Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№2) 2019 PP.98-106

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НАНОРОДОВ ОКСИДА ЦИНКА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

С.С. Курбанов, Ш.З. Уролов, З.Ш. Шаймарданов, Р.Р. Жалолов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули, 33, Ташкент, Узбекистан, saidislam_kurbanov@yahoo.com

(Получена 26.12.2018)

Мақолада зангламайдиган пўлат тўр сиртида ZnO нанородлари ҳосил қилингани баён қилинади. Нанородлар кесим юзаси тўғри гексагонал шаклга эга. Нанородлар узунлиги 2–15 мкм ва диаметри 0.07–1 мкм. ZnO нанородлари иштирокида родамин 6G органик бўёғининг сувдаги эритмаси ультрабинафша нур билан ёритилганда бўёқ деградацияси натижасида рангсизланади. Кузатилган ҳодиса ZnO нанородларининг фотокатализ таъсири билан тушунтирилади.

В работе сообщается о формировании нанородов ZnO на поверхности сетки из нержавеющей стали. Нанороды в поперечном сечении имеют правильную гексагональную форму. Длина нанородов 2–15 мкм и диаметр 0.07–1 мкм. В присутствии нанородов и при освещении УФ излучением водный раствор органического красителя родамин 6G обесцвечивается вследствие деградации красителя. Наблюдаемый эффект объясняется фотокаталитическим действием нанородов ZnO.

The paper reports the formation of ZnO nanorods on the surface of a stainless steel mesh. The nanorods in cross section have a regular hexagonal shape. The length of nanorods is 2–15 microns, while a diameter varies between 0.07–1 microns. In the presence of nanorods and under UV light illumination, the aqueous solution of the organic dye rhodamine 6G manifests a bleaching effect due to the degradation of the dye. The observed phenomenon is explained by the photocatalytic effect of ZnO nanorods.

I. ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение воды является проблемой глобального масштаба. Органические соединения природного и искусственного происхождения, например, углеводороды, полихлорированные дифенилы, удобрения и пестициды, постоянно попадают в окружающую среду в виде отходов промышленности и сельского хозяйства. Около миллиона тонн синтетических органических красителей производится ежегодно для применения в текстильной, лакокрасочной, косметической и пищевой промышленности [1]. Значительное количество этих органических красителей в составе сточных вод сбрасывается в реки и моря. Их удаление из этих стоков имеет решающее значение для экологической устойчивости. Промышленные очистные сооружения позволяют удалить большую часть загрязняющих веществ с помощью различных технологий очистки – осаждения, фильтрации, биотехнологических методов и др., считающихся относительно эффективными и безопасными при очистке сточных вод. Однако данные технологии малоэффективны в отношении биологически токсичных и не разлагаемых органических соединений, процессы нейтрализации которых требуют применения усовершенствованных методов, таких как использование активированного угля, и окислительных процессов, имеющих высокую

себестоимость и часто экономически нецелесообразных. Фотокаталитическое окисление – один из новых и эффективных методов, используемых для удаления органических загрязнителей из воды и ее обеззараживания. Поэтому применение полупроводниковых фотокатализаторов с целью генерирования свободных радикалов для активации процессов окисления органических соединений является одним из наиболее перспективных технологий для реализации недорогостоящей и энергоэффективной методики очистки воды [2-5]. Однако использование полупроводниковых фотокатализаторов в виде порошка может вызвать вторичное загрязнение, так как они могут легко вымываться водой. Это также приводит к тому, что со временем эффективность разложения органических загрязнителей ухудшается и возникает необходимость отделения фотокатализаторов от реакционной среды. Эта процедура является не только трудоемкой, но и дорогостоящей. Такой недостаток порошкообразных полупроводниковых фотокатализаторов может быть устранен путем применения наноструктурных фотокатализаторов, выращенных на жесткой подложке, например, на мелкой сетке из нержавеющей стали. Такая конструкция предотвращает вымывание фотокатализатора проточной водой в процессе очистки.

