10

Синтез и исследование структуры и свойств фотоактивных ZnO-SnO₂-Ag(AgCl) наноматериалов для медицины и экологических приложений

© В.М. Волынкин¹, Д.П. Данилович², С.К. Евстропьев^{1,2,3}, К.В. Дукельский^{1,3,4}, К.Ю. Сенчик⁵, Р.В. Садовничий¹, В.М. Киселев¹, И.В. Багров¹, А.С. Саратовский^{2,6,¶}, Н.В. Никоноров³, П.В. Безбородкин¹

¹ НПО "ГОИ им. С.И. Вавилова",

199034 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),

190013 Санкт-Петербург, Россия

³ Университет ИТМО,

197101 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,

193232 Санкт-Петербург, Россия

5 ФГБУ "НМИЦ онкологии им. Н.Н. Петрова",

197758 Санкт-Петербург, Россия

⁶ Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,

199034 Санкт-Петербург, Россия

[¶] e-mail: saratovskija@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.01.2021 г. В окончательной редакции 15.01.2021 г. Принята к публикации 05.02.2021 г.

Осуществлен полимерно-солевой синтез фотоактивных $ZnO-SnO_2-Ag(AgCl)$ наноматериалов, способных генерировать химически активный синглетный кислород под действием УФ излучения и синего света. Исследования структуры и свойств материалов проводилось методами оптической и люминесцентной спектроскопии, рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов. Установлено, что структура материалов $ZnO-SnO_2-Ag(AgCl)$ состоит из гексагональных кристаллов ZnO со структурой вюрцита, тетрагональных нанокристаллов SnO_2 , имеющих структуру рутила, а также кристаллов Ag и AgCl. Материалы преимущественно состоят из наночастиц, имеющих размер 50–60 nm. Полученные материалы характеризуются способностью генерировать химически активный синглетный кислород и обладают бактерицидными свойствами против как грам-положительных, так и грам-отрицательных бактерий. Увеличение содержания серебра в материалах усиливает их бактерицидные свойства.

Ключевые слова: люминесценция, ZnO, кристалл, синглетный кислород.

DOI: 10.21883/OS.2021.05.50892.1819-21

Введение

В настоящее время проблема разработки новых эффективных фотокаталитических и бактерицидных материалов для экологических и медицинских приложений является очень актуальной. Оксидные фотоактивные материалы являются термостабильными, химически устойчивыми и перспективны для широкого практического применения [1–5]. Применение наноматериалов, характеризующихся большой удельной поверхностью, обеспечивает существенное усиление фотокаталитических и бактерицидных свойств.

Хорошо известно [6–12], что фотокаталитические и бактерицидные свойства оксидных материалов в значительной мере определяются фотогенерацией различных химически активных форм кислорода. Исследованиям и разработке материалов, способных, под действием внешнего излучения, активно выделять химически активный синглетный кислород, посвящено большое число работ [6–13].

Различные наноматериалы на основе ZnO являются одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов и твердых бактерицидных материалов [6–14]. Гетероструктурные нанокомпозиты, состоящие из двух или более различных связанных оксидных полупроводниковых наночастиц, демонстрируют значительно более высокие фотокаталитические и бактерицидные свойства по сравнению с однокомпонентными аналогами [14–16]. Это явление объясняется пространственным разделением в этих гетероструктурах фотогенерируемых электронов и дырок, что предотвращает их рекомбинацию, существенно снижающую эффективность фотовозбуждения материалов и снижающую их фотокаталитические и бактерицидные характеристики.

Композиционные наноматериалы на основе ZnO, содержащие добавки SnO₂ или серебра, демонстрируют



Рис. 1. Спектры поглощения свежеприготовленных растворов 1, 2, 4.



Рис. 2. Спектры фотолюминесценции раствора 5. Длина волны возбуждения люминесценции 400 и 405 nm.

