

Мархабаева А.А., Абдуллин Х.А.,
Лисицын В.М., Немкаева Р.Р.

**Рамановская спектроскопия,
фотолюминесценция и фото-
каталитическая активность
вольфрамата цинка**

Marhabaeva A.A., Abdullin Kh.A.,
Lisitsyn V.M., Nemkaeva R.R.

**The raman spectroscopy,
photoluminescence and
photocatalytic activity of the
zinc tungstate**

Мархабаева А.А., Абдуллин Х.А.,
Лисицын В.М., Немкаева Р.Р.

**Вольфрамат цинкінің раман
спектроскопиясы, фото-
люминесценциясы және
фотокаталитикалық активтілігі**

В настоящей работе представлены результаты по получению порошков вольфрамата цинка $ZnWO_4$. Порошки были получены двумя способами: гидротермальный синтез при температуре $\sim 95^\circ C$ при атмосферном давлении с последующей термообработкой, и синтез порошков в автоклаве при температуре $180^\circ C$ и давлении выше атмосферного. Изучены структурные особенности синтезированных порошков, исследованы рамановские спектры и спектры фотолюминесценции, фотокаталитические свойства полученных образцов $ZnWO_4$ сразу после синтеза и в зависимости от температуры последующего отжига на воздухе. Установлена взаимосвязь морфологии и свойств образцов с технологическими условиями синтеза и температурой последующего отжига. Для получения поликристаллической фазы $ZnWO_4$ после синтеза при $95^\circ C$ необходим дополнительный отжиг вплоть до $500-600^\circ C$, в то время как синтез при $180^\circ C$ сразу приводит к получению поликристаллической фазы $ZnWO_4$. Обнаружена значительная фотокаталитическая активность синтезированных материалов при разложении тестового вещества родамина под освещением.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, вольфрамат цинка, фотолюминесценция, фотокаталитическая активность, раман спектроскопия.

In this paper, the result of obtaining powder tungstate $ZnWO_4$ is presented. Powders were prepared by two methods: the hydrothermal synthesis at a temperature of about $95^\circ C$ at atmospheric pressure followed by heat treatment and powder synthesis in autoclave at a temperature of $180^\circ C$ and at pressure above atmospheric. The structural features of the synthesized powders were studied, the Raman spectra and photoluminescence spectra, photocatalytic properties of the $ZnWO_4$ obtained after synthesis and subsequent annealing in air were studied. There are relation between morphology and properties of the samples with the technological conditions of synthesis and subsequent annealing temperature. To obtain the polycrystalline phase of $ZnWO_4$ at synthesis at $95^\circ C$ was required additional annealing up to $500-600^\circ C$, while the synthesis at $180^\circ C$ leads to the production of a polycrystalline $ZnWO_4$ phase. A significant photocatalytic activity of synthesized materials in the decomposition of the test substance under the rhodamine lighting.

Key words: hydrothermal synthesis, zinc tungstate, photoluminescence, photocatalytic activity, Raman spectroscopy.

Жұмыста цинк вольфраматын $ZnWO_4$ алу әдістерінің нәтижесі көрсетілген. Ұнтақтар екі жолмен алынған: атмосфералық қысымда және $\sim 95^\circ C$ температурада келесі термиялық өңдеумен және автоклавта $180^\circ C$ температурада атмосфералық қысымнан жоғары жағдайда. Үлгілердің құрылымдық ерекшеліктері, раман спектрлері, фотолюминесценциясы және фотокаталитикалық белсенділігі зерттелді. Үлгілердің морфологиясы мен қасиеттерінің технологиялық алу шарттарына және термиялық күйдіруге байланысы анықталды. Вольфрамат цинкін $ZnWO_4$ $\sim 95^\circ C$ температурада синтездеуден кейін поликристалдық фазаны алу үшін үлгілерді $500-600^\circ C$ дейін ауада күйдіру қажет, ал $180^\circ C$ температурада синтездеу поликристалдық фазаға әкеледі. Сынақ зат Родамин Б ерітіндісінде алынған үлгілердің ыдырауы кезіндегі фотокаталитикалық активтілігі байқалды.

Түйін сөздер: гидротермалды синтез, вольфрамат цинк, фотолюминесценция, фотокаталитикалық активтілік, раман спектроскопиясы.

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
Республика Казахстан, г. Алматы

²Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа,
Республика Казахстан, г. Алматы

³Национальный исследовательский
Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

*E-mail: aiko_marx@mail.ru

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, ФО- ТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОКАТАЛИТИ- ЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОЛЬФРАМАТА ЦИНКА

Введение

В последние годы фотокаталитические процессы интенсивно исследуются [1-3], поскольку фотокатализ является потенциально дешевым и высокопроизводительным методом очистки воды от органических соединений и широкого круга загрязняющих веществ. В процессе фотокаталитической реакции происходит образование электронно-дырочных пар на поверхности полупроводника под действием света и дальнейшее протекание окислительно-восстановительных реакций с участием органических загрязнений, что приводит к их разложению [4-5]. Большими преимуществами фотокаталитической технологии с использованием солнечного освещения являются низкие затраты и экологическая безопасность.

