C(t) = C_0 \exp[-kt]. \qquad (2)$$

Из формулы (2) следует формула (3):

$$k \approx -\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \Big/ t, \qquad (3)$$

где C_0 и C — остаточное содержание красителя метиленового синего в процессе фотокаталитической реакции в начальный и текущий моменты времени, соответственно.

Константы скорости реакции фотокаталитической деградации МС в присутствии наночастиц TiO_2 при ультрафиолетовом облучении представлены на рис. 9. Согласно полученным результатам, наибольшей фотокаталитической активностью обладают наночастицы TiO_2 с содержанием примеси Sm 0.4%, в этом случае константа скорости реакции k составляла $20.6 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}, что в два раза выше, чем для наночастиц TiO_2 без примеси.

Таким образом, установлено, что допирование самарием приводит к повышению фотокаталитической активности наночастиц диоксида титана. Как отмечалось ранее, в этом случае примесные ионы Sm^{3+} создают дополнительные энергетические уровни внутри запрещенной зоны, которые могут служить ловушками для носителей заряда, увеличивая их время жизни. Это подтверждают результаты исследований фотолюминесцентных свойств (см. рис. 6), когда при длине волны возбуждения 473 nm выявляется свечение фотолюминесценции, характерное для внутриоболочечных переходов $4f$-электронов. При фотокаталитическом процессе возбужденные носители заряда способны мигрировать на поверхность частиц, где запускают каскад окислительно-восстановительных реакций с образованием активных радикалов, таких как

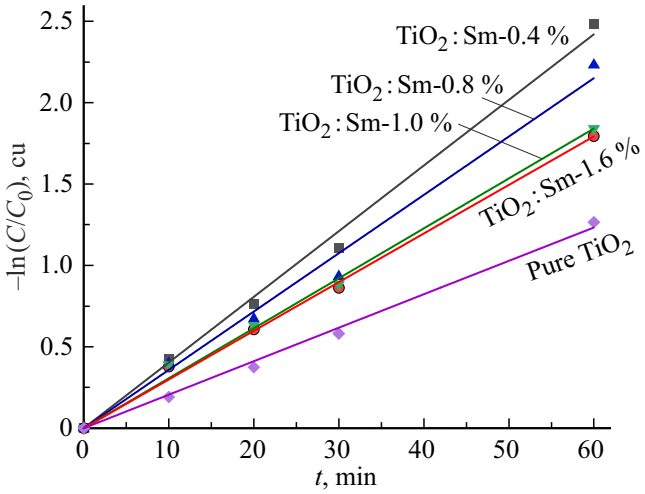


Рис. 8. Фотокаталитическая деградация МС под действием УФ-излучения в присутствии наночастиц TiO_2 с различной концентрацией Sm.

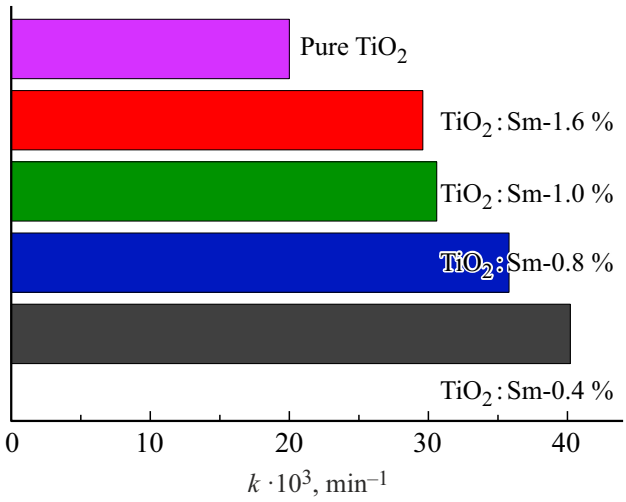


Рис. 9. Константы скорости реакции фотокаталитической деградации МС под действием УФ-излучения при различной концентрации Sm в TiO_2.

