Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 8, с. 501 – 507 © 2020 г. 25 октября

Нестандартная кинетика низкотемпературной люминесценции микро- и нанопорошков антазной фазы диоксида титана

В. С. Кривобок[+1)], *А. В. Колобов*[+], *С. Е. Димитриева*[+*], *Д. Ф. Аминев*[+], *С. И. Ченцов*[+], *С. Н. Николаев*[+], *В. П. Мартовицкий*[+], *Е. Е. Онищенко*[+]

[+]*Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[*]*Московский государственный университет технологий и управления им. К. Г. Разумовского, 109004 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 22 августа 2020 г.
После переработки 8 сентября 2020 г.
Принята к публикации 11 сентября 2020 г.

Показано, что известная полоса люминесценции диоксида титана (анатаз), наблюдаемая в диапазоне 2.0–2.5 эВ, при низких (5 К) температурах демонстрирует степенной характер затухания, который для микрокристаллов регистрируется в широком диапазоне времен задержки ~ 20 нс–1 мс. При этом характерное время гашения сигнала люминесценции достигает ~ 100 мкс. Предложена простая модель, которая, в случае степенного спада, позволяет восстановить статистику распределения излучающих состояний по их временам жизни. На основе данной модели обнаруженные степенные спады отождествлены с механизмами излучательной рекомбинации, при которых электрон, связанный на доноре, рекомбинирует с дыркой, связанной на акцепторе. При переходе к кристаллам с размером ~ 10 нм степенные спады сигнала, характерные для данного механизма, также регистрируются, но наблюдается перестройка кинетики люминесценции, связанная с безызлучательной рекомбинацией электронно-дырочных пар через поверхностные состояния.

DOI: 10.31857/S1234567820200033

1. Введение. В современной литературе активно обсуждаются механизмы излучательной рекомбинации анатазной фазы диоксида титана (TiO_2), формирующие интенсивные линии излучения в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах [1–10]. Помимо фундаментального интереса, связанного с изучением люминесцентных центров, понимание природы механизмов рекомбинации представляет интерес для ряда приложений TiO_2, имеющих отношение к восстановлению окружающей среды [11, 12], производству солнечных батарей, сенсибилизированных красителем [13], производству газовых датчиков [14, 15], разработке самоочищающихся поверхностей [16] и др. [17, 18].

В ранних работах [19, 20] люминесценция TiO_2 в видимом диапазоне связывалась с автолокализованными экситонами. Позднее появились работы, в которых полосы люминесценции в видимом и ближнем ИК диапазонах приписывались рекомбинации с участием носителей, связанных на химических дефектах [1–3], комбинациям автолокализованных экситонов и рекомбинации с участием структурных дефектов [4, 5], механизму излучательной рекомбинации, при котором электрон, связанный на доноре, рекомбинирует с дыркой, связанной на акцепторе (так называемая люминесценция донорно-акцепторных пар) [6]. В последнем случае акцептор отождествляется с гидроксильной группой, а донор – с вакансией кислорода [6]. Также до конца остаются не ясными роль поляронных эффектов [9, 10] и влияние расположения излучающих дефектов по отношению к поверхности [1, 2, 7, 8].

В данной работе обсуждается природа одной из основных полос люминесценции анатазной фазы TiO_2, расположенной в районе 2.3 эВ (“Green luminescence band” в англоязычной литературе). Установлено, что при гелиевых температурах данная полоса демонстрирует степенной характер затухания люминесценции как для микро-, так и для нанопорошков TiO_2. Зарегистрированные спады сигнала люминесценции не могут быть описаны в рамках представлений о влиянии эффектов локального поля на радиационное время жизни излучающих центров в неоднородных средах [21, 22]. В случае микропорошка TiO_2 спектрально-кинетические свойства полосы позволяют приписать ее излучению объемных донорно-акцепторных пар. При переходе к нанопорошкам наблюдается перестройка степенного спада, которая объяснена влиянием на люминесценцию донорно-акцепторных пар безыз-

1)e-mail: krivobok@lebedev.ru

лучательной рекомбинации через поверхностные состояния.

2. Описание эксперимента. Исследуемые материалы представляли собой порошки анатазной фазы TiO_2, полученные с помощью жидкофазного метода и отличающиеся средним размером частиц. Измерения, выполненные с помощью электронной микроскопии показали, что первый порошок, в основном, состоит из частиц TiO_2 размером ∼1–20 мкм. Для большинства частиц наблюдались признаки огранки. Второй порошок состоял из наночастиц анатазной фазы размером ∼6–12 нм [23]. Данная величина была подтверждена измерениями динамического рассеяния (прямые измерения статистики распределения размеров с помощью электронного микроскопа затруднены из-за склонности частиц к слипанию). При проведении оптических исследований порошки были впрессованы в индиевые пластины.