Значительный интерес исследователей обращен к вольфрамату цинка $ZnWO_4$, который давно известен как сцинтилляционный материал [6], а в последнее время рассматривается как перспективный для создания электродов суперконденсаторов [7] и полупроводниковых фотокатализаторов [8]. Также в качестве фотокатализаторов используется диоксид титана, оксид цинка и др. Однако, наблюдается недостаточно высокий квантовый выход неравновесных носителей, что связано с высокой степенью рекомбинации носителей заряда, низкой удельной поверхностью, а также малой адсорбционной способностью материалов. Поиск новых полупроводников с повышенными фотокаталитическими свойствами является актуальной задачей современного фотокатализа. В настоящей работе представлены результаты по получению порошков вольфрамата цинка $ZnWO_4$ гидротермальным методом, исследованы структурные особенности, рамановские и фотолюминесцентные спектры полученных образцов, обнаружена значительная фотокаталитическая активность синтезированных материалов.

Экспериментальная часть

Порошки вольфрамата цинка получены гидротермальным синтезом как при температуре $\sim 95^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении

нии, так и при температуре 180°C и давлении выше атмосферного. В обоих случаях использован водный раствор нитрата цинка гексагидрата $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (3мМ) и вольфрамата натрия дигидрата $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (3мМ). При атмосферном давлении синтез происходил в стакане, где объем воды составлял 100 мл. Синтез при температуре ~95°C в течение двух часов приводил к значительному испарению воды, после проведения синтеза формировался золь. Полученный золь несколько раз промывался водой, отделялся центрифугированием, затем сушился на воздухе при температуре 90°C. Завершающим этапом являлся термический отжиг образ-

цов на воздухе в интервале от 100°C до 600°C в муфельной печи.

Гидротермальный синтез при температуре 180°C осуществлялся в автоклаве. Ростовый раствор (~50 мл) переносили в тефлоновый стакан объемом 70 мл, стакан помещался в стальной автоклав и герметизировался. Автоклав помещали в предварительно нагретую до температуры синтеза муфельную печь, в которой осуществляли гидротермальный синтез при 180°C в течение 24 часов. Полученный порошок извлекали центрифугированием, отмывали несколько раз, сушили при 90°C на воздухе. В таблице 1 для сравнения приведены режимы получения образцов.

Таблица 1 – Параметры процесса синтеза образцов

Образец	Объем воды	Масса исходных реагентов	Температура синтеза	Время синтеза	Температура и время отжига	Выход массы. г
№1	100 мл	3 ммоль	180°C	24 час	нет	0.785
№2	50 мл	3 ммоль	~95°C	2 час	100-600°C, 1 час	0.560

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены SEM изображения полученных образцов. Как видно из рисунка, порошки, синтезированные при ~95°C (рис. 1а), представляют собой спекшийся материал с размерами гранул до нескольких микрон. Напротив, порошки, синтезированные в автоклаве, имеют весьма малые размеры гранул в диапазоне нескольких нанометров (рис. 1б). Следовательно, порошки, синтезированные при 180°C, намного легче диспергируются, чем порошки, полученные при ~95°C.

Рамановская спектроскопия. Известны две основные структурные конфигурации кристаллов $MeWO_4$ [9]: шеелиты – к которым принадлежат вольфраматы кальция, стронция, бария и свинца; и вольфрамиты, к ним относятся вольфраматы кадмия, цинка и магния. Вольфрамат цинка $ZnWO_4$ имеет структуру вольфрамита с моноклинной сингонией, точечной группой C_{2h} симметрии и пространственной группой $P2_1/c$. Параметры решетки $a=4,69263 \text{ \AA}$, $b=5,72129 \text{ \AA}$, $c=4.92805 \text{ \AA}$ и $\beta = 90,6321^\circ$ [9]. Элементарная

ячейка $ZnWO_4$ показана на рисунке 2, где ионы Zn и W расположены в центрах октаэдров, а в вершинах находятся ионы кислорода O1 и O2.

По результатам работ [9, 11] у вольфрамата цинка имеется 36 мод решетки в центре зоны Бриллюэна: $8A_g + 10B_g + 8A_u + 10B_u$, из них 18 активных рамановских мод. В таблице 2 приведены частоты 18 рамановских мод согласно литературным данным [9, 11].

В настоящей работе была изучена структура образцов в зависимости от температуры отжига методом рамановской спектроскопии. Спектры были сняты на установке NTegra Spectra (NT-MDT), где источником света служит синий лазер с длиной волны 473 нм. В таблице 2 приведены экспериментальные результаты по рамановским полосам в образцах, полученных в настоящей работе. Из таблицы видно, что результаты совпадают с литературными данными для $ZnWO_4$, есть незначительное смещение полос в образцах, полученных двумя способами, это может быть связано с размерами кристаллитов в полученных порошках в зависимости от условий синтеза.