высокие фотокаталитические и бактерицидные свойства, а также могут быть использованы в онкологии [12,14–19]. Известно [18], что добавки Ад значительно увеличивают фотокаталитические и бактерицидные свойства оксида цинка и оказывают существенное влияние на его люминесцентные свойства [12,20–25]. Плазмон-экситонное взаимодействие в ZnO–Ag нанокомпозитах определяет существенное усиление по сравнению с чистым ZnO люминесценции в ближней УФ области спектра [21,24,25].

Целью настоящей работы являлась разработка полимерно-солевого синтез нанопорошков ZnO-SnO₂-Ag₂O, исследование влияния содержания в них серебра на структуру и морфологию материалов, изучение их люминесцентных свойств и способности генерировать синглетный кислород под действием света.

Материалы и методы

В качестве исходных материалов в работе использовались водные растворы, содержащие $Zn(NO_3)_2$, $SnCl_2$, высокомолекулярный поливинилпирролидон (ПВП) с различной концентрацией добавок AgNO₃.

После сушки при 20°С полученные материалы подвергались термообработке при 550°С в течение 2 h, что обеспечивало полное разложение ПВП и солей металлов и формирование оксидных порошков.

Для изучения структуры и морфологии порошков применялись рентгенофазовый метод и сканирующая электронная микроскопия. Морфология и химический состав полученных порошков были исследованы при использовании сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN с приставкой для энергодисперсионного анализа EssenceTM EDS. Рентгенофазовый анализ материалов проводился при применении дифрактометра Rigaku Ultima IV.

Измерения фотолюминесценции порошков выполнялись на флуоресцентном спектрофотометре Perkin Elmer LS-50B в диапазоне 400–650 nm при возбуждении светом с $\lambda_{exc} = 370$ nm.

Известно, что химически активный синглетный кислород под действием внешнего излучения демонстрирует характерную люминесценцию в ближней ИК области спектра ($\lambda_{max} = 1270 \text{ nm}$) [6–8]. Для изучения фотогенерации синтезированными материалами синглетного кислорода была использована экспериментальная установка, подробно описанная ранее в [8]. Для возбуждения люминесценции использовались светодиоды серии HPR40E-50UV ($\lambda_{max} = 370 \text{ nm}$; мощность 0.35 W/cm² и $\lambda_{max} = 405 \text{ nm}$; мощность 0.90 W/cm²).

Исследование бактерицидных свойств материалов осуществлялось методом диффузии в агар [26] при комнатной температуре в условиях естественного освещения. В работе была изучена антибактериальная активность материалов как против грамположительных (Staphylococcus aureus ATCC 209P), грам-отрицательных (Escherichia так И coli ATCC 25922).

Экспериментальные результаты и обсуждения

На рис. 1 приведены спектры поглощения свежеприготовленных (измерения проводились через 30 min после смешения компонентов) растворов 1, 2, 4 (табл. 1). В спектре раствора 1, не содержащего добавок нитрата серебра, наблюдается перегиб при $\lambda = 300-305$ nm, обусловленный полосой поглощения нитрат-анионов [27].

Ионы Ag⁺ восстанавливаются молекулами ПВП в растворах [28,29], что приводит к формированию нейтральных атомов и небольших молекулярных кластеров



Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки порошков 1 (a, b) и 3 (c, d) (табл. 1).

серебра [30,31], имеющих полосы поглощения в ближней УФ и синей частях спектра [30–38].

Из рис. 1 видно, что введение в раствор даже небольших добавок AgNO₃ приводит к значительному увеличению поглощения света в УФ области спектра и сдвигу края поглощения в длинноволновую часть спектра. На основании приведенных спектров можно предположить, что столь сильное влияние небольшой добавки AgNO₃ в раствор на его поглощение в УФ области спектра связано с быстрым формированием в нем небольших молекулярных кластеров Ag_n (n < 5).