Для оценки кристалличности изучаемых порошковых материалов мы использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света и рентгеноструктурый анализ. Рентгеноструктурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре Panalytical Expert Pro MRD. Порошки помещались на малошумящую подложку монокристаллического кремния и параметры прописанных дифрактограмм уточнялись методом Ритвельда в программе Panalytical Highscore. Для измерений спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовался портативный раман-спектрометр “Инспектр” R532 в составе микроскопа “Olympus CX-41”. Лазерный пучок (длина волны 532 нм) заводился в конфокальный оптический микроскоп (“Olympus CX-41”) и фокусировался с помощью объективов на образец, помещенный на регулируемом столике. Рамановское излучение регистрировалось матрицей на основе прибора с зарядовой связью. Спектрограф обеспечивал запись спектров КРС в диапазоне 150–4000 $см^{-1}$ при спектральном разрешении 4 $см^{-1}$.

Для измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) образцы помещали в проточный гелиевый криостат, работающий в диапазоне температур 5–300 К. Источником возбуждения являлся импульсный лазер, работающий на длине волны 355 нм. Длительность импульса возбуждения составляла 5 нс, энергия импульса – 10 мкДж. Диаметр пятна возбуждения на образце составлял 6 мм. Сигнал люминесценции анализировали с помощью решеточного монохроматора, оснащенного фотоэлектронным умножителем с мультищелочным фотокатодом. Сигнал с фотоумножителя регистрировался в режиме счета фотонов с временным разрешением. Временное разрешение регистрирующей системы составляло ∼1 нс при спектральном разрешении не хуже 0.5 мэВ.

3. Структурные свойства выбранных порошков. На рисунке 1a приведены спектры КРС для микро- (синяя кривая) и нано- (черная кривая)

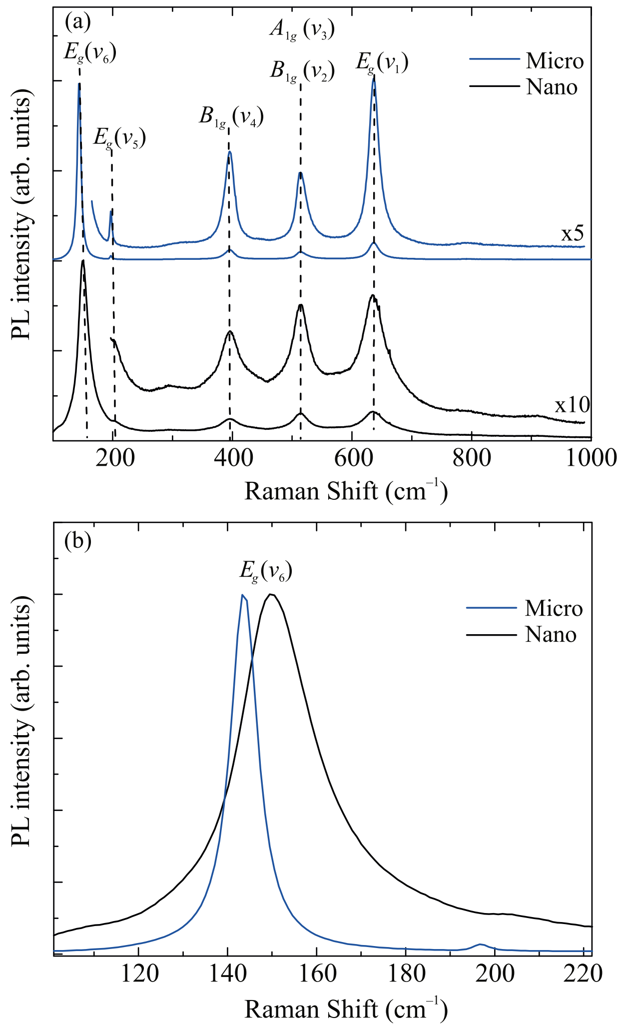

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Спектры КРС для микропорошков (синяя кривая) и нанопорошков (черная кривая). (b) – Фрагменты спектров КРС, демонстрирующие изменение пика $E_g(\nu_6)$ при переходе от микропорошков (синяя кривая) к нанопорошкам (черная кривая)

порошков TiO_2, нормированные на максимум интенсивности. В спектрах как микро, так и нанофракции доминирует линия, соответствующая моде $E_g(\nu_6)$, которая включает в себя растяжение O-Ti-O связи вдоль оси a решетки анатаза. Положение линии $E_g(\nu_6)$ для микро-фракции составляет