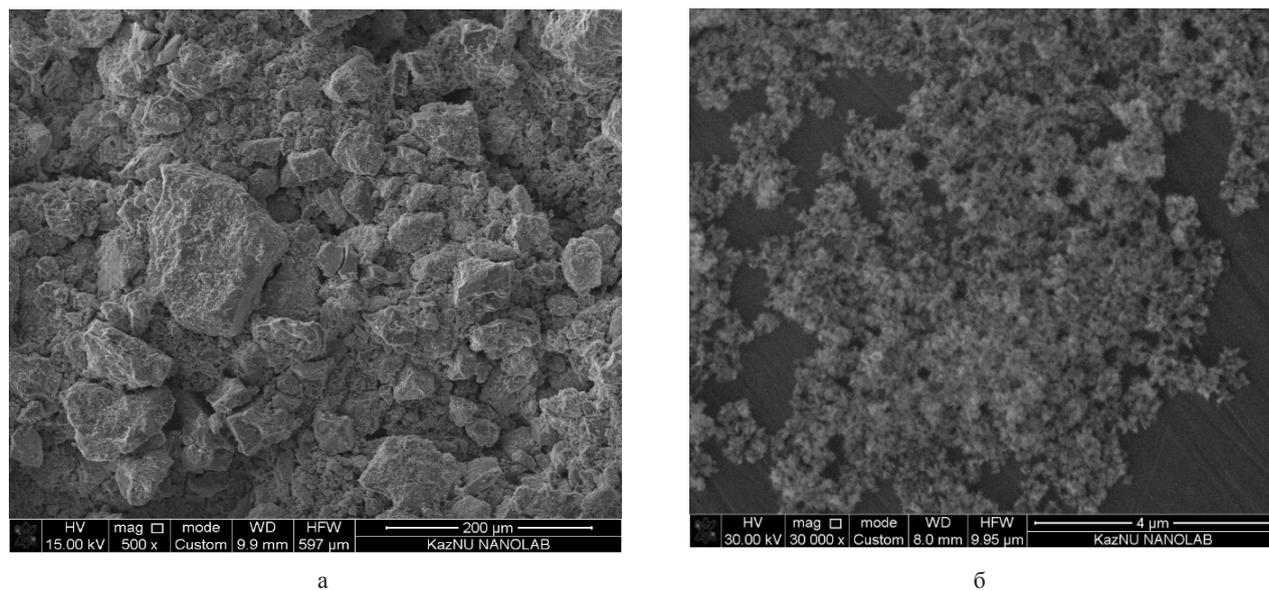


Рисунок 1 – SEM снимок порошков $ZnWO_4$, синтезированных при $\sim 95^\circ C$ (а) и при $180^\circ C$ (б)

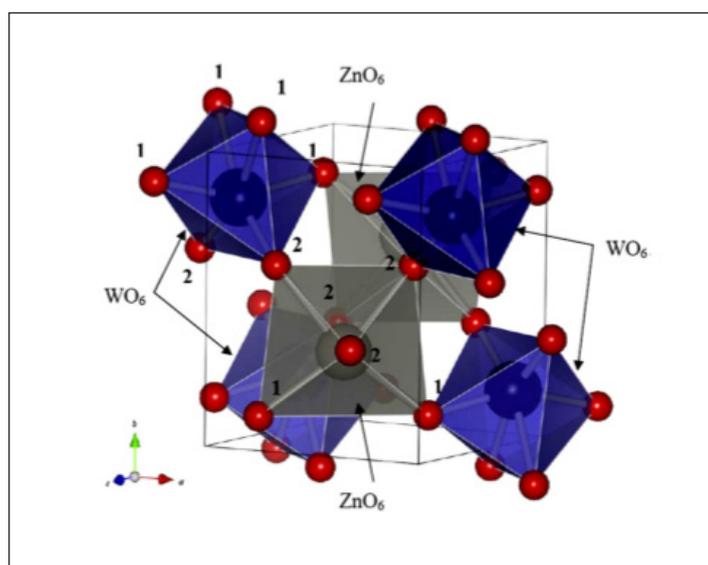


Рисунок 2 – Кристаллическая структура вольфрамата цинка [10]

Таблица 2 – Частоты фонновых рамановских полос (cm^{-1}) в синтезированных порошках и сравнение с литературными данными для $ZnWO_4$

Моды	Данные работы [11]	Образцы, синтезированные при $180^\circ C$, после отжига	Образцы, синтезированные при $\sim 95^\circ C$ и отожженные при $600^\circ C$
B_g	91	91	90
A_g	123	123	123
B_g	145.5	145	145
B_g	163.5	164.3	164

Моды	Данные работы [11]	Образцы, синтезированные при 180°C, после отжига	Образцы, синтезированные при ~95°C и отожженные при 600°C
B_g	189.5	190	189
A_g	195	193.6	196
B_g	266	266	263
A_g	274	273.6	275
B_g	314.5	315	314
A_g (внутреннее)	341.5	342	343
B_g	355	355	353
A_g (внутреннее)	407.5	406.8	407
B_g	515.5	515.3	514
A_g	545	545.5	546
B_g (внутреннее)	677	676.9	677
A_g (внутреннее)	708.5	708.2	709
B_g (внутреннее)	787	784.4	786
A_g (внутреннее)	906	906.1	907

На рисунке 3 приведены спектры комбинационного рассеяния образцов, синтезированных в автоклаве при температуре 180°C. Максимальный по энергии пик имеет частоту около 906 см^{-1} , и соответствует колебаниям связи W-O. Как видно из рисунка 3, сразу после синтеза при 180°C образец имеет рамановский спектр, содержащий все линии ZnWO_4 , а дальнейший отжиг несколько увеличивает интенсивность этих полос и не влияет на их полуширину. Для сравнения на рис. 3 приведен рамановский спектр контрольного монокристалла ZnWO_4 , который содержит не все рамановские линии из-за ориентационной зависимости рамановского рассеяния. Можно заметить, что полуширина линий монокристалла такая же, как и у образца, выращенного в автоклаве. Поэтому можно заключить, что температура синтеза 180°C достаточна для формирования фазы вольфрамата цинка.