Отметим отсутствие в спектрах этих растворов характерной плазмонной полосы поглощения наночастиц Аg с максимумом в области ~ 420 nm. Хорошо известно, что эта плазмонная полоса поглощения связана с массовым восстановлением ионов Ag⁺ и часто наблюдается в концентрированных растворах солей серебра и растворах, не содержащих стабилизаторов или подвергнутых световому воздействию [32,33,39–43].

Исследования спектров фотолюминесценции свежеприготовленных растворов в видимой части спектра подтвердило быстрое формирование в них молекулярных кластеров серебра. На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции раствора 5. На приведенных спектрах видны полосы люминесценции молекулярных кластеров серебра при ~ 490 и ~ 605 nm, описанные ранее в [30–33].

| Образен | Химический состав растворов, масс.% | | | | | Химический состав порошков, масс.% | | |
|---------|-------------------------------------|------|--------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|------------------|-------|
| ооразец | H ₂ O | ПВП | $Zn(NO_3)_2$ | SnCl ₂ | AgNO ₃ | ZnO | SnO ₂ | Ag* |
| 1 | 95.91 | 2.38 | 1.51 | 0.20 | _ | 80.25 | 19.75 | - |
| 2 | 95.90 | 2.38 | 1.51 | 0.20 | 0.01 | 79.66 | 19.60 | 0.74 |
| 3 | 95.90 | 2.37 | 1.51 | 0.20 | 0.02 | 79.07 | 19.46 | 1.47 |
| 4 | 95.89 | 2.37 | 1.51 | 0.20 | 0.03 | 78.49 | 19.32 | 2.19 |
| 5 | 95.83 | 2.37 | 1.51 | 0.20 | 0.09 | 74.55 | 18.81 | 6.64 |
| 6 | 95.47 | 2.36 | 1.50 | 0.20 | 0.47 | 58.42 | 14.38 | 27.20 |
| 7 | 95.01 | 2.35 | 1.50 | 0.20 | 0.94 | 45.92 | 11.30 | 42.78 |
| 8 | 94.56 | 2.34 | 1.49 | 0.20 | 1.41 | 37.83 | 9.31 | 52.86 |
| 9 | 94.13 | 2.33 | 1.48 | 0.20 | 1.86 | 32.15 | 7.92 | 59.93 |

Таблица 1. Химический состав материалов

Примечание. Все содержание серебра учтено в форме металлических частей.

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки кристаллов ZnO в порошках ZnO-SnO₂-Ag(AgCl)

| Порошки | Параметры кристаллической решетки | | | |
|--|-----------------------------------|------------|--------|---------------------------|
| Порошки | <i>a</i> , Å | c,Å | c/a | <i>V</i> , Å ³ |
| 1 | 3.2507(4) | 5.2069(8) | 1.6018 | 47.65(1) |
| 2 | 3.2507(3) | 5.2091(12) | 1.6021 | 47.67(2) |
| 3 | 3.2516(4) | 5.2085(9) | 1.6018 | 47.69(2) |
| 4 | 3.2523(6) | 5.2105(12) | 1.6021 | 47.73(2) |
| 6 | 3.2516(5) | 5.2095(12) | 1.6021 | 47.70(1) |
| 7 | 3.2543(8) | 5.2118(16) | 1.6015 | 47.80(2) |
| 8 | 3.2542(16) | 5.2187(32) | 1.6037 | 47.86(5) |
| 9 | 3.2557(11) | 5.2170(23) | 1.6024 | 47.89(3) |
| JCPDS | 3.2500 | 5.2070 | 1.6020 | 47.63 |
| Нанокристаллы ZnO, полученные методом осаждения из растворов в [45]* | 3.2547 | 5.2158 | 1.6025 | 47.85 |

На рис. 3 приведены электронно-микроскопические снимки (при различных увеличениях) поверхности порошков 1 и 3 (табл. 1). Из данных рис. 3, а и рис. 3, с можно заключить, что порошок состоит из зерен различной формы и размера, варьирующегося от 5 до 20 µm. При использовании большего увеличения (рис. 3, b) видно, что зерна состоят из небольших, довольно однородных по размеру (50-60 nm) частиц.