$143\,\text{см}^{-1}$, в то время как для нано-фракции линия $E_g(\nu_6)$ сдвинута в длинноволновую область, за счет размерных эффектов [24, 25]. Линия $E_g(\nu_5)$ в районе $196\,\text{см}^{-1}$, расположенная на длинноволновом плече $E_g(\nu_6)$, принадлежит к изгибным колебаниям O-Ti-O связей. Данная линия почти не видна в спектре нанофракции за счет заметного уширения. Далее следует триплет $395\,\text{см}^{-1}$, $514\,\text{см}^{-1}$ и $637\,\text{см}^{-1}$, отвечающий модам $B_{1g}(\nu_4)$, смеси мод $A_{1g}(\nu_3)$, $B_{1g}(\nu_2)$ и моде $E_g(\nu_1)$, соответственно. Все описанные линии являются характерными для спектров КРС анатазной фазы TiO_2 [26, 27]. Признаков других фаз TiO_2 не регистрируется, как для нано-, так и для микропорошков. На рисунке 1b более подробно показана линия $E_g(\nu_6)$ для микро- (синяя кривая) и нано- (черная кривая) фракций. Сдвиг и уширение этой линии на $\sim 5\,\text{см}^{-1}$ позволяют оценить средний размер кристаллических зерен в нанопорошке TiO_2, который составляет ~ 6–10 нм [24, 25].

Рисунок 2 иллюстрирует полученные рентгеновские дифрактограммы для микропорошка (синяя

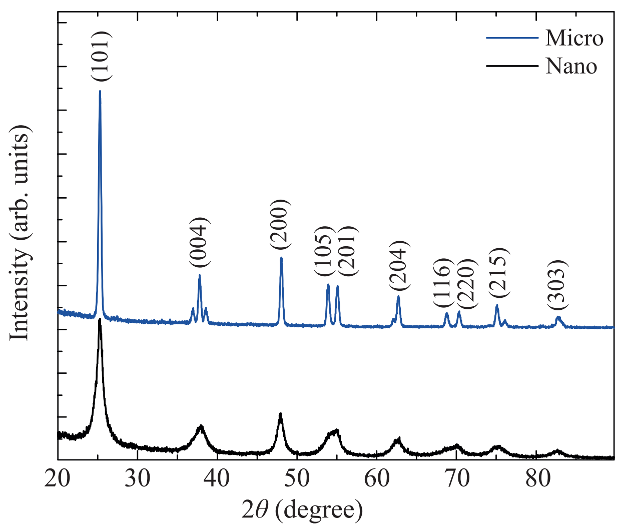

Рис. 2. (Цветной онлайн) Рентгеновские дифрактограммы для микропорошка (верхняя кривая) и нанопорошка (нижняя кривая)

кривая) и нанопорошка (черная кривая). Для каждого из порошков регистрируются рефлексы только тетрагональной фазы анатаза. В случае микропорошка параметры решетки $a = b = 3.7781 \pm 0.0003\,\text{Å}$, $c = 9.4944 \pm 0.0003\,\text{Å}$, для нанопорошка – $a = b = 3.7990 \pm 0.0003\,\text{Å}$, $c = 9.4535 \pm 0.0003\,\text{Å}$. Для микропорошка уширения рефлексов не регистрируется, в то время как для нанопорошка рефлексы заметно уширены. Измерения полуширины отдельных рефлексов и аппроксимация рентгеновских кривых позволили оценить средний размер нанокристаллов, который составил $\sim 10 \pm 1$ нм.

Таким образом, отобранные для исследований порошки представляют собой TiO_2 в форме анатаза и не содержат заметных включений рутила или брукита. Основное отличие порошков состоит в размере кристаллических зерен, который составляет ~ 6–12 нм для нанопорошка и 1–20 мкм для микропорошка.

4. Люминесцентные свойства. На рисунке 3 показаны проинтегрированные по времени спектры ФЛ для микро- и нанопорошка TiO_2, записанные при