Оксид цинка (ZnO) представляет собой полупроводниковый материал с широкой энергией запрещенной зоны (3.37 эВ) и большой энергией связи экситонов (60 мэВ) при комнатной температуре. Благодаря этим уникальным свойствам наноструктуры ZnO, такие как нанороды (наностержни), нановолокна и наноленты, в последнее время находятся в центре внимания исследователей [6, 7]. Эти наноструктуры ZnO могут быть использованы в создании светоизлучающих диодов [8], солнечных элементов [9], наногенераторов [10], фотоприемников [11] и УФ-лазеров [12]. В настоящее время разработаны различные методы выращивания наноструктур ZnO. Гидротермальным синтезом принято называть метод получения различных неорганических соединений за счет химических реакций в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах выше 100°C и давлениях выше 1 атм. [13]. Необходимо заметить, что основными преимуществами этого метода являются высокая производительность, низкая цена и простота исполнения. Сюда можно добавить и относительно низкую температуру процесса. Низкая температура синтеза позволяет использовать в качестве подложек различные нетермостойкие материалы, например, пластиковые нити.

В этой работе нанороды ZnO выращивали на сетке из нержавеющей стали низкотемпературным гидротермальным методом. Синтезированные нанороды проявляют сильную экситонную люминесценцию, свидетельствующую о хорошей кристалической структуре. Обнаружено, что под воздействием ультрафиолетового (УФ) излучения синтезированные наноструктуры способствуют обесцвечиванию водного раствора органического красителя, выступая в качестве фотокатализатора.

II. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для создания фотокатализатора нанороды ZnO были синтезированы низкотемпературным гидротермальным методом [14] на сетке, образованной перекрестным переплетением проволок из нержавеющей стали. Предварительно подложки (куски сетки размером 20×20 мм и расстоянием между ячейками примерно 0.1×0.1 мм) последовательно очищали в ультразвуковой ванне в течение 15 минут в ацетоне и этиловом спирте. Затем на подложках создавали зародыши

ZnO методом вытягивания из раствора (Dip coating). При этом вертикально опущенная в раствор ацетата цинка дигидрата ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) в этиловом спирте подложка очень медленно поднимается вверх (вытягивается из раствора) и по мере улетучивания растворителя на поверхности подложки образуются зародыши нанокристаллов ZnO. Концентрация раствора 0.01 М, скорость вытягивания 0.1–0.5 мм/мин. В раствор не была добавлена вода, и необходимая вода для образования нанокристаллов ZnO поступала из воздуха. Такой безводный раствор позволил получить на поверхности подложек очень маленькие зародыши ZnO. После завершения реакции создания зародышей подложки отжигали на воздухе при температуре 250°C в течение 30 мин. Температура отжига немного выше температуры разложения ацетата цинка дигидрата и формирования нанокристаллов ZnO на подложке.

Синтез нанородов ZnO производили в стальном автоклаве с внутренним тефлоновым покрытием. Водные растворы нитрата цинка гексогидрата ($Zn(NO_3)_26H_2O$) и гексаметилтетрамина ($C_6H_{12}N_4$) приготавливали отдельно и затем смешивали. Концентрация обоих растворов равна 0.1 М. Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 30 минут, пока не образуется прозрачный и однородный раствор. Затем раствор перемещали в стальной автоклав, куда предварительно помещали подложки (стальные сетки) с зародышами ZnO. В автоклаве некоторые подложки (образец №1) располагали в вертикальном положении, а другие − в горизонтальном (образец №2). В заключение автоклав плотно закрывали и помещали в термостабилизированную ванну с водой. Гидротермальная реакция протекала при температуре 90°C в течение 5 часов.

После окончания реакции синтеза автоклав вынимали из ванны с водой, и он остывал до комнатной температуры в естественных условиях. После охлаждения образцы извлекали из автоклава, несколько раз промывали в деионизированной воде и высушивали на воздухе.

Экспериментальная установка по исследованию фотолюминесценции нанородов включала в себя светосильный монохроматор МДР-23, высокочувствительный фотоприемник ФЭУ-79 (300−800 нм) и бокскаринтегратор BCI-280. В качестве источника возбуждения фотолюминесценции использовали N_2-лазер (λ = 337 нм, $\tau \sim 6$ нс, $P \sim$ 15 кВт, частота повторения − 100 Гц).

