

УДК 539.2

СИНТЕЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ОСНОВЕ ZnS

А.Н. Кравцова, И.А. Панкин, А.П. Будник, В.В. Бутова, Т.А. Ластовина, А.В. Солдатов

Международный исследовательский центр "Интеллектуальные материалы", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: akravtsova@sfedu.ru

Статья поступила 29 декабря 2015 г.

Проведен синтез квантовых точек (КТ) сульфида цинка микроволновым методом в водной среде с использованием диоктилсульфосукцината натрия (DS) или 4,4'-бипиридина (BP). На основе анализа профилей рентгеновской дифракции сделано заключение, что полученные КТ имеют структуру кубической цинковой обманки со средним размером частиц 5,6 нм для образца ZnS_{DS} и 4,8 нм для ZnS_{BP}. Снимки просвечивающей электронной микроскопии показали наличие сферических агрегатов частиц лишь в случае ZnS_{DS}. Данные инфракрасной спектроскопии свидетельствуют о наличии в обоих образцах сульфат-ионов; DS остается в образце, способствуя агломерации КТ, в то время как BP эффективно вымывается. По оптическим спектрам диффузионного рассеяния была оценена ширина запрещенной зоны, которая оказалась больше ожидаемой вследствие присутствия в образцах элементарной серы и частичного окисления поверхности КТ. Также в работе выполнено моделирование структуры КТ на основе частиц ZnS. Продемонстрирована возможность использования спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю области для верификации параметров атомной структуры вокруг позиций цинка в КТ на основе сульфида цинка.

DOI: 10.15372/JSC20160511

Ключевые слова: квантовые точки, сульфид цинка, микроволновый синтез, поверхностно-активные вещества, атомная и электронная структура, компьютерное моделирование, XANES спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид цинка ZnS — широкозонный полупроводник группы II—VI, используемый в оптоэлектронике для создания светодиодов, плоских экранов, фотодетекторов, лазеров и других устройств. Атомная структура и химические свойства ZnS сравнимы с широко известным ZnO, однако более широкая запрещенная зона делает его исключительно привлекательным для создания электролюминесцентных устройств или сенсоров избирательного поглощения в УФ области [1]. С развитием нанотехнологий на повестку дня вышли вопросы получения наноразмерных структур на основе ZnS для фундаментальных исследований, а также применения в новых областях [2]. В частности, высокая стабильность (по сравнению, например, с ZnSe) и малая токсичность открывают возможности для использования ZnS в биологии и медицине [3].

Наиболее распространенные методы синтеза КТ ZnS имеют некоторые общие моменты. Синтез обычно проходит в атмосфере инертного газа (Ar, N₂). При этом прекурсоры цинка (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, ZnCl₂, Zn(NO₃)₂·6H₂O) и серы (Na₂S·xH₂O, CH₃CSNH₂, Na₂S₂O₃·5H₂O) растворяются в воде или в органическом растворителе (CH₃OH). В большинстве случаев для

регулирования процесса нуклеации и контроля роста наночастиц (НЧ) вводится поверхностно-активное вещество (ПАВ) [4]. Выбор ПАВ обусловлен параметрами синтеза (температура, давление, длительность синтеза, концентрация реагентов) и природой реагентов и в оптимальных условиях позволяет получить монодисперсные наночастицы. Адсорбция ПАВ на образующейся границе раздела фаз приводит к модифицированию поверхностного слоя НЧ и может существенно влиять на свойства формируемых НЧ. Для получения более предметного представления о текущем разнообразии с использованием ПАВ в синтезе КТ ZnS обратимся к нескольким характерным примерам из литературы, рассмотренным ниже.