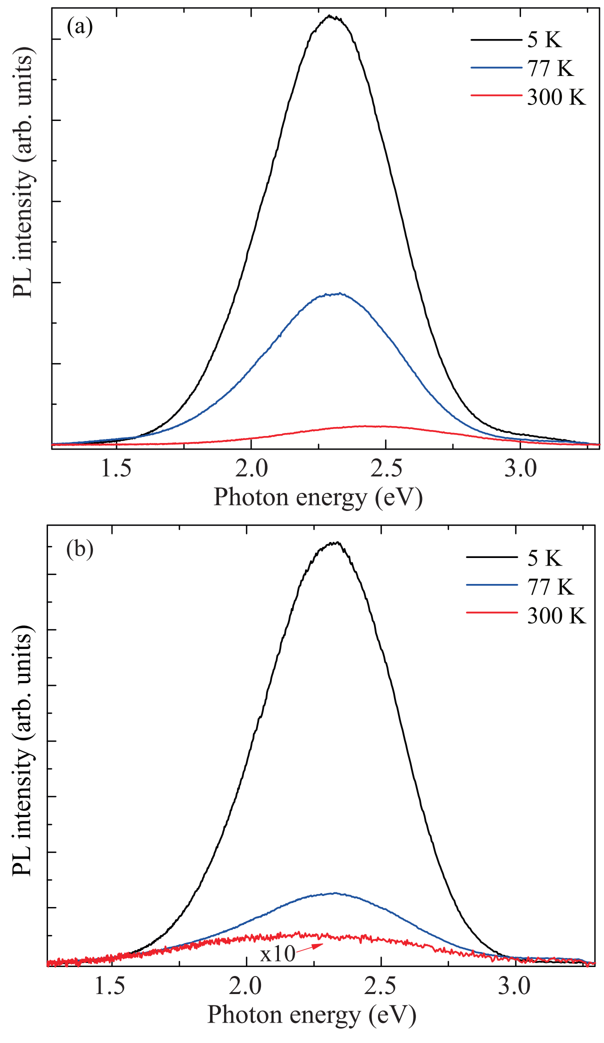

Рис. 3. (Цветной онлайн) Проинтегрированные по времени спектры фотолюминесценции микропорошка (a) и нанопорошка (b) TiO_2, полученные при температурах 5 K (черная кривая), 77 K (синяя кривая) и 300 K (красная кривая)

температурах 5, 77 и 300 K. Видно, что в спектрах ФЛ как микро-, так и нанопорошков доминирует широкая полоса с максимумом в районе ~ 2.3 эВ. Данная полоса совпадает по спектральному положению с неоднократно описывавшейся в литературе "зеленой полосой" ФЛ анатазной фазы TiO_2 [1–6, 19, 20, 28]. Стоит отметить, что отождествление "зеленой полосы" с определенным механизмом излучательной рекомбинации до сих пор является предметом оживленной дискуссии. В качестве источника излучения предлагаются рекомбинация носителей, связанных на химических дефектах [1–3], комбинации автолокализованных экситонов и рекомбинации с участием структурных дефектов [4, 5], рекомбинации донорно-акцепторных пар [6].

Как видно из рис. 3, при увеличении температуры, как для микро-, так и для нанопорошка TiO_2 происходит уширение полосы, тушение сигнала ФЛ, и смещение максимума линии в коротковолновую область. Это находится в согласии с литературными данными о температурной зависимости ФЛ TiO_2 при возбуждении выше края фундаментального поглощения [20, 28]. Характер тушения сигнала ФЛ с температурой указывает на то, что состояние образовано с участием неглубокого уровня, энергия активации которого (~ 50 мэВ) сопоставима с тепловой энергией при комнатной температуре [20]. В случае нанофракции тушение происходит быстрее, что указывает на увеличение роли безызлучательных процессов в нанопорошке.

На рисунке 4 показаны разрешенные по времени спектры ФЛ, демонстрирующие поведение "зеленой полосы" со временем для микро- (рис. 4a) и нано- (рис. 4b) порошков TiO_2. Видно, что по мере увеличения времени задержки линия не меняет своей формы и максимум линии не смещается, однако происходит затухание линии, причем для нанофракции затухание происходит быстрее, вероятно, из-за большей роли безызлучательных процессов. Данные, представленные на рис. 3, 4, подтверждают, что и в микро-, и в нанопорошках за "зеленую полосу" ответственен один и тот же механизм излучательной рекомбинации. Наличие медленного затухания указывает на то, что уменьшение температуры до ~ 5 К позволяет подавить тепловую диссоциацию мелких состояний, ответственных за линию в районе 2.3 эВ. Следует отметить, что о сравнительно медленном затухании сигнала ФЛ, наблюдаемом для "зеленой полосы" при низких температурах, насколько нам известно, ранее не сообщалось.