Иная картина рамановских спектров наблюдается в образцах, синтезированных при 95°C. На рисунке 4 представлены спектры образца, синтезированного при ~95°C и отожженного при разных температурах отжига. Видно, что исходный образец содержит линии ZnWO_4 с весьма низкими интенсивностями, большими полуширинами и имеющими сдвиг. Только при термическом отжиге постепенно появляются все линии рамановского рассеяния, соответствующие фазе ZnWO_4 . До температуры отжига ниже 300-400°C наблюдается широкие пики, что свидетельствует о присутствии аморфной фазы. От-

жиг при 400-600°C приводит к формированию кристаллической фазы. Узкие пики при 600°C свидетельствуют о хорошо сформированной кристаллической структуре.

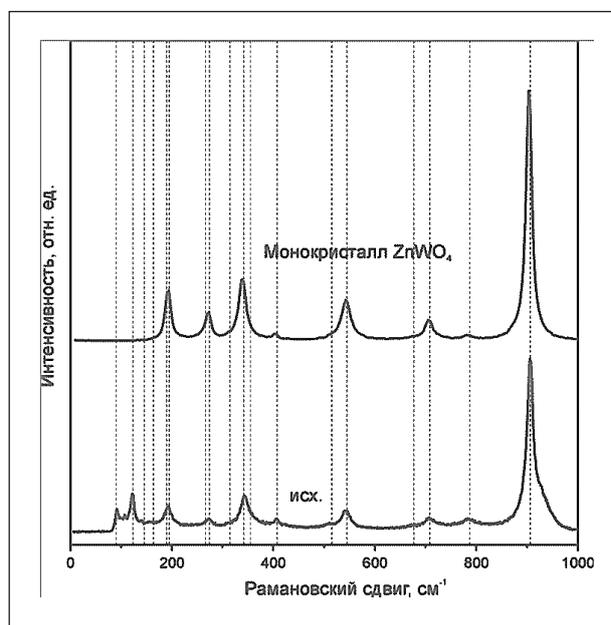


Рисунок 3 – Рамановский спектр образцов, синтезированных при 180°C, сразу после синтеза, для сравнения приведен спектр монокристалла, пунктирными линиями указаны положения рамановских полос ZnWO_4 по литературным данным [11]

В спектре присутствуют широкие полосы, например, в области 190 см^{-1} , однако при использовании дифракционной решетки с большим числом штрихов можно разделить полосу на пики при 189 и 196 см^{-1} . (рис 5). То же самое наблюдается для области ~ 270 и $\sim 350\text{ см}^{-1}$, как видно при сравнении рис. 4 с рисунком 5, эти широкие пики расщепляются, что совпадает с литературными данными.

Фотолюминесценция. Изучены фотолюминесцентные (ФЛ) свойства полученных порошков вольфрамата цинка, спектры ФЛ измерены на люминесцентном спектрометре Cary Eclipse (Agilent) при комнатной температуре, источником возбуждения была ксеноновая лампа. Возбуждение осуществлялось на длине волны 300 нм .

На рис. 6(a) приведены спектры ФЛ порошков ZnWO_4 , полученных при $\sim 95^\circ\text{C}$. Приведены спектры ФЛ как исходного образца, так и после отжига. В спектре ФЛ наблюдается широкая полоса в области $380\text{--}650\text{ нм}$ с максимумом на 476 нм и полушириной 0.71 эВ . Видно, что с ростом температуры интенсивность ФЛ растет в $30\text{--}300$ раз. Повышение температуры отжига не приводит к образованию каких-либо дополнительных центров, влияющих на форму спектра люминесценции.

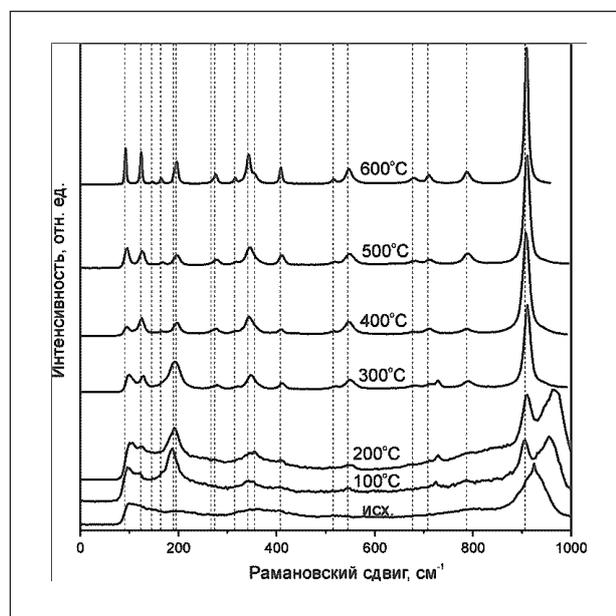


Рисунок 4 – Раман спектр образцов синтезированных при $\sim 95^\circ\text{C}$ и ожённые при разных температурах отжига, пунктирными линиями указаны положения рамановских полос ZnWO_4 по литературным данным [11]

