

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.47

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЦЕРИЯ
НА СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА ZnO

© 2021 г. А. С. Мокрушин^{a, *}, И. А. Нагорнов^{a, b}, А. А. Аверин^c, Н. П. Симоненко^a,
Т. Л. Симоненко^a, Е. П. Симоненко^a, В. Г. Севастьянов^a, Н. Т. Кузнецов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^cИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: artyom.nano@gmail.com

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.

После доработки 14.12.2020 г.

Принята к публикации 15.12.2020 г.

Изучено влияние добавки ацетилацетоната церия при получении сольвотермальным методом нанопорошка оксида цинка, перспективного в качестве рецепторного материала для химической газовой сенсорики. Полученные продукты охарактеризованы методами ДСК/ТГА, РФА, Раман-спектроскопии, СЭМ и ПЭМ. Установлено, что при увеличении содержания добавки ацетилацетоната церия на кривых ДСК наблюдается смещение максимума экзоэффекта в сторону низких температур (с 323 до 277°C). Полученные порошки ZnO имеют гексагональную кристаллическую структуру типа вюрцита, церийсодержащие фазы не наблюдаются. С применением полнопрофильного анализа рассчитаны параметры кристаллических решеток нанопорошков ZnO. Показано, что по мере повышения концентрации $[\text{Ce}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ происходят заметные изменения микроstructures продуктов.

Ключевые слова: оксид цинка, ацетилацетонат церия, РФА, Раман-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X21050111

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является широкозонным полупроводником *n*-типа ($E_g \sim 3.3$ эВ) с высокой энергией связи экситона (~ 60 мэВ) и стабильной гексагональной кристаллической решеткой типа вюрцита (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$) [1]. Известно, что ZnO обладает уникальным набором электрофизических и оптических свойств (оптически прозрачный в видимой области спектра, склонен к люминесценции в УФ-области при комнатной температуре [2] и др.), что позволяет использовать его в различных высокотехнологичных областях науки и техники: в оптоэлектронных устройствах (LED-светодиоды, лазерные диоды, солнечные элементы, фотодетекторы), устройствах аккумуляции энергии (наногенераторы), электронных устройствах (транзисторы), катализаторах, в качестве активного элемента в солнцезащитных фильтрах, биосенсорах [3–7]. Помимо этого, оксид цинка является одним из базовых рецепторных наноматериалов в составе хеморезистивных газовых сенсоров [8, 9].

Оксиды церия, как известно, являются нестехиометрическими по кислороду соединениями

[10] с полупроводниковыми свойствами (CeO_2 – полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны ~ 3.2 – 3.4 эВ [11]), что позволяет их использовать в различных областях [12–14]. Оксид церия часто применяется в качестве допанта, а наноструктуры ZnO/CeO₂ в последнее время привлекают повышенное внимание ученых и исследователей. Наноматериалы ZnO/CeO₂ широко используются в катализе, например, для реформинга метанола и синтетического биогаза, очистки сточных вод от хлорсодержащих соединений, в реакциях дегидрирования спирта и других [15–21]. Близкие значения ширины запрещенной зоны ZnO и CeO₂ позволяют успешно применять наноструктуры ZnO/CeO₂ в фотокатализе, например, для деструкции родамина-Б, метилового оранжевого, фенола и других [22–30]. Синергия различных свойств способствует использованию структур ZnO/CeO₂ в качестве антибактериальных материалов против кишечной палочки (*Escherichia coli*) или золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*) [31, 32], противокоррозионных соединений [33], в составе резистивной оперативной памяти (RRAM) [34], суперконденсаторов [35], устройств хранения

водорода [36], химических газовых сенсоров и биосенсоров [37–43] и др.

Для синтеза нанокompозитов ZnO/CeO₂ применяют различные методики и комплексные подходы. В работе [44] предложена механохимическая активация соответствующих оксидов, в [45] авторы использовали микроволновое горение и электрофоретическое осаждение, в [46] получены нановисеры методом электроспиннинга, а в [23] – пленки ZnO/CeO₂ методом спрей-пиролиза. Достаточно распространенными являются различные жидкофазные методы. Так, с применением гидротермального синтеза [22] получены фотокаталитически активные наностержни, методом соосаждения – агрегированные сферические наночастицы для катализа [16], а в [47] сольвотермальным методом – фотолуминесцентные газочувствительные нанокompозиты ZnO/CeO₂. Встречаются в литературе и весьма специфичные подходы, например, в [48] использован биоморфинг для получения наностержней ZnO/CeO₂ при помощи банановых “псевдостеблей”, как назвали их авторы. Тем не менее поиск и разработка новых методов синтеза различных полупроводниковых оксидных наноматериалов остаются актуальными.