На рисунке 5 показана кинетика ФЛ в районе 2.3 эВ, измеренная для микро- (рис. 5a) и нано- (рис. 5b) порошка TiO_2 при температуре 5 К. Для микропорошка спад в диапазоне времен задержки

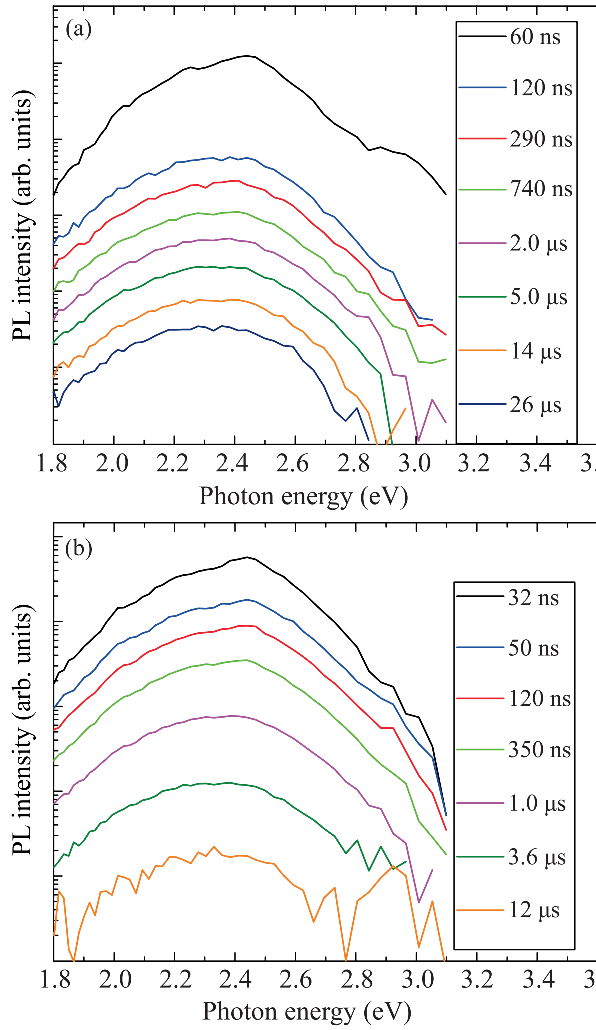

Рис. 4. (Цветной онлайн) Разрешенные по времени спектры ФЛ для микропорошка (a) и нанопорошка (b) TiO_2, записанные при температуре 5 К

$t = 2 \cdot 10^1$–10^6 нс неэкспоненциален и описывается степенной функцией t^{-x} с показателем $x = 0.8$. Схожая ситуация наблюдается для нанопорошков в диапазоне времен задержки $t = 4 \cdot 10^2$–$8 \cdot 10^4$ нс. Соответствующий спад аппроксимируется степенной функцией с показателем $x = 1.44$. При этом затухание сигнала ФЛ в диапазоне $t = 30$–300 нс аппроксимируется степенным спадом с $x = 0.5$.

Для каждого из двух типов порошков кинетики ФЛ, представленные на рис. 5, содержат выраженный пик при временах отстройки $t = 10-20$ нс. Данный пик связан с влиянием экситонов на кинетику люминесценции TiO_2. Это, в частности, подтверждается анализом спектров и кинетики ФЛ вблизи непрямого края фундаментального поглощения TiO_2. В условиях эксперимента экситонная люминес-