Фотокаталитическое действие нанородов ZnO, синтезированных на поверхности сетки из нержавеющей стали, исследовали по изменению оптической плотности водного раствора органического красителя родамин 6G (Rh6G) вследствие разрушения (разложения) под воздействием УФ-излучения. Водный раствор Rh6G с концентрацией 5 мг/л облучали с помощью ртутной лампы высокого давления ДРШ-120 в кварцевой кювете при постоянном перемешивании. Для исследования спектров пропускания использована экспериментальная установка, где спектры пропускания измеряли методом синхронного детектирования (lock-in amplifier). Установка состоит из светосильного монохроматора МДР-23, высокочувствительного фотоприемника ФЭУ-100 и синхронного детектора. В качестве источника излучения применяли галогеновую лампу.

Морфологию образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO M10 (Zeiss) (Центр передовых технологий Министерства инноваций РУз).

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что гидротермальный метод позволяет синтезировать на поверхности проволоки из нержавеющей стали наноструктуры ZnO. При этом на поверхности наноструктуры образуются два слоя: нижний слой – преимущественно вертикально ориентированные относительно поверхности нанороды, выросшие на зародышах ZnO, сверху хаотично расположены преимущественно горизонтальные нанороды. Для увеличения размеров наноструктур и их плотности на сетке реакцию синтеза проводили два раза. Для этого сетка-подложка с выросшими нанородами повторно помещалась в автоклав с новым раствором на 5 часов при температуре 90°C. Как и ожидалось, после вторичного синтеза размеры наноструктур и их плотность увеличились. На рис. 1 представлены микрофотографии сетки с нанородами ZnO после повторного синтеза, полученные сканирующим электронным микроскопом при различных увеличениях. Как видно, в образце №2 сетка полностью покрыта вертикально выросшими нанородами, а сверху “навалены” горизонтально расположенные нанороды (рис. 1*a*). Нанороды с нижнего слоя имеют относительно малую длину и диаметр (соответственно 2–2.5 мкм и 70–200 нм) (рис. 1*b*). Горизонтально расположенные нанороды (рис. 1*c*) имеют форму веретенообразных стержней с уменьшением диаметров к обоим концам. Нанороды в поперечном сечении имеют правильную гексагональную форму. Длина нанородов 12–15 мкм, а диаметр 0.5–1 мкм. Некоторые нанороды образуют сросшиеся структуры в виде крестов и ежиков.

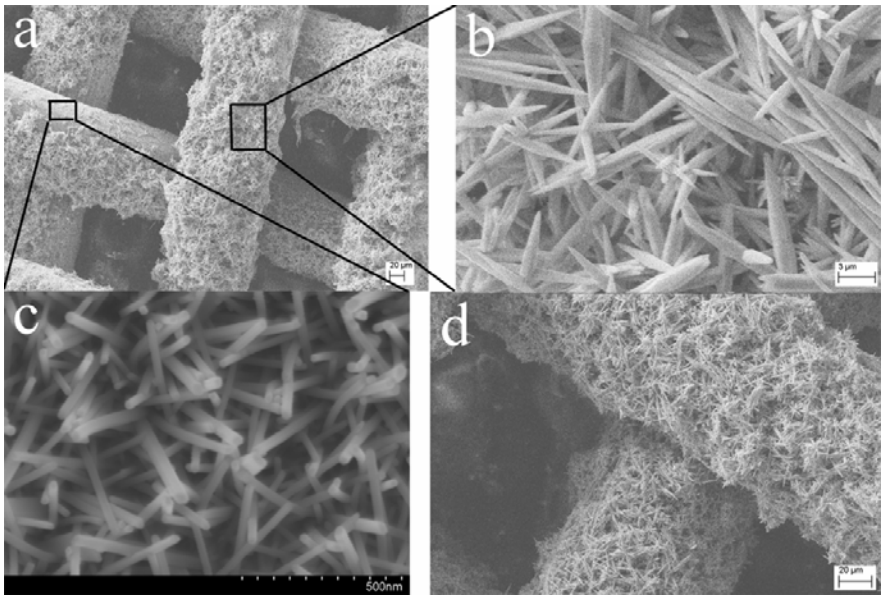


Рис. 1. Микрофотографии нанородов ZnO, полученные сканирующим электронным микроскопом: *a* – образец №2, *b* – нанороды с нижнего слоя в образце №2, *c* – нанороды с верхнего слоя в образце №2, *d* – образец №1.