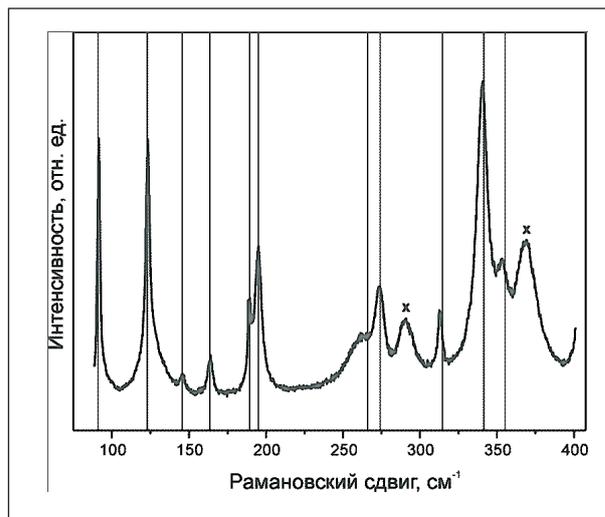


Рисунок 5 – Рамановские спектры порошков, синтезированных при $\sim 95^\circ\text{C}$ и отожженных при 600°C , записанные с высоким разрешением, пунктирными линиями указаны положения рамановских полос ZnWO_4 по литературным данным [11], пики, отмеченные крестиками (x), появляются из-за дефекта использованной дифракционной решетки и, возможно, являются гармониками линий при 91 и 123 см^{-1} .

По результатам работы [12] известно, что спектры возбуждения и люминесценции вольфрамата цинка связаны с электронным переходом между состояниями кислорода $\text{O}(2p)$ и вольфрама $\text{W}(5d)$ в группе WO_6 . В работе [13] высокую эффективность люминесценции вольфрамата цинка объясняют присутствием собственных дефектов, где центрами свечения является ионы кислорода. Наличие в ZnWO_4 собственных дефектов объясняется нестехиометрией соединения. Также установлено, что температурный отжиг в атмосфере кислорода при 900°C в течение 7 часов приводит к разрушению собственных дефектов, сформированных при синтезе. Эти данные и результаты настоящей работы свидетельствует о том, что для вольфрамата цинка интенсивность ФЛ спектров с ростом температуры отжига растет, однако отжиг при высоких температурах, например, выше 900°C , приводит к уменьшению эффективности ФЛ. Можно заключить, при гидротермальном синтезе при 95°C формируется лишь малая доля фазы ZnWO_4 в образце, а отжиг приводит к постепенному росту вклада этой фазы вплоть до температур отжига 600°C . Однако даже после такого отжига интенсивность ФЛ не достигает интенсивности ФЛ в монокристаллическом образце.

На рисунке 6 представлены спектры ФЛ порошков, синтезированных в автоклаве при 180°C (рис 6.б). Из сравнения с образцами, синтезированными при ~95°C и отожжёнными при 400°C видно, что сразу после синтеза в образце присутствует значительная доля сформированной фазы $ZnWO_4$. Интенсивность ФЛ также растет с ростом температуры изохронного (1 час) отжига в интервале 300-500°C. Можно заметить, что интенсивность ФЛ порошков, синтезированных при 180°C и отожженных при 500°C в течение 20 часов, практически сравнивается с интенсивностью ФЛ монокристалла.

Фотокатализ. Для оценки фотокаталитической активности полученных порошков $ZnWO_4$ были проведены эксперименты по исследованию процесса фотодеградации тестового органиче-

ского вещества – красителя родамина В. В качестве аппаратуры для фотодеградации использован охлаждаемый проточной водой кварцевый реактор, внутри которого расположена ртутная лампа UL Q 14W 4P SE (Германия) мощностью 14 Вт. Раствор родамина объемом 125 мл, содержащий 9 мг порошка вольфрамата цинка, обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 10 мин и перемешивали 30 мин при комнатной температуре в темноте до установления равновесия. Затем раствор с красителем и порошком $ZnWO_4$ заливали в реактор, при включенной магнитной мешалке производилась экспозиция светом, и каждые 30 мин в течение 2 часов брался забор проб водного раствора Родамина В для измерения спектров оптической плотности на оптическом спектрофотометре Lambda 35.