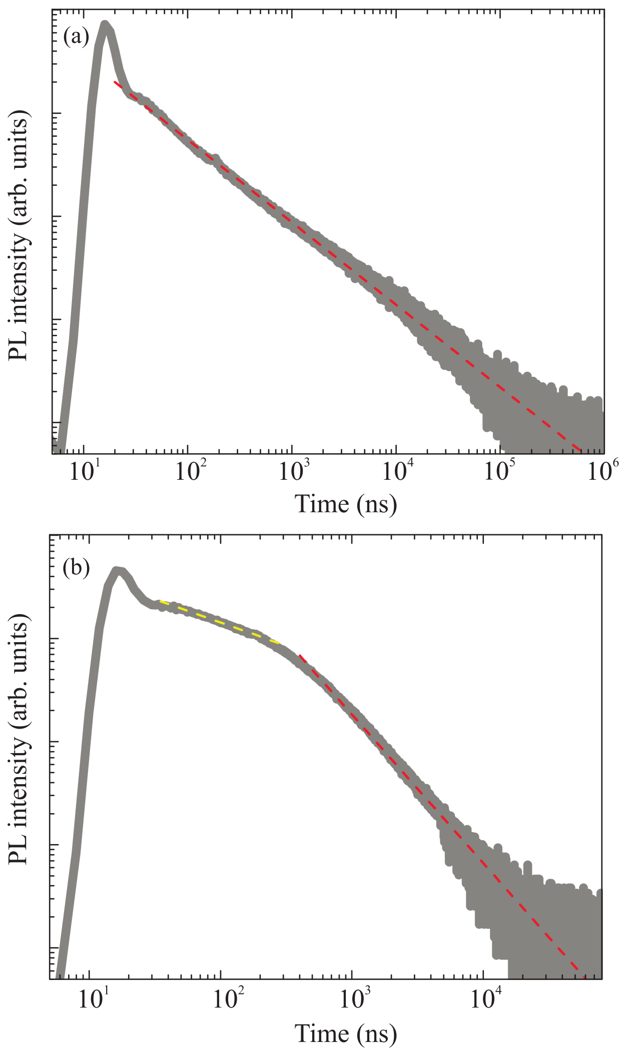

Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Затухание сигнала люминесценции в районе 2.3 эВ, измеренное для микропорошка (серая кривая) и его аппроксимация степенной t^{-x} зависимостью с показателем $x = 0.8$ (красный штрих). (b) – Затухание сигнала люминесценции в районе 2.3 эВ, измеренное для нанопорошка (серая кривая) и аппроксимация его фрагментов степенными зависимостями с показателем $x = 0.5$ (желтый штрих) и $x = 1.44$ (красный штрих)

ценция TiO_2 не наблюдалась при временах отстройки, превышающих ~ 20 нс, поэтому при рассмотрении упомянутых выше степенных спадов, наблюдаемых при $t > 20$ нс, мы не учитывали процессы передачи возбуждения от экситонной подсистемы.

5. Связь степенных спадов с распределением излучающих объектов. Рассмотрим экспоненциальный спад сигнала от эффективного излучателя

$$f(t, \alpha) = \alpha \exp(-\alpha t), \tag{1}$$

нормированный на "один фотон":

$$\int_0^\infty f(t, \alpha) dt = 1. \tag{2}$$

Наблюдаемый в эксперименте спад сигнала люминесценции можно представить в виде ансамбля излучателей, описываемых (1). Параметр α, позволяющий классифицировать излучатели в ансамбле, определяет время затухания сигнала для объектов заданного типа. Для ансамбля излучателей, характеризующегося функцией распределения $g(\alpha)$, спад сигнала имеет вид:

$$F(t) = \int_0^\infty f(t, \alpha) g(\alpha) d\alpha. \tag{3}$$

При наличии безызлучательной рекомбинации будет наблюдаться уменьшение количества эффективных излучателей, которое скажется на функции $g(\alpha)$. Функцию $g(\alpha)$ удобно нормировать на полное число эффективных излучателей N (интегральный сигнал ФЛ):

$$\int_0^\infty g(\alpha) d\alpha = N. \tag{4}$$

Так как обсуждается степенной спад сигнала, то функцию $g(\alpha)$ надо искать в виде

$$g(\alpha) = B\alpha^n. \tag{5}$$

Это связано с тем, что

$$\int_0^\infty \exp(-\alpha t) \alpha^m d\alpha = \frac{\Gamma(m+1)}{t^{m+1}}, \tag{6}$$

где $\Gamma(m)$ – гамма-функция Эйлера. В этом случае предел больших α необходимо обрезать неким (большим) конечным значением $\alpha = A$. Эта величина приблизительно соответствует обратному времени, при котором в экспериментально измеренном спаде начинается степенная зависимость. Тогда нормировка на количество излучателей

$$\int_0^A g(\alpha) d\alpha = \frac{BA^{n+1}}{n+1} = N \tag{7}$$

позволяет рассчитать масштабирующий множитель

$$B = \frac{N(n+1)}{A^{n+1}}. \tag{8}$$

Подставив (1), (5), (8) в выражение (3), получаем

$$F(t) = \int_0^\infty \alpha \exp(-\alpha t) B\alpha^n d\alpha = \frac{N(n+1)\Gamma(n+2)}{A^{n+1}t^{n+2}}. \quad (9)$$

Выражение (9) позволяет оценить статистику распределения отдельных излучающих объектов по скорости рекомбинации (времени жизни) исходя из степенного спада сигнала. Следует отметить, что сочетание целого ряда неопределенных факторов, таких как неизвестная концентрация излучающих дефектов, влияние встроенных электрических полей на силы осциллятора переходов, эффекты локального поля, различные каналы безызлучательной рекомбинации и др. не позволяют применять (9) для количественных расчетов. Тем не менее, данное выражение вполне пригодно для качественной оценки свойств ансамбля излучающих дефектов.