В работе [5] авторы получили коллоидные КТ ZnS из реакции ацетата цинка и тиацетамиды в метаноле с последующим осаждением их тонким слоем на стеклянную подложку. В качестве ПАВ использовали 3-меркаптопропилтриметоксисилан ($\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), который не только предотвращал агрегацию частиц, но также создавал сеть SiO_2 для улучшения адгезии. В другом случае [6] КТ ZnS были получены из хлорида цинка и сульфида натрия с использованием в качестве ПАВ 2-меркаптоэтанола ($\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$). Авторы отмечают, что с увеличением концентрации последнего размер частиц уменьшался вплоть до 1,9 нм. В работе [7] КТ ZnS получали кипячением с обратным холодильником ацетата цинка (в смеси с L-цистеином) и сульфида натрия с последующим покрытием бромидом цетилтриметиламмония ($((\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$). Сообщается также об использовании в качестве ПАВ хитозана (поли((1,4)-N-ацетил-D-глюкоз-2-амин)) в процессе синтеза КТ ZnS из ацетата цинка и сульфида натрия [8]. С теми же прекурсорами КТ ZnS получали в работе [9], используя в качестве ПАВ тиогликолевую кислоту ($\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$), а в работе [10] — лаурилсульфат натрия ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$). Обобщая примеры, обратим внимание на тот факт, что использованные в [5—10] ПАВ в водной среде образуют в своем составе анионную группу на основе атома серы или азота. Это наблюдение позволило нам остановить свой выбор на двух соответствующих ПАВ — диоктилсульфосукцинате натрия (DS , $\text{NaO}_3\text{SCH}(\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})\text{COOC}_8\text{H}_{17}$) и 4,4'-бипиридине (BP , 4-(CH_4N)-4'-(CH_4N)) для использования в нашем синтезе КТ ZnS.

Следует отметить, что DS используется в синтезе КТ ZnS способами обратных мицелл [11] и микроэмульсии [12]. Это анионное ПАВ имеет два громоздких алкильных хвоста и небольшую отрицательно заряженную головную группу SO_3^- . Последней молекула присоединяется к поверхности НЧ, а покрывающие при этом частицу алкильные хвосты препятствуют агрегации. Использование BP в качестве ПАВ гораздо менее распространено; однако он способен образовывать комплексные соли с цинком [13] и кадмием [14]. При этом формируется донорно-акцепторная связь между ионом металла, предоставляющим пустую s-орбиталь, и атомом азота пиридиновой группы, дающим неподеленную электронную пару. В этом случае стабилизация происходит за счет пиридиновых колец.

С появлением микроволновых печей исследовательского класса этот вид нагрева все чаще применяется для сокращения времени синтеза. Микроволновый синтез имеет ряд преимуществ перед классическим химическим синтезом, а именно: существенное увеличение скорости реакции ввиду того, что разогревается реакционная смесь, а не стенки сосуда; увеличение селективности реакции и, как следствие, выхода продукта реакции; уменьшение количества растворителя и другие. Случаи микроволнового синтеза КТ ZnS мало описаны в литературе [15]. Микроволновое излучение позволяет быстро нагреть реакционную смесь, а также достигнуть температур выше обычно используемых для синтеза в водной среде (70—95 °C [8, 10]).

Полученные материалы послужили экспериментальной моделью для верификации параметров атомной структуры ZnS в рамках теоретических исследований особенностей атомной и электронной структуры КТ группы II—VI, проводимых авторами [16, 17]. Для этой цели используются теоретические методы моделирования структуры на основе теории функционала плотности (density functional theory, DFT) в сочетании со спектроскопией рентгеновского поглощения в ближней к краю области (X-ray absorption near-edge structure, XANES) [18]. Последняя позволяет с высокой точностью проводить анализ 3D структуры (длины связей и углы связей) вокруг избранного, поглощающего типа атомов в материалах без дальнего порядка в расположении атомов.

В представляемой работе выполнен синтез КТ ZnS микроволновым методом с использованием двух разных ПАВ (DS и BP). Полученные образцы были охарактеризованы комплексом структурных и спектральных методов. Также проведено DFT исследование атомной структуры кластера ZnS и показана возможность использования спектроскопии XANES для верификации полученных параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами явились гексагидрат нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, пентагидрат тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, диоктилсульфосукцинат натрия $C_{20}H_{37}NaO_7S$, 4,4'-бипиридин $C_{10}H_8N_2$. Реактивы имели аналитическую степень чистоты и не подвергались дополнительной очистке. Для синтеза использовали особо чистую воду (удельное сопротивление 18 МОм/см), полученную на системе SimplicityUV (Millipore).