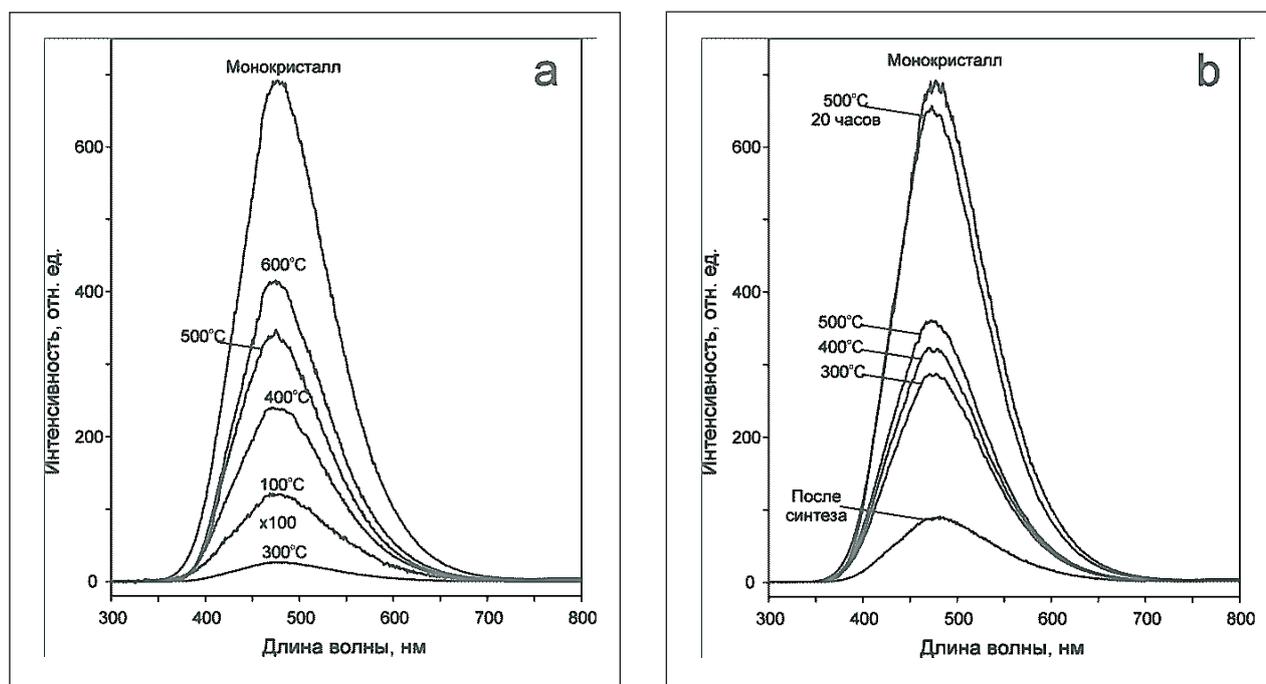


Рисунок 6 – Спектры фотолюминесценции порошка $ZnWO_4$, синтезированного при ~95°C (а) и при 180°C (б), сразу после синтеза и после отжига, для разной температуры отжига, для сравнения приведен спектр ФЛ монокристалла $ZnWO_4$.

На рисунке 7 представлены спектры оптической плотности раствора родамина с порошком вольфрамата цинка, синтезированного при нормальных условиях при ~95°C с последующим отжигом при 500°C (рис. 7а) и порошки, синтезированные при 180°C (рис. 7б) при нейтральном рН. На рисунке показаны исходные спектры и спектры после засветки ультрафиолетовой лампой в течение 30, 60, 90 и 120 мин.

На рисунке 8 показана кинетика спада оптической плотности в полосе поглощения родамина от времени засветки для порошка при ~95°C при разных температурах отжига (рис. 6а). с повышением температуры отжига увеличивается фотокаталитическая активность. То есть при увеличении степени кристалличности образцов в области отжига до 500°C их фотокаталитическая активность растет. Однако заметим, что при

температуре отжига 600°C активность начинает уменьшаться. Можно предположить, что это связано с указанными выше результатами о том, что при достижении высокотемпературного интервала уменьшается количество собственных дефектов, что согласуется с данными работы [14].

Уменьшение фотокаталитической активности при высокотемпературном отжиге также можно объяснить тем, что при увеличении температуры отжига происходит спекание порошков, и размеры зерен увеличиваются. При этом удельная поверхность материала уменьшается [8].

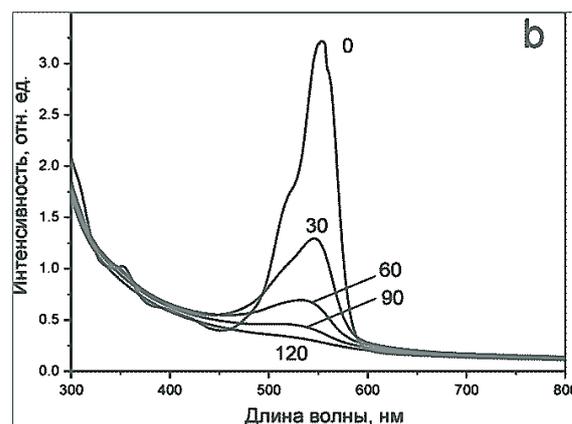
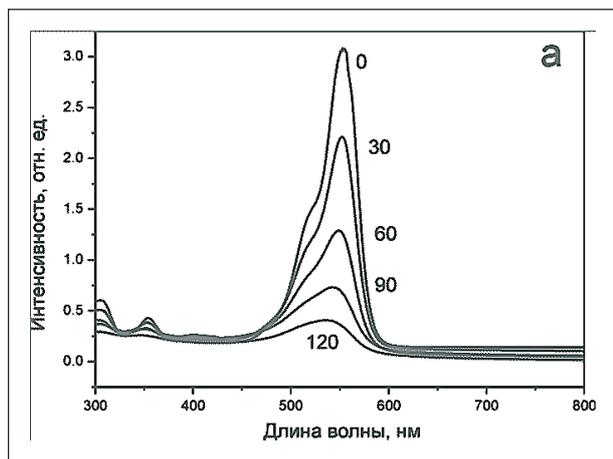