Аналогичные снимки были получены для всех синтезированных нами порошков. При этом существенного изменения морфологии порошков и размера частиц при изменении содержания нами не наблюдалось.

На рис. 4 приведены данные по определению химического состава порошка 5 методом энергодисперсионного анализа. На диаграмме хорошо видны пики Zn,



646

Рис. 4. Данные EDS анализа химического состава порошка 5 (табл. 1).

| лов SnO_2 в порошках $ZnO-SnO_2-Ag(AgCl)$ | гаолица | 3. | параметры | кристаллическои | решетки | кристал- |
|---|----------------------|-----|-------------|--------------------|---------|----------|
| | лов SnO ₂ | впо | эрошках ZnO | $O-SnO_2-Ag(AgCl)$ | .) | |

| Порошки | Параметры кристаллической решетки | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------|---------------------------|--|--|
| Ĩ | <i>a</i> , Å | <i>b</i> , Å | <i>c</i> , Å | <i>V</i> , Å ³ | | |
| 1 | 4.7370(9) | 4.7370(9) | 3.1855(7) | 71.48(3) | | |
| 2 | 4.7399(11) | 4.7399(11) | 3.1858(9) | 71.58(2) | | |
| 3 | 4.7412(3) | 4.7412(3) | 3.1868(2) | 71.64(1) | | |
| 4 | 4.7459(7) | 4.7459(7) | 3.1866(6) | 71.77(2) | | |
| 6 | 4.7412(13) | 4.7412(13) | 3.1872(12) | 71.64(4) | | |
| 7 | 4.7433(9) | 4.7433(9) | 3.2045(12) | 72.10(4) | | |
| 8 | 4.7466(23) | 4.7466(23) | 3.2058(20) | 72.23(7) | | |
| 9 | 4.7479(22) | 4.7479(22) | 3.2049(22) | 72.25(9) | | |
| Кристаллы SnO ₂ [46]* | 3.2547 | 5.2158 | 1.6025 | 47.85 | | |

Sn, O, Ag, входящих в состав основных компонентов этого порошка (табл. 1). Экспериментальные данные, полученные методом EDS, показали хорошее соответствие аналитического и расчетного химических составов синтезированных порошков.

Дифрактограммы нанопорошков с различным содержанием серебра (порошки 4 и 8, табл. 1) показаны на рис. 5. На обеих дифрактограммах видны многочисленные пики, соответствующие гексагональным кристаллам ZnO, имеющим структуру вюрцита (JCPDS 36–1451), тетрагональным кристаллам кассетерита (SnO₂) (JCPDS 41–1445), кристаллам AgCl (JCPDS 31–1238) и металлического Ag (JCPDS 04–0783). При



Рис. 5. Дифрактограммы нанопорошков 4 (*a*) и 8 (*b*) с различным содержанием серебра.

увеличении содержания в порошках серебра наблюдается значительное увеличение интенсивности пиков AgCl и металлического Ag.

Анализ полученных дифрактограмм показал существенное смещение пиков, соответствующих фазам ZnO и SnO₂, в сторону меньших углов при увеличении содержания серебра в растворах. Данное смещение соответствует возрастанию параметров и объема элементарных ячеек кристаллов. Изменение размера элементарной ячейки может быть объяснено ограниченным вхождением ионов серебра в структуру кристаллов ZnO и SnO₂ в качестве примесей внедрения

| Образец | Ширина зоны, свободной от бактерий, mm | | | |
|---------|--|-----------------------------|--|--|
| образец | Staphylococcus aureus ATCC 209P | Escherichia coli ATCC 25922 | | |
| 2 | 6.8 | 5.2 | | |
| 3 | 5.3 | 5.0 | | |
| 4 | 7.0 | 5.8 | | |
| 6 | 7.5 | 6.5 | | |

Таблица 4. Антибактериальная активность ZnO-SnO₂-Ag(AgCl) материалов



Рис. 6. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$) порош-ков 1, 3, 4, 6.