Существование второго слоя из горизонтально расположенных нанородов свидетельствует о том, что, помимо роста нанородов на заранее созданных на поверхности проволок сетки зародышей, синтез нанородов происходил также

гомогенно, т.е. по всему объему раствора, и эти наноструктуры оседали на вертикально растущих нанородах.

Синтез наноструктур по всему объему раствора одновременно с ростом нанородов на зародышах приводит к равномерному распределению этих наноструктур на поверхности проволок образца № 1 помещенного в реактор вертикально (рис. 1*d*). В отличие от образца № 2, второй слой нанородов с относительно большими размерами полностью закрывают вертикально выросшие нанороды.

Под воздействием излучения азотного лазера (337 нм) синтезированные нанороды проявляют сильную люминесценцию. Спектр люминесценции состоит из двух полос: сильной и узкой при ~390 нм с незначительными отклонениями и широкой с максимумом в районе 570 нм. УФ пик в образце №1 расположен при 387 нм (рис. 2*a*, кривая 1), а в образце №2 при 390 нм (рис. 2*b*, кривая 1).

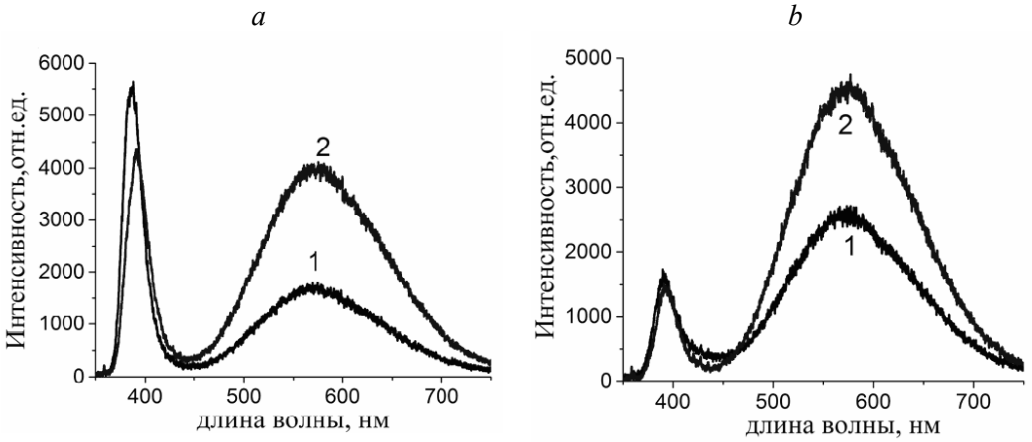


Рис. 2. Спектры люминесценции нанородов ZnO: *a* – образец №1, *b* – образец №2. Кривые 1 и 2 – спектры люминесценции, полученные соответственно после первого и вторичного синтеза нанородов.

Согласно литературе УФ пик отнесен к краевой люминесценции оксида цинка, а именно, свечению свободного экситона. Как было показано ранее [15, 16], положения УФ пика в вертикально выросших и горизонтально расположенных нанородах отличаются и объясняются некоторым размерным эффектом из-за относительно крупных размеров последних. Поэтому различие в положениях максимумов в образцах может быть связано с более сильным вкладом в люминесценцию в образце №2 нанородов из верхнего слоя.

Учитывая, что нанороды были синтезированы без посторонних добавлений, желто-оранжевую полосу люминесценции в районе 570 нм можно приписать собственным дефектам и их комплексам ZnO. Желто-оранжевая полоса часто наблюдается в наноматериалах оксида цинка, выращенных из водных растворов, при относительно низких температурах. Обычно она приписывается междоузельному кислороду или комплексам, образованным с участием кислорода [17, 18].