Рисунок 7 – Спектры поглощения водного раствора Родамин Б с порошком вольфрамата цинка синтезированного при ~95°C (а) и с порошками при 180°C при продолжительности облучения 0, 30, 60, 90, 120 мин.

На рисунке (рис. 8b) приведены кривые деградации раствора с порошком вольфрамата цинка, синтезированного при 180°C. Видно, что порошки, синтезированные в автоклаве при температуре 180°C, имеют более высокую фотокаталитическую активность. Это объясняется тем, что, как показывают рамановские результаты (рис. 3), сразу после синтеза в автоклаве порош-

ки имеют высокую степень кристалличности. Кроме того, фотокаталитическая активность материалов во многом зависит от удельной поверхности полупроводника. Из SEM результатов (рис. 1) видно, что порошки, синтезированные в автоклаве при температуре 180°C, имеют высокую дисперсность, соответственно, у них большая удельная поверхность.

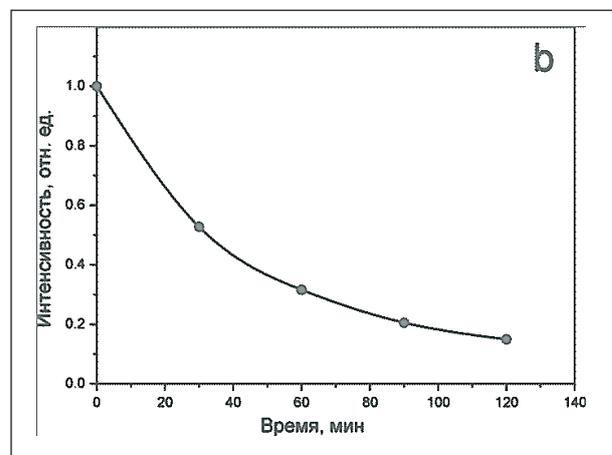
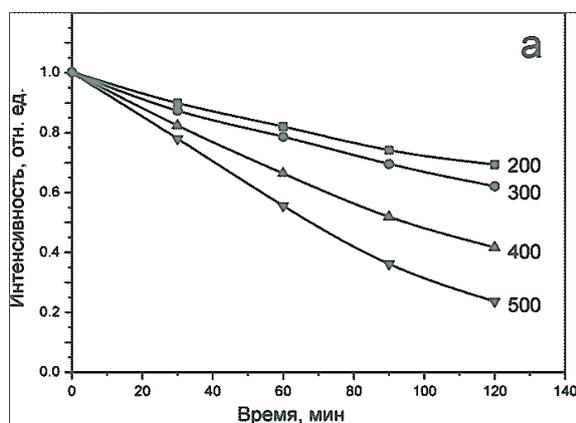


Рисунок 8 – Кинетические кривые фотокаталитического окисления водного раствора Родамин Б: а – с порошком, синтезированным при 95°C и отожжённым при разных температурах от 200 до 500°C, б – с порошком, синтезированным в автоклаве при 180°C.

Выводы

В работе проведен синтез порошков вольфрамата цинка. Показано что кристаллическую фазу вольфрамата цинка $ZnWO_4$ можно получать гидротермальным синтезом при $95^\circ C$ с последующей термообработкой и гидротермальным синтезом в автоклаве при $180^\circ C$. Изучены структурные особенности полученных образцов, по результатам исследования рамановских спектров можно сделать вывод, что порошки, синтезированные при $180^\circ C$ в автоклаве, в отличие от порошков, синтезированных при $95^\circ C$ при атмосферном давлении, имеют кристаллическую фазу, и зарегистрированы все 18 рамановские активные моды. Получена зависимость фотокаталитической активности и интенсивности фотолюминесценции полу-

ченного материала от температуры отжига. Показано, что оптимальной температурой отжига, при которой наблюдается высокая интенсивность фотолюминесценции и фотокаталитическая активность, является интервал $400-500^\circ C$. Дальнейшее увеличение температуры отжига не приводит к увеличению интенсивности ФЛ и фотокаталитической активности. Также показано, что фотокаталитические свойства зависят от размеров гранул полученных порошков $ZnWO_4$. Можно предположить, что причиной высокой фотокаталитической активности являются высокая удельная поверхность и дефекты структуры, сформированные при синтезе и низкотемпературном отжиге. Однако отжиг выше температур $500-600^\circ C$ приводит к разрушению собственных дефектов и к уменьшению фотокаталитической активности.