или замещения [24,25,41,44]. Ограниченность вхождения ионов серебра при замещении ими ионов Zn^{2+} в структуре кристаллов ZnO в значительной мере связана с существенным различием в ионных радиусах ($R_{Ag^+} = 1.22$ Å; $R_{Zn^{2+}} = 0.74$ Å) [25]. Параметры кристаллической решетки кристаллов ZnO и SnO₂ в порошках ZnO-SnO₂-Ag(AgCl) приведены соответственно в табл. 2 и 3.

На рис. 6 представлены результаты исследования фотолюминесценции изготовленных порошков в видимой части спектра. Аналогичный вид спектров люминесценции в этой области спектра наблюдался ранее в [25,40,41]. Наиболее интенсивные пики при 450 и 485 nm связаны со структурными дефектами кристаллов ZnO [40,41,47]. Отметим, что даже небольшие добавки серебра существенно изменяют интенсивность люминесценции в видимой части спектра, вид спектров, соотношение интенсивностей различных полос люминесценции, что согласуется с данными, приведенными в [25]. Существенное увеличение содержания серебра приводит к сильному (более чем в 20 раз) падению интенсивности практически всех полос люминесценции в видимой части спектра.

Эксперименты показали, что синтезированные порошки эффективно генерируют химически активный синглетный кислород под действием УФ (370 nm) и синего (405 nm) света. На рис. 7 приведены спектры фотолюминесценции порошков 1 и 5 в ближней ИК области спектра. Видно, что в спектрах наблюдается полоса люминесценции синглетного кислорода с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 1270$ nm, характерная для электронного перехода ${}^{1}\Delta_{g} - {}^{3}\Sigma_{g}$ [6,7,9].

На рис. 8 приведена фотография чашки Петри, заполненной агаром с бактериями *Escherichia coli* ATCC 25922. В чашку помещены по три порошка 3 и 4. На фотографии хорошо видны свободные от бактерий зоны, окружающие каждый образец. По ширине этих зон производится оценка антибактериальной активности материалов. В табл. 4 приведены усредненные данные по антибактериальной активности различных ZnO–SnO₂–Ag(AgCl) порошков против грамположительных и грам-отрицательных бактерий. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об усилении антибактериальной активности материалов при возрастании содержания в них серебра.

Выводы

В настоящей работе осуществлен полимерно-солевой синтез фотоактивных $ZnO-SnO_2-Ag(AgCl)$ наноматериалов, способных генерировать химически активный синглетный кислород под действием УФ излучения и синего света. Исследования показали, что структура материалов $ZnO-SnO_2-Ag(AgCl)$ состоит из гексагональных кристаллов ZnO со структурой вюрцита, тетрагональных нанокристаллов SnO_2 , имеющих структуру рутила, а также кристаллов Ag и AgCl. Материалы преимущественно состоят из наночастиц, имеющих размер 50–60 nm. Синтезированные порошки демонстрируют фотолюминесценцию в видимой



Рис. 7. Спектры фотолюминесценции порошков 1 (*a*) и 5 (*b*, *c*) при возбуждении на длине волны $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm} (a, b)$ и 405 nm (*c*).



648

Рис. 8. Фотография чашки Петри, наполненной агаром с бактериями *Escherichia coli* ATCC 25922, с помещенными в нее образцами 3 и 4 (табл. 1).

части спектра, определяемую различными дефектами кристаллической структуры ZnO. Введение даже небольших добавок серебра существенно изменяют интенсивность люминесценции, вид спектров, соотношение интенсивностей различных полос люминесценции.