супероксид анион, гидроксил радикал, гидропероксильный радикал и др. Данные формы радикалов являются активным звеном фотокаталитического процесса, непосредственно атакующим органические соединения и приводящим к их разложению. Как видно из полученных результатов, наилучшая эффективность фотокаталитического процесса достигается при допировании наночастиц TiO_2 самарием в концентрации 0.4%. Однако, при более высоком содержании самария фотокаталитическая активность наночастицах TiO_2 снижается, что может быть связано с резким увеличением количества структурных дефектов в допированных частицах. Данные дефекты вносят уже отрицательный вклад в активность частиц, так как способны с одной стороны вызывать безызлучательную рекомбинацию, в том числе оже-рекомбинацию, возбужденных носителей заряда, а с другой стороны значительно снижают вероятность выхода зарядов на поверхность и, как следствие, препятствуют формированию активных химических радикалов в фотокаталитической системе [33].

Суммируя вышесказанное, можно тем не менее отметить, что полученные в работе результаты демонстрируют перспективность использования допированных самарием наночастиц диоксида титана в фотокатализе. Так, одним из важных прикладных применений синтезированных частиц может являться фотокаталитическая очистка водных и воздушных сред от органических загрязнений.

4. Выводы

Гидротермальным методом были синтезированы наночастицы диоксида титана, допированные самарием с концентрациями 0.4, 0.8, 1 и 1.6%. В результате фазового анализа было установлено, что наночастицы обладают структурой типа анатаз. Исследования просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа показали, что допирование наночастиц TiO_2 самарием приводит к уменьшению их среднего размера. Согласно результатам спектроскопии диффузного отражения ширина запрещенной зоны $TiO_2:Sm-0.4\%$ составляет 3.16 и 2.75 eV для прямого и непрямого разрешенных переходов, соответственно. Спектры фотолюминесценции, возникающих за счет внутриоболочечных переходов $4f$-электронов, свидетельствуют о снижении интенсивности ФЛ с увеличением содержания самария в образцах. Установлено, что константа скорости фотокаталитической реакции наночастиц $TiO_2:Sm-0.4\%$ в два раза выше, чем для наночастиц TiO2 без примеси, что свидетельствует о том, что допирование наночастиц диоксида титана самарием улучшает их фотокаталитические свойства. Однако, высокая концентрация Sm приводит к образованию значительного числа структурных дефектов, обусловливающих безызлучательную рекомбинацию возбужденных носителей заряда и препятствующих их выходу на поверхность. Результаты, полученные в работе, демонстрируют перспективность допированных самарием наночастиц диоксида титана для фотокаталитических приложений.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (контракт № 075-03-2025-526).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] K.P. Gopinath, N.V. Madhav, A. Krishnan, R. Malolan, G. Rangarajan. J. Environ. Manage **270**, 110906 (2020).
[2] D. Ziental, B. Czarczynska-Goslinska, D.T. Mlynarczyk, A. Glowacka-Sobotta, B. Stanisz, T. Goslinski, L. Sobotta. Nanomaterials **10**, *2*, 387 (2020).
[3] A. Hashemi Monfared, M. Jamshidi. Prog. Org. Coatings **136** (2019).
[4] M.K. Singh, M.S. Mehata. Optik (Stuttg) **193**, 163011 (2019).
[5] R.S. Dubey. Mater. Lett. **215**, 312–317 (2018).
[6] Y.V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin. Appl. Catal. B: Environ. **54**, *1*, 51–58 (2004).
[7] H. Schmidt. Appl. Organomet. Chem. **15**, *5*, 331–343 (2001).
[8] R.S. Dubey, K.V. Krishnamurthy, S. Singh. Results Phys. **14**, 102390 (2019).
[9] C.H. Zhou, S. Xu, Y. Yang, B.C. Yang, H. Hu, Z.C. Quan, B. Sebo, B.L. Chen, Q.D. Tai, Z.H. Sun, X.Z. Zhao. Electrochim. Acta **56**, *11*, 4308–4314 (2011).
[10] G.K. Sendil, E. Soundarrajan, M.R. Ranjitha, R.A. Klaivani, S. Raghu. Asian J. Chem. **35**, *1*, 45–51 (2023).
[11] N. Kumar, S.N. Hazarika, S. Limbu, R. Boruah, P. Deb, N.D. Namsa, S.K. Das. Micropor. Mesopor. Mat. **213** (2015).
[12] V.V. Zlobin, V.N. Nevedomskiy, O.V. Almjasheva. Mater. Today Commun. **36**, 106436 (2023).
[13] M. Zhang, T. Chen, Y. Wang. RSC Adv. **7**, *83*, 52755–52761 (2017).
[14] V. Serga, R. Burve, A. Krumina, V. Pankratova, A.I. Popov, V. Pankratov. J. Mater. Res. Technol. **13**, 2350–2360 (2021).
[15] B. Bulut, Ş. Duman. Konya J. Eng. Sci. **9**, *3*, 676–685 (2021).
[16] K. Mushtaq, M. Saeed, W. Gul, M. Munir, A. Firdous, T. Yousaf, K. Khan, H.M.R. Sarwar, M.A. Riaz, S. Zahid. Inorg. Nano-Met. Chem. **50**, *7*, 580–586 (2020).
[17] J. Moma, J. Baloyi. IntechOpen 79374 (2019).
[18] L. Zhou, M. Xie, C. Rao, H. Su, Y. Pang, H. Lou, D. Yang, X. Qiu. Chem. Eng. J. **471**, 144574 (2023).
[19] N.R. Khalid, E. Ahmed, A. Rasheed, M. Ahmad, M. Ramzan, A. Shakoor, A. Elahi, S.M. Abbas, R. Hussain, N.A. Niaz. J. Ovonic Res. **11**, *5*, 107–112 (2015).
[20] P. Rajput, M.P. Deshpande, H.R. Bhoi, N.M. Suchak, P.H. Desai, S.H. Chaki, S.J. Pandya, M. Mishra, S.V. Bhatt, D.K. Tiwari, V. Sathe. Chem. Phys. Impact **5**, 100101 (2022).
[21] Ю.А. Егельский, И.В. Пугачевский, М.А. Мартынова, Е.А. Неручев. Известия ЮЗГУ. Сер. Техника и Технологии **14**, *2*, 108–121 (2024).