Настоящая работа посвящена изучению влияния добавки ацетилацетоната церия на микроструктуру и фазовый состав при сольвотермальном синтезе нанопорошков оксида цинка в среде этиленгликоля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали этиленгликоль (ТК Спектр-Хим, ч. д. а.). Гидрат ацетилацетоната цинка, необходимый для получения ZnO, синтезировали путем взаимодействия водного раствора нитрата цинка (Zn(NO₃)₂ · xH₂O, Химмед, х. ч.), ацетилацетона (C₅H₈O₂, Химмед, ч.) и 5%-ного раствора гидрата аммиака (NH₃ · H₂O, Экос-1, ос. ч.). Полученный продукт подвергали перекристаллизации из ацетилацетона, затем сушили до постоянной массы. Ацетилацетонат церия синтезировали по аналогичной методике из нитрата церия (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, Lanhit, х. ч.)

Синтез высокодисперсных порошков ZnO проводили сольвотермальным методом. Порошки прекурсоров (гидрат ацетилацетоната цинка и ацетилацетонат церия) растворяли в этиленгликоле в необходимом мольном соотношении, выдерживая суммарную концентрацию металлов на уровне 0.2 моль/л. Ацетилацетонат церия добавляли исходя из соотношения оксидов (ZnO)_{1-x}(CeO₂)_x, где x = 0, 0.01, 0.03, 0.05 (далее **Z**, **ZC1**, **ZC3**, **ZC5** соответственно). После полного растворения порошков раствор подвергали термической обработке (145°C, 6 ч) в глицериновой бане с обратным холодильником. Твердые продукты синтеза отделя-

ли от маточного раствора центрифугированием (3500 об/мин, 2 ч), затем трижды промывали раствором этанола (95 об. %) и снова центрифугировали в тех же условиях. Полученные оксиды сушили при 100°C на воздухе в течение 3 ч.

Анализ термического поведения порошков проводили с использованием совмещенного DSC/DTA/TG-анализатора SDT-Q600 (TA Instruments) в Al₂O₃-тиглях в токе воздуха (250 мл/мин) при температурах 20–1000°C, скорость нагрева 10 град/мин.

Рентгенограммы оксидных порошков и покрытий записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне углов 5°–80° с разрешением 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с. Средний размер кристаллитов, а также параметры кристаллических решеток, полученных порошков рассчитывали с применением полнопрофильного анализа в TOPAS Software.

Морфологию и микроструктуру изучали с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss) и просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W (ускоряющее напряжение 80 кВ). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц проводили с помощью ПО ImageJ [49].

Раман-спектры записывали на спектрометре комбинационного рассеяния inVia Reflex (Renishaw). Длина волны возбуждения 405 нм, мощность менее 0.1 мВт, объектив ×20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора условий термической обработки синтезированных продуктов выполнено исследование их термического поведения в токе воздуха в интервале температур 20–1000°C (кривые ТГА и ДСК порошков **Z**, **ZC1**, **ZC3** и **ZC5** приведены на рис. 1). Для всех полученных образцов кривые ТГА и ДСК похожи по своей форме. Потеря массы при нагреве до температуры 1000°C составляет 3.5–5%, причем основная потеря массы (3–4.5%) заканчивается уже при температурах 470–500°C. На кривых ДСК для всех образцов наблюдается один интенсивный термический эффект с двумя максимумами, который сопровождается значительной потерей массы (до 4%), связанной с выгоранием остаточных органических фрагментов в составе нанодисперсного порошка. Для образца **Z** (индивидуальный ZnO) максимумы экзоэффекта находятся при температурах 323 и 370°C, при переходе от **Z** к **ZC5** наблюдается смещение теплового эффекта в сторону меньших температур. Так, максимум смещается со значения 323°C (образец **Z**) до 289°C (**ZC1**), 283°C (**ZC3**) и 277°C (**ZC5**). При переходе от **Z** к **ZC5** второй максимум