Следует отметить, что к разбросу излучательных времен жизни для одиночных объектов могут приводить эффекты локального поля [21, 22]. В случае порошков TiO_2 роль таких эффектов можно оценить исходя из возможных флуктуаций показателя преломления от 2.55 (объемный анатаз, 530 нм) до ~ 1 (пустоты между кристаллами). Согласно [21, 22], это означает, что за счет эффекта локального поля, время спада для одиночных объектов может меняться в несколько раз. Данные изменения не достаточны для описания степенных спадов на рис. 5а, так как для этого необходимо допустить изменение излучательного времени жизни на ~ 3 порядка. Поэтому ниже будет приведен качественный анализ обнаруженных степенных спадов, в которых мы пренебрегли возможными эффектами локального поля.

В эксперименте с микрокристаллами $n + 2 = 0.8$, т.е. $n = -1.2$. Это означает, что количество эффективных излучателей возрастает с увеличением их времени затухания. Такая ситуация не характерна для подавляющего большинства механизмов рекомбинации с участием свободных носителей, а также свободных и связанных на примесях экситонов. Тем не менее, она типична для люминесценции донорно-акцепторных пар в нелегированных (или умеренно легированных) материалах. Составная структура излучающего состояния приводит в этом случае к нестандартному распределению излучателей по их временам затухания: вероятность обнаружить донор и акцептор на заданном расстоянии r_{DA} монотонно увеличивается с ростом r_{DA} [29, 30]. Так как большие времена спада сигнала люминесценции донорно-акцепторных пар соответствуют большим r_{DA} [30], следует ожидать увеличения количества эффективных излучателей с ростом параметра α. Именно такая ситуация соответствует $n = -1.2$ в уравнении (5).

При переходе к нанокристаллам наблюдаются два степенных участка: (1) соответствующих малым временам задержки $n + 2 = 0.5$, т.е. $n = -1.5$ и (2) большим временам задержки $n + 2 = 1.44$, т.е. $n = -0.56$. При этом основные спектральные свойства полосы в районе 2.3 эВ полностью сохраняются, см. рис. 4. С одной стороны, отрицательные значения n для нанопорошка указывают на возрастание количества эффективных излучателей с увеличением их времени жизни. Это означает, что, как и в микропорошке, наблюдаемая кинетика люминесценции соответствует донорно-акцепторным парам. С другой стороны, при временах задержки $t \sim 300$ нс регистрируется перестройка степенного спада, которая вызвана изменением статистики распределения излучающих объектов по временам затухания. Данное поведение ожидаемо при наличии существенной безызлучательной рекомбинации через поверхностные состояния. Такая рекомбинация не должна быть существенна для донорно-акцепторных пар с малым r_{DA}, для которых излучательное время достаточно мало [30]. В то же время, по мере увеличения r_{DA} до величин, сопоставимых с размером нанокристаллов, следует ожидать неизбежного увеличения роли безызлучательной рекомбинации за счет захвата носителей на поверхностные состояния. Данный канал рекомбинации приведет к уменьшению количества эффективных излучателей, характеризующихся большими временами затухания, и, следовательно, увеличению параметра n.

Следует также отметить, что заметных изменений для функции $g(\alpha)$ при переходе от микро- к нанокристаллам не должно наблюдаться, если донорно-акцепторные пары формируются на поверхности или в непосредственной близости к ней. Этот аргумент независимо подтверждает объемный характер излучения донорно-акцепторных пар в микропорошке TiO_2.

6. Заключение. Таким образом, исследована кинетика низкотемпературной люминесценции нано- и микропорошков анатазной фазы диоксида титана в условиях импульсного возбуждения с энергией квантов, превышающей край фундаментального поглощения.

Показано, что одна из основных полос люминесценции, расположенная в районе 2.3 эВ (“Green band”), демонстрирует близкий к степенному характер затухания. При этом форма и положение данной линии слабо меняются при изменении времени задержки t по отношению к приходу импульса возбуждения. Затухание сигнала для микрокристаллов описывается степенным законом с показателем 0.8 в диапазоне времен задержки $t = 2\cdot10^1$–10^6 нс. Для нанокристаллов со средним размером ~ 10 нм наблюдаются степенные спады с $n = 1.44$ в диапазоне времен задержки $t = 4\cdot10^2$–$8\cdot10^4$ нс и с $n = 0.5$ в диапазоне времен задержки $t = 30$–300 нс. На границе измеренных спадов характерное время гашения сигнала люминесценции достигает ~ 100 мкс и ~ 10 мкс для микро- и нанокристаллов соответственно. Зарегистрированная неэкспоненциальная кинетика люминесценции не может быть вызвана только лишь эффектами локального поля, приводящим к сравнительно небольшим изменениям радиационного времени жизни излучающих центров в неоднородных средах [21, 22].