Высокая интенсивность краевой и низкая интенсивность дефектной люминесценции является показателем качества нанородов ZnO. По этому показателю образцы сильно отличаются. При этом необходимо учитывать, что

из-за вклада в люминесценцию как вертикально выросших, так и горизонтально расположенных нанородов в нашем случае этот показатель качества является усредненным.

Как показали исследования, отношение интенсивностей ультрафиолетовой и дефектной полос меняется после повторного синтеза. Отношение интенсивностей ультрафиолетовой и дефектной полос люминесценции $(I_{UV}^{11} / I_{vis}^{11})$ в образце №1 после первого синтеза равняется ~3.3, а после вторичного синтеза уменьшается $(I_{UV}^{12} / I_{vis}^{12})$, ~1.1. Такая же тенденция наблюдается и в образце №2. После первого синтеза $(I_{UV}^{21} / I_{vis}^{21})$~0.64, а после вторичного синтеза $(I_{UV}^{22} / I_{vis}^{22})$~0.32 (рис. 2*a* и 2*b*, кривые 2). Сильное отличие отношений интенсивностей ультрафиолетовой и дефектной полос в образцах указывает на то, что в образце №2 вклад в люминесценцию наноструктур ZnO, образованных вследствие гомогенного синтеза, больше, чем нанородов, выросших на подготовленных зародышах. При этом наноструктуры ZnO, образованные вследствие гомогенного синтеза, имеют относительно низкое качество кристаллической структуры [15, 16]. Отношение интенсивностей ультрафиолетовой и дефектной полос люминесценции в обоих образцах ухудшается после вторичного синтеза и, возможно, связано с увеличением экранирования вторичного слоя нанородов вследствие роста их толщины после вторичного синтеза.

Эффективность нанородов ZnO, выращенных на сетке из нержавеющей стали, была изучена в качестве фотокатализатора для разрушения молекул красителя Rh6G под воздействием УФ-излучения. Обнаружено, что в присутствии нанородов ZnO раствор RhB постепенно обесцвечивается. На рис. 3 приведены спектры оптической плотности красителя, регистрированные при различных временах облучения. Спектр является типичным для красителя Rh6G и не содержит полос, обусловленных димерами и другими агрегациями. Как видно, с увеличением времени облучения оптическая плотность уменьшается – после 90 минут облучения

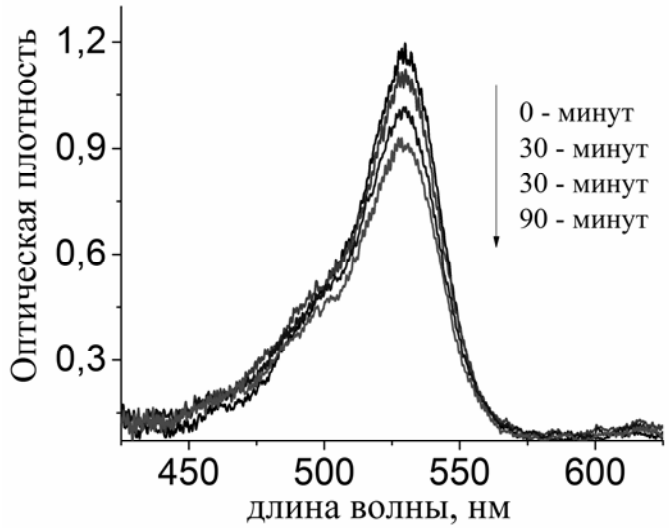


Рис. 3. Спектры оптической плотности красителя, регистрированные после УФ облучения с различными временами.

оптическая плотность на длине волны 530 нм уменьшается на 30%. При этом УФ облучение не влияет на форму спектра. Контрольные измерения показали, за такое же время воздействия УФ лучей без нанородов ZnO краситель обесцвечивается примерно на 5%, что в пределах ошибки эксперимента.