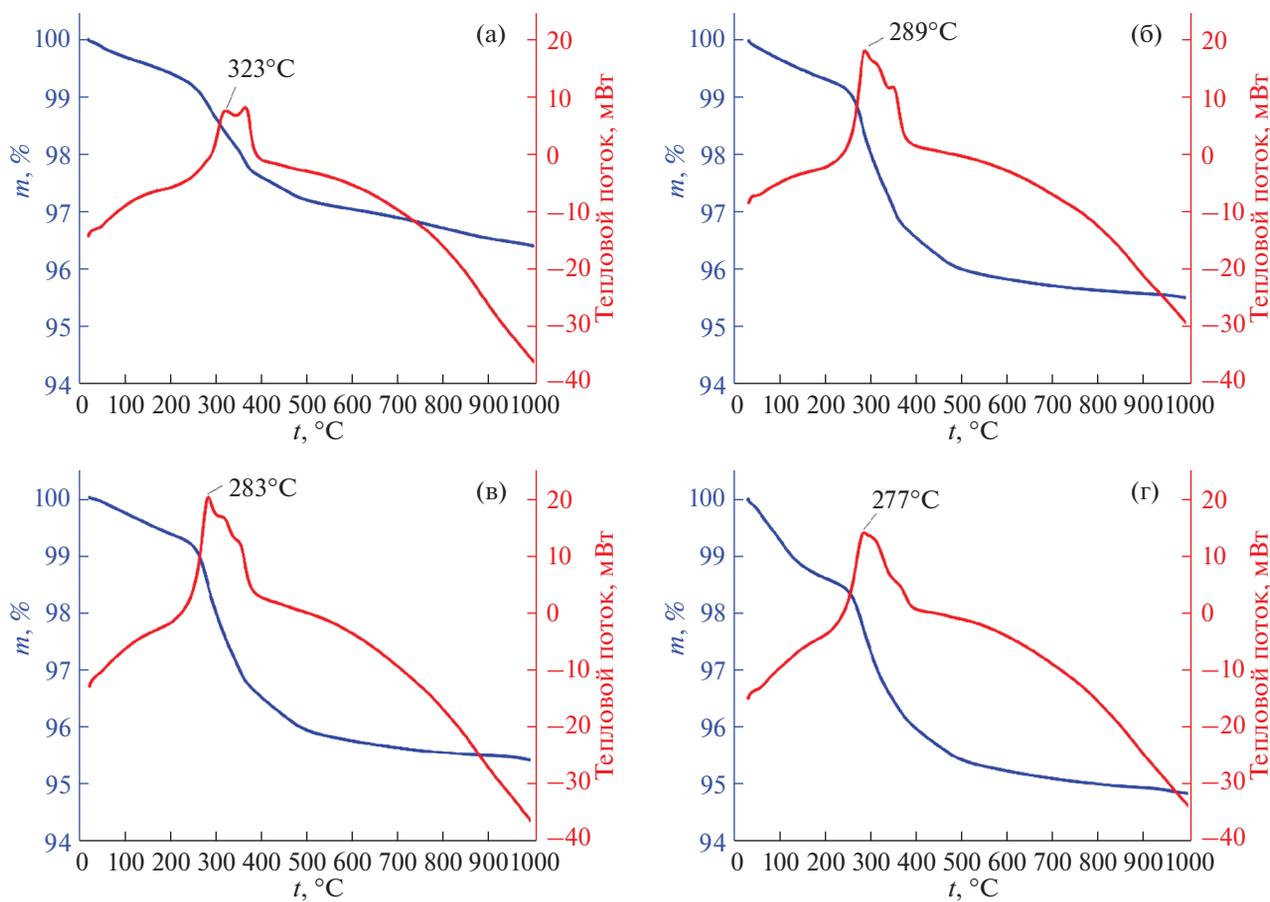


Рис. 1. Термограммы ДСК/ТГА нанопорошков **Z** (а), **ZC1** (б), **ZC3** (в) и **ZC5** (г) в потоке воздуха при 20–1000°C.

становится менее ярко выраженным и пологим по своей форме. На основании полученных данных можно сделать вывод, что длительной выдержки при температуре 350°C достаточно для полного удаления органических фрагментов из состава образцов. Таким образом, полученные продукты прокаливали на воздухе при температуре 350°C в течение 1 ч.