Для синтеза ZnS КТ, покрытых DS, были приготовлены 1 М водные растворы нитрата цинка и тиосульфата натрия, а также 0,05 М водный раствор DS, которые затем смешивались в мольном соотношении $Zn^{2+}:S_2O_3^{2-}:DS:H_2O = 1:4:0,1:400$. Приготовленный раствор был помещен в стеклянную емкость, герметично закрытую тefлоновой пробкой и нагретую в микроволновой печи Mars 6 (CEM) до 150 °С в течение 5 мин. Далее раствор выдерживали при этой температуре при постоянном магнитном перемешивании 5 мин. После остывания до комнатной температуры полученный белый осадок отделяли центрифугированием и дважды промывали водой. Для синтеза ZnS КТ, покрытых BP, проводили аналогичную процедуру с использованием 0,05 М водного раствора BP вместо DS. Полученный белый осадок имел желтоватый оттенок.

Полученные образцы (и характеристические параметры) обозначены соответствующими ПАВ индексами: ZnS_{DS} для DS и ZnS_{BP} для BP.

Порошковые рентгенограммы получали на системе рентгеновской дифракции ARL X'TRA (Thermo Scientific), используя излучение $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$) при 35 кВ и 30 мА. Измерения проводили с шагом 0,02°. Профильный анализ дифрактограмм выполнен в программе Jana2006.

Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Tecnai G2 Spirit BioTWIN с ускоряющим напряжением 120 кВ.

ИК спектры измеряли на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker) с разрешением 2 см^{-1} при комнатной температуре на воздухе. Для измерений в пропускании образцы смешивали с KBr в весовом отношении 1:300 и были спрессованы в таблетки толщиной 1 мм. Для измерений в отражении использовали приставку нарушенного полного отражения (attenuated total reflectance, ATR) с алмазным кристаллом. Итоговые ИК спектры получали в результате усреднения по 64 проходам.

Измерение спектров в видимой и ультрафиолетовой области выполняли с помощью спектрофотометра UV-2600 (Shimadzu). Образец равномерно наносили на поверхность таблетки из $BaSO_4$ и придавливали. Оптические спектры регистрировали с разрешением 2 нм в геометрии диффузионного отражения (%R) с использованием интегрирующей сферы.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Оптимизацию атомной структуры КТ ZnS проводили с использованием программного кода VASP5.3 [19], основанного на DFT с использованием периодических граничных условий и приближения псевдопотенциалов типа PAW-PBE [20]. Самосогласованные циклы электронной плотности рассчитывали с помощью функции Доусона. Энергетический критерий сходимости циклов ионной релаксации составлял $1,5 \cdot 10^{-4}$ эВ. Базисный набор плоских волн был ограничен энергией 400 эВ.

В качестве начальных структур, предшествующих оптимизации, использовали сферические фрагменты кубической фазы сфалерита [21], состоящие из 37 атомов; их помещали в ячейку с параметром $a = 20 \text{ \AA}$, чтобы исключить влияние наночастиц, относящихся к соседним ячейкам.

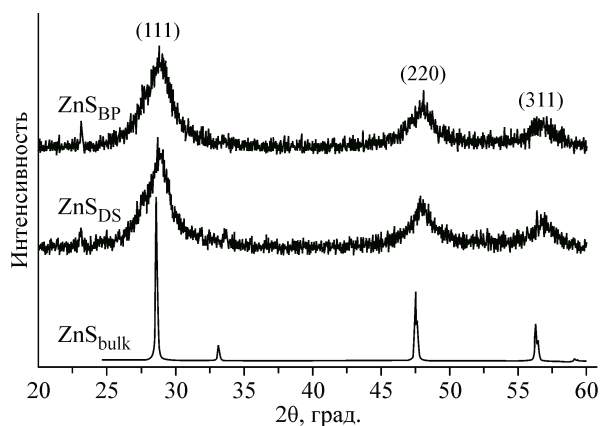


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ZnS_{BP} , ZnS_{DS} и макроскопического ZnS_{bulk} из [24] для сравнения