[22] M. Murayama, K. Yoda, K. Shiraishi, S. Guan, S. Komuro, X. Zhao. Opt. Photonics J. **8**, *5*, 85014 (2018).
[23] E. Radha, D. Komaraiah, R. Sayanna, J. Sivakumar. J. Lumin. **244**, 118727 (2022).
[24] A. Kutuzova, J.O. Moritz, N.G. Moustakas, T. Dontsova, T. Peppel, J. Strunk. Appl. Nanosci. **13**, *10*, 6951–6966 (2023).
[25] D. Ravikumar, S.C. Jeyakumar, S.S.J. Dhas, C.S. Biju, A. Sivakumar, R.S. Kumar, A.I. Almansour. Mater. Sci. Semicond. Process **173**, 108125 (2024).
[26] A. Ishizawa, H. Aizawa, H. Isshiki, S. Kaku, K. Miyano, X. Zhao, M. Murayama. Jpn. J. Appl. Phys. **63**, *3* (2024).
[27] I. Apostolova, A. Apostolov, J. Wesselinowa. Nanomaterials **13**, *1*, 13010145 (2023).
[28] S. Ahmetović, Z. Vasiljević, V. Rajić, D. Bartolić, M. Novaković, N.B. Tadić, N. Cvjetićanin, M.V. Nikolić. J. Alloys Compd. **930**, 167423 (2023).
[29] J. Li, B. Chu, Z. Xie, Y. Deng, Y. Zhou, L. Dong, B. Li, Z. Chen. Catal. Lett. **152**, *2*, 489–502 (2022).
[30] М.А. Пугачевский, Письма В ЖТФ **38**, *7*, 56–63 (2012).
[31] M. Miodownik, E.A. Holm, G.N. Hassold, Scr. Mater. **42**, *12*, 1173–1177 (2000).
[32] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, Card 1 — 562, Card 2 — 387.
[33] M.A. Pugachevskii, D.S. Rasseko, V.A. Stupin, N.E. Manturova, E.B. Artyushkova, E.V. Silina. J. Mol. Liq. **404**, 124946 (2024).

Редактор А.Н. Смирнов