Фазовый состав полученных нанопорошков на основе ZnO изучен методом рентгенофазового анализа (РФА). Как видно из рентгенограммы (рис. 2), порошки всех составов имеют характерный набор рефлексов гексагональной фазы вюрцита (PDF 01-070-8070). Дополнительных рефлексов, относящихся к церийсодержащим фазам, не обнаружено. Для образца **ZC5** дополнительно записана рентгенограмма с большим временем накопления сигнала в точке (2 с) в диапазоне углов 2θ 25°–35°, который характерен для наиболее интенсивных рефлексов оксидов церия (Ce_2O_3 и CeO_2), что подтвердило вывод об отсутствии CeO_x . С помощью полнопрофильного анализа рассчитаны средний размер кристаллитов (L) и параметры кристаллических решеток, которые приведены в табл. 1. Для образца **Z** средний раз-

мер кристаллитов равен ~27 нм, а для образцов **ZC1–ZC5** наблюдается уменьшение L до ~21–25 нм. Показано, что для нанопорошков, полученных при добавлении ацетилацетоната церия (**ZC1–ZC5**), не происходит изменения параметров кристаллической решетки, все значения находятся в пределах погрешности используемого метода расчета: $a = 3.2517\text{--}3.2529 \text{ \AA}$, $c = 5.2092\text{--}3.2115 \text{ \AA}$, $V = 47.706\text{--}47.759 \text{ \AA}^3$. Полученные параметры кристаллических решеток хорошо сходятся с имеющимися литературными данными (PDF 01-070-8070: $a = 3.2489$, $c = 5.2049 \text{ \AA}$, $V = 47.58 \text{ \AA}^3$) для гексагональной фазы вюрцита ($P6_3mc$). Таким образом, установлено, что при введении ацетилацетоната церия в раствор гидрата ацетилацетоната цинка в этиленгликоле в ходе термообработки образуется лишь нанокристаллический ZnO, а отдельные церийсодержащие фазы или твердые растворы ZnO–CeO_x не образуются. Это, вероятно, связано с тем, что церийсодержащие продукты остались в маточном растворе.

Исследования с помощью Раман-спектроскопии (рис. 3) показали, что все образцы имеют

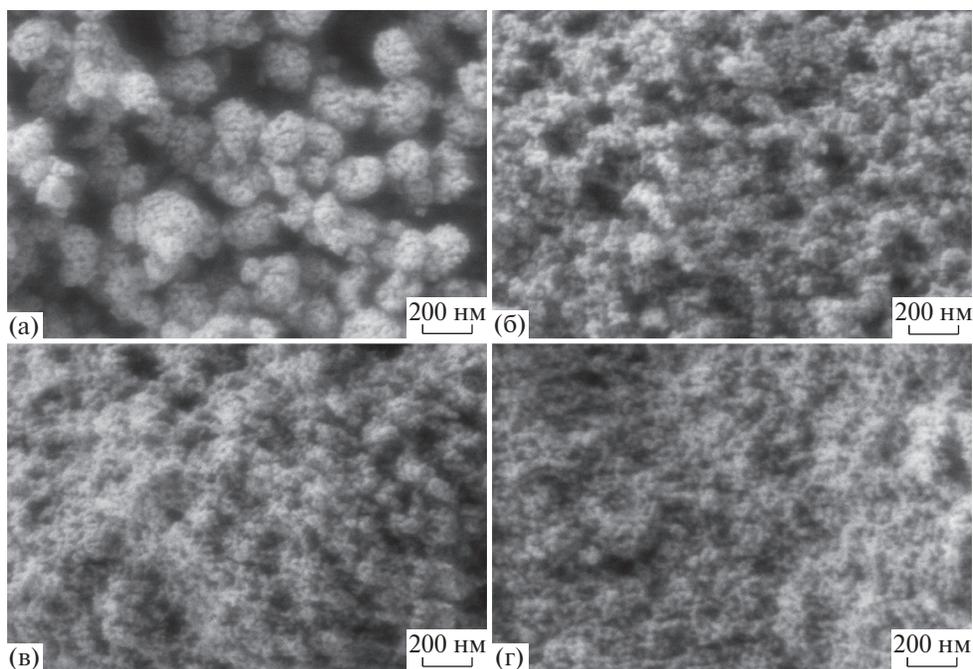


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии нанопорошков Z (а), ZC1 (б), ZC3 (в) и ZC5 (г).