Обычно обесцвечивание растворов органических красителей обусловлено деградацией (разрушением) красителя и уменьшением его концентрации. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I(d) = I_0 \exp(-k_\lambda d),$$

где $I(d)$ – интенсивность света, прошедшего слой вещества толщиной d, I_0 – интенсивность света на входе в вещество, k_λ – показатель поглощения, λ – длина волны света. Для растворов

$$k_\lambda = f_\lambda C,$$

где f_λ – коэффициент, характеризующий взаимодействие молекулы поглощающего растворённого вещества со светом длиной волны λ, C – концентрация растворенного вещества. Оптическая плотность вещества толщиной d определяется как

$$D = \ln I_0 / I(d).$$

Изменение концентрации поглощающего вещества в непоглощающем свет растворителе K (в процентах) можно выразить через оптическую плотность раствора:

$$K = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100\% = \frac{D_0 - D_t}{D_0} 100\%.$$

Здесь C_0 – начальная концентрация красителя, C_t – концентрация красителя после облучения, D_0 – начальная оптическая плотность раствора, D_t – оптическая плотность раствора после облучения.

Таким образом, согласно изменению оптической плотности водного раствора органического красителя родамин 6G на длине волны 530 нм после 90 минут освещения излучением ртутной лампы, концентрация красителя уменьшается на 30%.

Предполагается, что супероксидные радикалы ($O_2^{\bullet -}$) и гидроксильные радикалы ($OH^{\bullet}$) в основном ответственны за деградацию органических соединений [4, 19]. Эти радикалы могут образоваться из растворенного в растворе молекул кислорода и воды под воздействием различных факторов. Присутствие полупроводниковых фотокатализаторов может стимулировать генерацию свободных радикалов и активировать процесс окисления органических соединений и, как следствие, их разложения на более безопасные компоненты. Известно, что в ZnO под воздействием ультрафиолетового излучения с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны (3.37 эВ), генерируются электроны (e^-) и дырки (h^+). Эти носители заряда перемещаются к поверхности ZnO. В наноструктурах ZnO, в частности, в нанородах, из-за малых размеров этот процесс происходит очень быстро. Фотогенерированные электроны на поверхности при контакте с растворенным в воде красителем могут его восстановить или реагировать с акцепторами электронов, такими как молекулярный кислород (O_2), адсорбированными на поверхности нанородов или растворенными в воде, восстанавливая их в радикальные супероксидные анионы. В свою очередь,

фотогенерированные дырки могут окислять прилипшую к поверхности нанородов ZnO органическую молекулу и образовать положительно заряженный радикал (R^+) или реагировать с OH-группой или молекулой воды (H_2O), окисляя их в высокореактивные гидроксильные радикалы ($OH^\bullet$). Эти свободные радикалы способны разлагать молекулы Rh6G на менее вредные побочные продукты, приводя к частичной или полной ее минерализации. Перечисленные выше реакции можно отобразить в виде следующих уравнений:

$$\mathrm{ZnO} + h\nu \rightarrow \mathrm{ZnO}(e^- + h^+)$$

$$e^- + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{O_2^{\bullet -}}$$

$$h^+ + \mathrm{Rh6}G \rightarrow \mathrm{Rh6}G(R^{\bullet +}) \rightarrow \text{окисление Rh6}G$$

$$h^+ + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{OH^\bullet} + \mathrm{H^+}$$