Полученные материалы характеризуются способностью генерировать химически активный синглетный кислород и обладают бактерицидными свойствами против как грам-положительных, так и грамотрицательных бактерий. Увеличение содержания серебра в материалах усиливает их бактерицидные свойства.

Финансирование работы

Настоящая работа была поддержана грантом Российского Научного Фонда (грант № 20-19-00559).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- Ong Chin Boon, Ng Law Yong, Mohammad A.W. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. V. 81. N 1. P. 536.
- [2] Lee Kian Mun, Lai Wei, Ngai Koh Sing, Juan Joon Ching // Water Research. 2016. V. 88. P. 428.
- [3] Qi Kezhen, Cheng Bei, Yu Jiaguo, Ho Wingkei // J. Alloys Comp. 2017. V. 727. P. 792.
- [4] Chatterjee D., Dasgupta S. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews. 2005. V. 6. N 2. P. 186.
- [5] Evstropiev S.K., Dukelskii K.V., Karavaeva A.V., Vasilyev V.N., Kolobkova E.V., Nikonorov N.V., Evstropyev K.S. // J. Mater. Sci.: Mater. in Med. 2017. V.28. N 7. P. 102. doi 10.1007/s10856-017-5909-4.
- [6] Toshihiro D., Yoshio N. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. 4420.
- [7] Krasnovsky A.A., Ambartzumian R.V. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 400. P. 531.
- [8] Li Y., Zhang W., Niu J., Chen Y. // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 5164.
- [9] Kiselev V.M., Kislyakov I.M., Burchinov A.N. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. N 4. P. 520.
- [10] Киселев В.М., Евстропьев С.К., Стародубцев А.М. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. N 5 С. 798; Kiselev V.M., Evstropiev S.K., Starodubtsev A.M. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. N 5. P. 809.
- [11] Vatansever F, de Melo W.C.M.A., Avci P. et al. Antimicrobial strategy centered around reactive oxygen species bactericidal antibiotics, photodynamic therapy, and beyond. FEMS Microbiol. Rev. 2013. V. 37. P. 955–989.
- [12] Akram N., Guo J., Ma W., Guo Y., Hassan A., Wang J. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 1019.
- [13] Das S., Misra A.J., Rahman A.P.H., Das B., Jayabalan R., Tamhankar A.J., Mishra A., Lundborg C.S., Tripathy S.K. // Appl. Catalysis B: Environmental. 2019. V. 259. 118065.
- [14] Евстропьев С.К., Волынкин В.М., Киселев В.М., Дукельский К.В., Евстропьев К.С., Демидов В.В., Гатчин Ю.А. // Квант. электрон. 2017. Т. 47. N 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.
- [15] Lin Feng, Cojocaru B., Chou Chia-Ling, Cadigan C.A., Ji Yazhou, Nordlund D., Weng Tsu-Chien, Zheng Zhifeng, Pâ rvulescu V.I., Richards R.M. // ChemCatChem. 2013. V. 5. N 12. P. 3841.
- [16] Wang Sheng, Kuang Panyong, Cheng Bei, Yu Jiaguo, Jiang Chuanjia // J. Alloys Comp. 2018. V. 741. P. 622.
- [17] Wang Yongqian, Ma Qun, Jia Hanxiang, Wang Zhengshu // Ceram. Int. 2016. V. 42. N 9. P. 10751.
- [18] Vela N., Calín M., Yáñez-Gascón M. J., Garrido I., Pérez-Lucas G., Fenoll J., Navarro S. // Environ. Sci. and Pollution Research. 2018. V. 25. 34995.
- [19] Evstropiev S.K., Lesnykh L.V., Karavaeva A.V., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V., Mironov L.Yu., Maslennikov S.Yu., Kolobkova E.V., Bagrov I.V. // Chem. Engineering and Processing — Process Intensification. 2019. V. 142. 107587. doi 10.1016/j.cep.2019.107587.
- [20] Lamba R., Umar A., Mehta S.K., Kansal S.K. // J. Alloys Comp. 2015. V. 653. P. 327.
- [21] Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Petrova M.A., Nikonorov N.V., Vasilyev V.N., Lesnykh L.L., Dukelskii K.V. // Mater. Today Comm. 2019. V. 21. 100628.