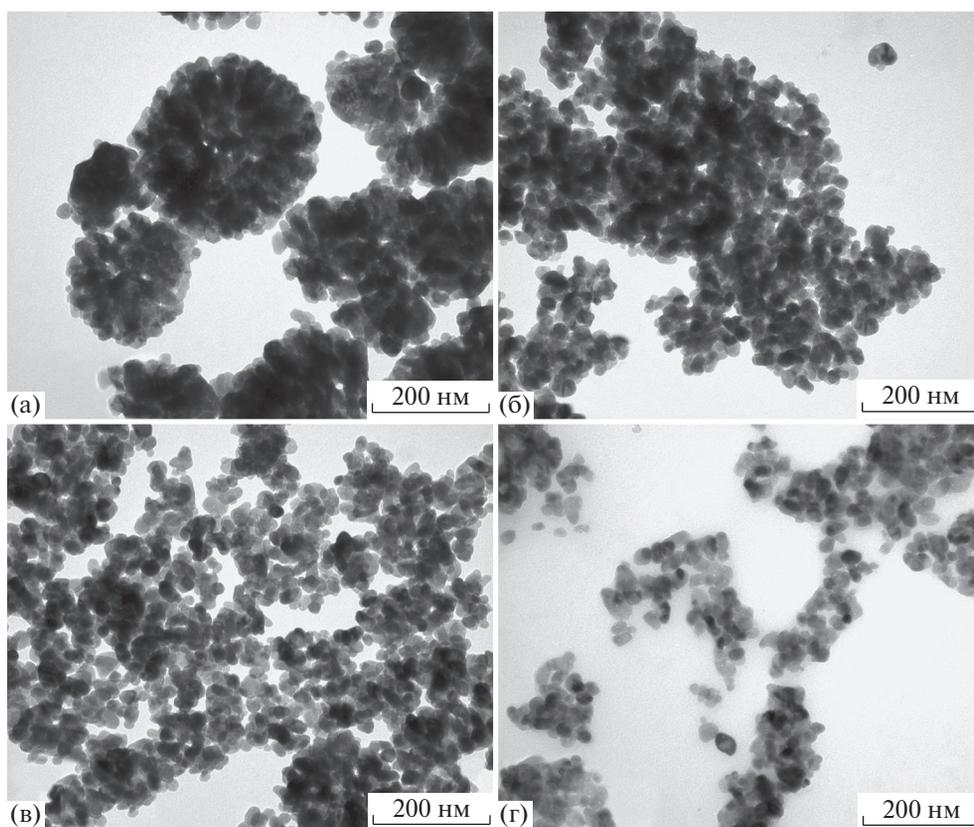


Рис. 5. ПЭМ-микрофотографии нанопорошков Z (а), ZC1 (б), ZC3 (в) и ZC5 (г).