$$h^+ + \mathrm{OH^-} \rightarrow \mathrm{OH^\bullet}$$

$$\mathrm{OH^\bullet} + \mathrm{Rh6}G \rightarrow \text{деградация Rh6}G.$$

Поскольку все реакции протекают на поверхности, структура и площадь поверхности имеют важное значение для эффективной передачи зарядов для образования свободных радикалов. Здесь важно, чтобы образованные в объеме электронно-дырочные пары достигли поверхности без рекомбинации. Таким образом, эффективность фотокатализатора определяется его большой поверхностью и малыми размерами для быстрого достижения поверхности генерируемых зарядов. Примененные в качестве фотокатализатора нанороды ZnO удовлетворяют этим требованиям, благодаря малым размерам они имеют большую, развитую площадь. Как известно, с уменьшением габаритных размеров материалов меняется соотношение площади поверхности и их объема. Н-р, два типа нанородов ZnO с массами по 1 грамм и размерами: ℓ_1=2.5 мкм, d_1=0.1 мкм и ℓ_2=11 мкм, d_2=0.7 мкм имеют площадь поверхности соответственно 0.79 м^2 и 0.26 м^2. В то же время 1 грамм ZnO кубической формы имеет поверхность площадью 1.9×10^{-4} м^2. Таким образом, 1 грамм массивного образца ZnO по сравнению с нанородами такой же массы имеет почти в тысячу раз меньшую поверхность, и этим объясняется эффективность наноструктурных фотокатализаторов. Можно ожидать, что увеличение плотности нанородов ZnO на поверхности сетки путем заполнения пространства между проволоками приведет к еще большему росту взаимодействия между нанородами и красителем и увеличению скорости деградации последнего.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На сетке из нержавеющей стали низкотемпературным гидротермальным методом синтезированы наноструктуры ZnO. Наноструктуры полностью покрывают поверхность проволоки и образуют структуру, состоящую из двух слоев: снизу расположены вертикально выросшие нанороды, сверху “навалены” горизонтально расположенные нанороды. Нанороды проявляют сильную экситонную люминесценцию, свидетельствующую об их хорошем качестве. В присутствии нанородов и при освещении УФ излучением водный раствор органического красителя родамин 6G обесцвечивается вследствие деградации красителя. После 90 минутного облучения оптическая плотность в районе 530 нм

уменьшается на 30%. Наблюдаемый эффект объясняется фотокаталитическим эффектом нанородов ZnO.

Авторы выражают свою признательность Ибрагимовой Э.М. за содействие в проведении исследований на сканирующем электронном микроскопе. Настоящая работа выполнена при поддержке гранта ОТ-Ф2-52 Программы фундаментальных исследований Республики Узбекистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. F.M.D. Chequer, G.A.R. de Olivera, E.R.A. Ferraz, J.C. Cardoso, M.V.B. Zanoni, and D.P. de Olivera. Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing. (Chapter 6, 2013).
2. K. Rajeshwar, M.E. Osugi, W. Chanmanee, C.R. Chenthamarakshana, J. Photoch. Photobio C: Photochem Rev. **9**, 171 (2008).
3. H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, Adv. Mater. **24**, 229 (2012).
4. A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Applied Catalysis B: Environmental **31**, 145 (2001).
5. I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, Applied Catalysis B: Environmental **49**, 1 (2004).
6. Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
7. X.Y. Zhang, J.Y. Dai, H.C. Ong, N. Wang, H.L.W. Chan, and C.L. Choy, Chemical Physics Letters **393**, No.1–3, 17 (2004).
8. J.H. Na, M. Kitamura, M. Arita, and Y. Arakawa, Appl. Phys. Letters **95**, 253303 (2009).
9. Y.R. Ray, W.J. Kim, H.W. White, J. Cryst. Growth **219**, 419 (2000).
10. Z.L. Wang, R. Yang, J. Zhou et al., Materials Science and Engineering R **70**, No.3–6, 320 (2010).
11. C.-Y. Lu, S.-J. Chang, S.-P. Chang et al., Appl. Phys. Letters **89**, No.15, 153101 (2006).
12. S. Chu, G. Wang, W. Zhou, Y. Lin, L. Chernyak, J. Zhao, J. Kong, L. Li, J. Ren, Nature Nanotechnology **6**, No.8, 506 (2011).
13. K. Byrappa, M. Yoshimura. Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing (William Andrew Publishing, 2001).
14. S.S. Kurbanov, Sh.Z. Urolov, Z.Sh. Shaymardanov, H.D. Cho, and T.W. Kang, Semiconductors **52**, No.7, 897 (2018).
15. С.С. Курбанов, Ш.З. Уролов, З.Ш. Шаймарданов, Р.Р. Жалолов, Uzbek Journal of Physics **20**, №1, 26 (2018).
16. S.S. Kurbanov, Sh.Z. Urolov, Z.Sh. Shaymardanov, R.R. Jalolov, Uzbek Journal of Physics **20**, №4, (2018).
17. J.W.P. Hsu, D.R. Tallant, R.L. Simpson, N.A. Missert, R.G. Copeland, Appl. Phys. Lett. **88**, 252103 (2006).
18. A.B. Djurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, S. Gwo, Appl. Phys. Lett. **88**, 103107 (2006).
19. C.S. Turchi, D.F. Ollis, J. of Catalysis **122**, 178 (1990).