- [22] Pascariu P., Airinei A., Olaru N., Olaru L., Nica V. // Ceram. Int. 2016. V. 42. N 6. P. 6775.
- [23] Arooj S., Nasir S., Nadman A., Ahmad N., Muhammad B., Ahmad I., Mazhar K., Abbasi R. // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 570.
- [24] Michael R.J.V., Sambandam B., Muthukumar T., Umapathy M.J., Manoharan P.T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 8511.
- [25] Sánchez Zeferino R., Barboza Flores M., Pal U. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. 014308.
- [26] Huang Z., Zheng X., Yan D., Yin G., Liao X., Kang Y., Yao Y., Huang D., Hao B. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 4140.
- [27] Warneck P., Wurzinger C. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 22. P. 6278.
- [28] Kan Caixia, Cai Weiping, Li Cuncheng, Zhang Lide // J. Mater. Res. 2005. V. 20. N 7. P. 320.
- [29] Hongshui Wang, Xueliang Qiao, Jianguo Chen, Xiaojian Wang, Shiyuan Ding // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. P. 449.
- [30] Lecoultre S., Rydlo A., Buttet J., Félix C., Gilb S., Harbich W. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. 184504. doi 10.1063/1.3589357
- [31] Stolyarchuk M.V., Sidorov A.I. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. N 3. P. 305.
- [32] Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S. // Research on Chemical Intermediates. 2020. V. 46. N 9. P. 4033. doi 10.1007/s11164-020-04189-6.
- [33] Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S., Dukelskii K.V., Vasiliev V.N., Karavaeva A.V., Soshnikov I.P. // J. Photochem. Photobiol. A: Photochem. 2020. V. 403. 112858. doi 10.1016/j.jphotochem.2020.112858.
- [34] Ashenfelter B.A., Desireddy A., Sung Hei Yan, Goodson III T., Bigioni T.P. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 20728.
- [35] Van der Linden M., Barendregt A., van Bunningen A.J., Chin P.T.K., Thies-Weesie D., de Groot F.M.F., Meijerink A. // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 19901.
- [36] Ershov B.G., Janata E., Henglein A., Fojtik A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 4589.
- [37] Ramsay H.S., Silverman M.M., Simon D., Oleschuk R.D., Stamplecoskie K.G. // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 20522. doi 10.1039/C9NR07626c.
- [38] Guéve X.L., Spies C., Schneider-Daum N., Jung G., Scheneder M. // Nano Res. 2014. V. 5. N 6. P. 379.
- [39] Silvert P.-Y., Herrara-Urbina R., Tekaia-Elhsissen K. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. N 2. P. 293.
- [40] Nakamura T., Magara H., Herbani Y., Sato S. // Appl. Phys.
 A. 2011. V. 104. P. 1021.
- [41] Chitradevi Thangaraju, Jestin Lenus A., Victor Jaya N. // Mater. Research Express. 2020. V. 7. 015011.
- [42] He R., Qian X., Yin J., Zhu Z. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 3783.
- [43] Истомина О.В., Евстропьев С.К., Колобкова Е.В., Трофимов А.О. // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 6.
 С. 742; Istomina O.V., Evstropiev S.K., Kolobkova E.V., Trofimov A.O. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. N 6. P. 774.
- [44] Bhattacharyya Sayan, Gedanken A. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 659–665.
- [45] Raoufi D. // J. Luminescence. 2013. V. 134. P. 213.
- [46] Seki H., Ishizawa N., Mizutani N., Kato M.J. // Ceramic Association. Japan. 1984. V. 92. N 1064. P. 219.
- [47] Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Venevtsev I.D. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. N 3. P. 372.