ацетоната церия на этапе синтеза ZnO микроструктура становится более рыхлой, пористой и развитой (рис. 4). Такая морфология наноматериалов может быть более благоприятной при использовании их в областях, где предполагается межфазный контакт с поверхностью, например, в химической газовой сенсорике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сольвотермальным методом при использовании различного количества добавки (ацетилацетоната церия) получены нанопорошки ZnO. Показано, что на кривых ДСК наблюдается смещение максимумов экзоэффектов (с 323 до 277°C), относящихся к процессу окисления органических продуктов синтеза, по мере увеличения содержания добавки ацетилацетоната церия. Полученные порошки имеют гексагональную кристаллическую структуру типа вюрцита без дополнительных церийсодержащих фаз. С применением полнопрофильного анализа рассчитаны параметры кристаллических решеток, которые для всех образцов находятся в пределах погрешности используемого метода расчета. Установлено, что при увеличении содержания добавки полученные нанопорошки становятся менее агрегированными, что сопровождается уменьшением среднего размера кристаллитов с 26.9 до 25.2 нм и частиц с 29 до 24 нм (по данным СЭМ и ПЭМ). Показано, что при использовании в качестве добавки ацетилацетонат церия можно варьировать дисперсность, а также морфологию получаемых наночастиц оксида цинка при сольвотермальном синтезе в этиленгликоле.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 20-73-00309).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Djurišić A.B., Chen X., Leung Y.H. et al. // J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 14. P. 6526. <https://doi.org/10.1039/c2jm15548f>
2. *Wang Z.L. // J. Phys. Condens. Matter* 2004. V. 16. № 25. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>
3. *Ahmad R., Majhi S.M., Zhang X. et al. // Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 270. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.006>
4. *Djurišić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. // Prog. Quantum Electron.* 2010. V. 34. № 4. P. 191. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2010.04.001>
5. *Ly J., Li C., Chai Z. // J. Lumin.* 2019. V. 208. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.050>
6. *Xu S., Wang Z.L. // Nano Res.* 2011. V. 4. № 11. P. 1013. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0160-7>
7. *Arya S.K., Saha S., Ramirez-Vick J.E. et al. // Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 737. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.048>
8. *Deng Y. // Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing.* Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-5853-1>
9. *Jeong S.Y., Kim J.S., Lee J.H. // Adv. Mater.* 2020. V. 2002075. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adma.202002075>
10. *Zinkevich M., Djurovic D., Aldinger F. // Solid State Ionics.* 2006. V. 177. № 11–12. P. 989. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.044>
11. *Montini T., Melchionna M., Monai M. et al. // Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 10. P. 5987. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603>
12. *Charbgoon F., Ramezani M., Darroudi M. // Biosens. Bioelectron.* 2017. V. 96. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.04.037>
13. *Sun C., Li H., Chen L. // Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. № 9. P. 8475. <https://doi.org/10.1039/c2ee22310d>
14. *Lin K.S., Chowdhury S. // Int. J. Mol. Sci.* 2010. V. 11. № 9. P. 3226. <https://doi.org/10.3390/ijms11093226>
15. *Barríos C.E., Baltanás M.A., Bosco M.V. et al. // Catal. Letters.* 2018. V. 148. № 8. P. 2233. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2441-1>
16. *Anushree, Kumar S., Sharma C. // Appl. Nanosci.* 2017. V. 7. № 8. P. 567. <https://doi.org/10.1007/s13204-017-0596-5>
17. *Ghayour F., Mohammad Shafiee M.R., Ghashang M. // Main Gr. Met. Chem.* 2018. V. 41. № 1–2. P. 21. <https://doi.org/10.1515/mgmc-2017-0038>
18. *Rosha P., Mohapatra S.K., Mahla S.K. et al. // Biomass and Bioenergy.* 2019. V. 125. № April. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.04.013>
19. *Challa P., Venkata Rao M., Nagaiah P. et al. // J. Chem. Sci.* 2019. V. 131. № 8. <https://doi.org/10.1007/s12039-019-1651-4>
20. *Gnanamani M.K., Garcia R., Jacobs G. et al. // Appl. Catal., A: Gen.* 2020. V. 602. № June. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117722>
21. *Enjamuri N., Hassan S., Auroux A. et al. // Appl. Catal., A: Gen.* 2016. V. 523. P. 21. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.003>
22. *Kumari V., Yadav S., Mittal A. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2020. V. 31. № 7. P. 5227. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03083-6>
23. *Rahemi Ardekani S., Sabour Rouh Aghdam A., Nazari M. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2019. V. 203. № February. P. 110195. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110195>
24. *Sharma M., Kumar A., Gautam R.K. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017. V. 18. № 5. P. 3532. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14675>
25. *Mueen R., Morlando A., Qutaish H. et al. // J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. № 16. P. 6834. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04493-x>