Для описания обнаруженных степенных спадов предложена простая модель, позволяющая восстановить статистику распределения излучающих состояний по их временам жизни. Данная модель позволила отождествить степенное затухание с показателем 0.5–1.44, наблюдаемое в микропорошках, с люминесценцией составных дефектов, таких как донорно-акцепторные пары. Обнаруженная в нанопорошках перестройка степенного спада сигнала люминесценции объяснена влиянием на излучение донорно-акцепторных пар безызлучательной рекомбинации через поверхностные состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант "Микромир" # 19-05-50145).

1. C. C. Mercado, F. J. Knorr, J. L. McHale, S. M. Usmani, A. S. Ichimura, and L. V. Saraf, J. Phys. Chem. C **116**, 10796 (2012).
2. D. K. Pallotti, L. Passoni, P. Maddalena, F. Di Fonzo, and S. Lettieri, J. Phys. Chem. C **121**, 9011 (2017).
3. C. Mercado, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose, and J. L. McHale, ACS Appl. Mater. & Interfaces **3**, 2281 (2011).
4. L. Cavigli, F. Bogani, A. Vinattieri, V. Faso, and G. Baldi, J. Appl. Phys. **106**, 053516 (2009).
5. D. K. Pallotti, E. Orabona, S. Amoruso, C. Aruta, R. Bruzzese, F. Chiarella, S. Tuzi, P. Maddalena, and S. Lettieri, J. Appl. Phys. **114**, 043503 (2013).
6. X. Wang, Z. Feng, J. Shi, G. Jia, S. Shen, J. Zhou, and C. Li, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 7083 (2010).
7. F. J. Knorr, C. C. Mercado, and J. L. McHale, J. Phys. Chem. C **112**, 12786 (2008).
8. C. Di Valentin and A. Selloni, J. Phys. Chem. Lett. **2**, 2223 (2011).
9. N. A. Deskins and M. Dupuis, Phys. Revi. B **75**, 195212 (2007).
10. J. R. De Lile, S. G. Kang, Y.-A. Son, and S. G. Lee, ACS Omega **4**, 8056 (2019).
11. A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, Surf. Sci. Rep. **63**(12), 515 (2008).
12. K. Rajeshwar, C. R. Chenthamarakshan, S. Goeringer, and M. Djukic, Pure Appl. Chem. **73**(12), 1849 (2001).
13. A. Hagfeldt and M. Graetzel, Chem. Rev. **95**(1), 49 (1995).
14. M. M. Arafat, B. Dinan, S. A. Akbar, and A. S. M. A. Haseeb, Sensors **12**(12), 7207 (2012).
15. D. K. Pallotti, L. Passoni, F. Gesuele, P. Maddalena, F. Di Fonzo, and S. Lettieri, ACS Sensors **2**(1), 61 (2017).
16. V. A. Ganesh, H. K. Raut, A. S. Nair, and S. A. Ramakrishna, J. Mater. Chem. **21**(41), 16304 (2011).
17. Д. А. Зимняков, С. А. Ювченко, Дж. С. Сина, О. В. Ушакова, Письма в ЖЭТФ **98**(6), 366 (2013).
18. *EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS)*, EFSA Journal **14**(9), 4545 (2016).
19. H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, and F. Levy, Solid State Commun. **87**(9), 847 (1993).
20. H. Najafov, S. Tokita, S. Ohshio, A. Kato, and H. Saitoh, Jpn. J. Appl. Phys. **44**(1A), 245 (2005).
21. A. V. Naumov, A. A. Gorshelev, M. G. Gladush, T. A. Anikushina, A. V. Golovanova, J. Köhler, and L. Kador, Nano Lett. **18**, 6129 (2018).
22. М. Г. Гладуш, Т. А. Аникушина, А. А. Горшелев, Т. В. Плахотник, А. В. Наумов, ЖЭТФ **155**(5), 771 (2019).
23. http://www.xuzhounano.com/products/show-53.html.
24. W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 912 (2000).
25. K. R. Zhu, M. S. Zhang, Q. Chen, and Z. Yin, Phys. Lett. A **340**, 220 (2005).
26. T. Ohasaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, J. Raman Spectrosc. **7**, 321 (1978).
27. S. K. Mukherjee and D. Mergel, J. Appl. Phys. **114**, 013501 (2013).
28. J. Preclíková, P. Galař, F. Trojánek, S. Daniš, B. Rezek, I. Gregora, Y. Němcová, and P. Malý, J. Appl. Phys. **108**, 113502 (2010).
29. А. А. Пручкина, В. С. Кривобок, С. Н. Николаев, Е. Е. Онищенко, А. Г. Белов, Н. А. Денисов, В. Н. Меринов, Письма в ЖЭТФ **98**(8), 508 (2013).
30. M. Ohishi, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 1546 (1986).