Литература

- 1 Tasbihi M., Bendyna J.K., Notten P.H.L., Hintzen H.T. (Bert). A Short Review on Photocatalytic Degradation of Formaldehyde // Journal of Nanoscience and Nanotechnology – 2015. – Vol. 15. – P.6386–6396.
- 2 Gayaa U.I., Abdullah A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2008. – Vol.9 – p. 1–12.
- 3 Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenackers A.A.C.M. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2002. – Vol.77. – P. 102 – 116.
- 4 Jo W.□K., Tayade R.J. Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy□efficient light emitting diode // Chinese Journal of Catalysis. – 2014. – Vol.35. – P.1781–1792.
- 5 Rochkind M., Pasternak S., Paz Y. Using Dyes for Evaluating Photocatalytic Properties: A Critical Review // Molecules. – 2015. – Vol.20. – P. 88-110.
- 6 Kraus H., Mikhailik V.B., Ramaches Y., Day D., Hutton K.B., Telfer J. Feasibility study of a $ZnWO_4$ scintillator for exploiting materials signature in cryogenic WIMP dark mater searches // Phys. Lett. B. – 2005. – Vol.610. – P.37-44.
- 7 Zhang L., Wang Z., Wang L., Zhang Y. «reparation of graphene/ $ZnWO_4$ composites and its electrochemical properties for lithium –ion batteries // Material Letters. – 2013. – P. 9-12.
- 8 Huang G., Zhang C., Zhu Y. « nWO_4 photocatalyst with high activity for degradation of organic contaminants»// Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 432. – P. 269–276.
- 9 Siriwong P., Thongtem T., Phuruangrat A., Thongtem S. Hydrothermal synthesis, characterization, and optical properties of wolframite $ZnWO_4$ nanorods // CrystEngComm. – 2011. – Vol.13. – P.1564–1569.
- 10 Brik M.G., Nagirnyi V., Kirm M. A-initio studies of electronic and optical properties of $ZnWO_4$ and $CaWO_4$ single crystals // Materials chemistry and physics. – 2012. – Vol.134. – P. 1113-1120.
- 11 Perakis A., Sarantopoulou E., Raptis C. Pressure and temperature dependent raman study of $ZnWO_4$ // High Pressure Research. – 2000. – Vol. 18. –P. 181-187.
- 12 Mikhailik V.B., Kraus H., Miller G., Mykhaylyk M.S., Wahl D. Luminescence of $CaWO_4$, $CaMO_4$ and $ZnWO_4$ crystals under different excitations // Journal of applied physics. – 2015. – Vol.77. – P.083523(8).
- 13 Лисицын В.М., Карипбаев Ж.Т., Лисицына Л.А., Тупицына И.А., Купчишин А.И. Фотолюминесценция кристаллов вольфрамата цинка, подвергнутых термической обработке в атмосфере кислорода и водорода // Известия вузов. Физика. – 2014. – №9/3. – С.132-136;
- 14 Gao B., Fan H., Zhang X., Song L. Template – free hydrothermal synthesis and high photocatalytic activity of $ZnWO_4$ nanrods // Materials science and engineering B. – 2012. – Vol.177. – P.1126-1132.

References

- 1 M. Tasbihi, J.K. Bendyna, P.H.L. Notten, H.T. (Bert) Hintzen, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 15, 6386–6396, (2015).
- 2 U.I. Gayaa, A.H. Abdullah, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 9, 1–12, (2008).

- 3 D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.A.C.M. Beenackers, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 102-116, (2002).
- 4 W.□K. Jo, R.J. Tayade, *Chinese Journal of Catalysis*, 35, 1781–1792, (2014).
- 5 M. Rochkind, S. Pasternak, Y. Paz, *Molecules*, 20, 88-110, (2015).
- 6 H. Kraus, V.B. Mikhailik, Y. Ramaches, D. Day, K.B. Hutton, J. Telfer, *Phys. Lett. B*, 610- 37-44, (2005).
- 7 L. Zhang, Z. Wang, L. Wang, Y. Zhang, *Material Letters*, 9-12, (2013).
- 8 G. Huang, C. Zhang, Y. Zhu, *Journal of Alloys and Compounds*, 432, 269–276, (2007).
- 9 P. Siriwong, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *CrystEngComm.*, 13, 1564–1569, (2011).
- 10 M.G. Brik, V. Nagirnyi, M. Kirm, *Materials chemistry and physics*, 134, 1113-1120, (2012).
- 11 A. Perakis, E. Sarantopoulou, C. Raptis, *High Pressure Research*, 18, 181-187, (2000).
- 12 V.B Mikhailik, H. Kraus., G. Miller., M.S Mykhaylyk., D. Wahl, *Journal of applied physics* 97, 083523(8), (2015).
- 13 V.M. Lisitsyn, ZH.T. Karipbayev, L.A. Lisitsyna, I.A. Tupitsyna, A.I. Kupchishin, *Izvestiya vuzov. Fizika*, 9(3), 132-136, (2014). (in russ).
- 14 B. Gao, H. Fan, X. Zhang, L. Song, *Materials science and engineering B* 177, 1126-1132, (2012).