26. *Rajendran S., Khan M.M., Gracia F. et al.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № July. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/srep31641>
27. *Cerrato E., Paulo N., Gonçalves F. et al.* // *Catalysts* 2020. V. 10. № 1222. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/catal10101222>
28. *Das A., Patra M., Kumar P.M. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2020. № 40. P. 157730.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157730>
29. *Velusamy P., Lakshmi G.* // *Appl. Water Sci.* 2017. V. 7. № 7. P. 4025.
<https://doi.org/10.1007/s13201-017-0554-0>
30. *Stefa S., Lykaki M., Binas V. et al.* // *Appl. Sci.* 2020. V. 10. № 21. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/app10217605>
31. *Lan S., Sheng X., Lu Y. et al.* // *Colloids Interface Sci. Commun.* 2018. V. 26. № August. P. 32.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.08.002>
32. *Shu Z., Zhang Y., Ouyang J. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 420. P. 833.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.219>
33. *Wang D.Y., Lin Z.F., Li X.B. et al.* // *Surf. Eng.* 2016. V. 32. № 1. P. 32.
<https://doi.org/10.1179/1743294414Y.00000000337>
34. *Ismail M., Talib I., Rana A.M. et al.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. V. 13.
<https://doi.org/10.1186/s11671-018-2738-4>
35. *Arunpandiyani S., Bharathi S., Pandikumar A. et al.* // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2020. V. 106. P. 104765.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104765>
36. *Sangsefidi F.S., Salavati-Niasari M., Ghasemifard M. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. № 51. P. 22955.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.082>
37. *Diao Q., Yin Y., Zhang X. et al.* // *Funct. Mater. Lett.* 2020. V. 13. № 3. P. 2.
<https://doi.org/10.1142/S17933604720500137>
38. *Wang D., Yin Y., Xu P. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. № 22. P. 11188.
<https://doi.org/10.1039/d0ta01708f>
39. *Qian J., Wang Y., Pan J. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 239. P. 122051.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122051>
40. *Zhang Y., Liu Y., Zhou L. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2018. V. 273. P. 991.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.167>
41. *Zhu L., Li H., Xia P. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018. V. 10. № 46. P. 39679.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b13782>
42. *Lu W., Zhu D., Xiang X.* // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. V. 28. № 24. P. 18929.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7846-x>
43. *Li W., Ma S., Yang G. et al.* // *Mater. Lett.* 2015. V. 138. № 36. P. 188.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.130>
44. *Sachuk O., Zazhigalov V., Kuznetsova L. et al.* // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2017. V. 35. № 9–10. P. 845.
<https://doi.org/10.1177/0263617417719823>
45. *Hasanpoor M., Aliofkhaezai M., Hosseinali M.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. № 3. P. 901.
<https://doi.org/10.1111/jace.14625>
46. *Chenari H.M., Riasvand L., Khalili S.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 11. P. 14223.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.130>
47. *Kaviyarasu K., Fuku X., Mola G.T. et al.* // *Mater. Lett.* 2016. V. 183. P. 351.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.143>
48. *Sivakumar A., Murugesan B., Loganathan A. et al.* // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. V. 78. P. 462.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.030>
49. *Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W.* // *Nat. Methods.* 2012. V. 9. № 7. P. 671.
<https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
50. *Šćepanović M., Grujić-Brojčin M., Vojisavljević K. et al.* // *J. Raman Spectrosc.* 2010. V. 41. № 9. P. 914.
<https://doi.org/10.1002/jrs.2546>
51. *Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. № 4. P. 1.
<https://doi.org/10.1063/1.1992666>
52. *Russo V., Ghidelli M., Gondoni P. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. № 7. P. 1.
<https://doi.org/10.1063/1.4866322>
53. *Hammouda A., Canizarès A., Simon P. et al.* // *Vib. Spectrosc.* 2012. V. 62. P. 217.
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.07.004>
54. *Liu H.F., Huang A., Tripathy S. et al.* // *J. Raman Spectrosc.* 2011. V. 42. № 12. P. 2179.
<https://doi.org/10.1002/jrs.2991>
55. *Güell F., Martínez-Alanis P.R., Khachadorian S. et al.* // *Phys. Status Solidi Basic Res.* 2016. V. 253. № 5. P. 883.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201552651>
56. *Thangavel R., Singh Moirangthem R., Lee W.S. et al.* // *J. Raman Spectrosc.* 2010. V. 41. № 12. P. 1594.
<https://doi.org/10.1002/jrs.2599>
57. *Sreeja Sreedharan R., Vinodkumar R., Navas I. et al.* // *Jom.* 2016. V. 68. № 1. P. 341.
<https://doi.org/10.1007/s11837-015-1632-0>
58. *Alim K.A., Fonoberov V.A., Shamsa M. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. № 12.
<https://doi.org/10.1063/1.1944222>
59. *Alarcón-Lladó E., Ibáñez J., Cuscó R. et al.* // *J. Raman Spectrosc.* 2011. V. 42. № 2. P. 153.
<https://doi.org/10.1002/jrs.2664>
60. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 1. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241>
61. *Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 773. № 2. P. 1023.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.274>