Для начальных и оптимизированных структур были проведены расчеты спектров XANES за K -краем цинка на основе метода конечных разностей, реализованного в программе FDMNES [22, 23]. К преимуществам программного кода FDMNES можно отнести возможность проведения расчетов в полном потенциале (за пределами *маффин-тин* приближения для формы потенциала), что является важным для малых наночастиц и объектов

с нековалентной связью. XANES спектры были рассчитаны с использованием модели обменно-корреляционного потенциала типа Хедина—Ландквиста и с учетом остовой вакансии, созданной электронным переходом.

Моделирование структуры КТ и расчет спектров XANES осуществляли с привлечением вычислительных мощностей МИЦ "Интеллектуальные материалы" Южного федерального университета с использованием суперкомпьютера "Блохин".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов КТ ZnS_{DS} и ZnS_{BP} . Для обоих образцов наблюдаемые дифракционные максимумы на 2θ 28,8, 47,9 и 56,9° соответствуют кристаллическим плоскостям (111), (220) и (311) кубической цинковой обманки. Сравнение с профилем макроскопического ZnS (см. рис. 1) структуры сфалерита [24] подтверждает сделанный вывод, а уширение дифракционных максимумов свидетельствует о формировании нанокристаллов. Результаты профильного анализа приведены в таблице. По данным дифракции средний размер частиц в образце ZnS_{DS} составил 5,6 нм, а в образце ZnS_{BP} — 4,8 нм; однако частицы в обоих образцах характеризуются одинаковым параметром элементарной ячейки $a = 5,342 \text{ \AA}$. Подобие средних размеров частиц может свидетельствовать о том, что использованные ПАВ имели эквивалентную эффективность в процессе контроля роста частиц.

Однако результаты просвечивающей электронной микроскопии, представленные на рис. 2, показывают существенную разницу в морфологии полученных образцов. Так, стабилизация с DS приводит к образованию крупных сферических НЧ (~80—330 нм), имеющих тенденцию к агрегации. При ближайшем рассмотрении эти сферические образования оказываются агрегатами значительно меньших (~5 нм) НЧ. Крупные частицы являются достаточно устойчивыми, так как наблюдаются даже после длительной ультразвуковой обработки их растворов в органических растворителях. Использование BP в качестве стабилизатора позволяет получить неагломерированные частицы (см. рис. 2), средний размер которых ~5 нм. Электронная микроскопия свидетельствует, что оба ПАВ позволили получить КТ ZnS подобного размера, что хорошо

Детали профильного анализа образцов КТ ZnS по данным порошковой дифракции

Параметр	ZnS_{DS}	ZnS_{BP}	ZnS [24]
Пространственная группа	$F-43m$ (216)	$F-43m$ (216)	$F-43m$ (216)
Параметр элементарной ячейки a , \AA	5,342(3)	5,342(3)	5,406
Объем элементарной ячейки, \AA^3	152,43(14)	152,41(16)	157,99
Факторы сходимости:			
R_F , %	6,08	5,42	
χ^2	1,08	0,95	
Средний размер частиц, нм	5,6	4,8	

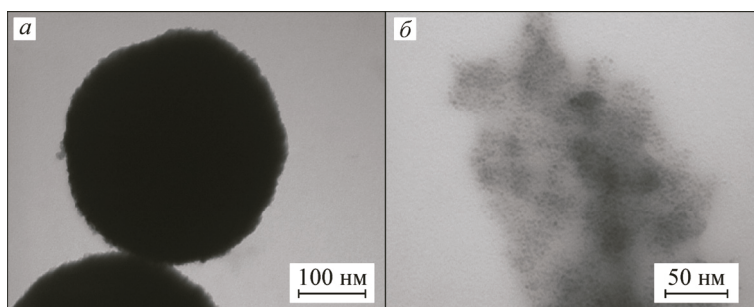


Рис. 2. Изображения ПЭМ для образцов ZnS_{DS} (а) и ZnS_{BP} (б)

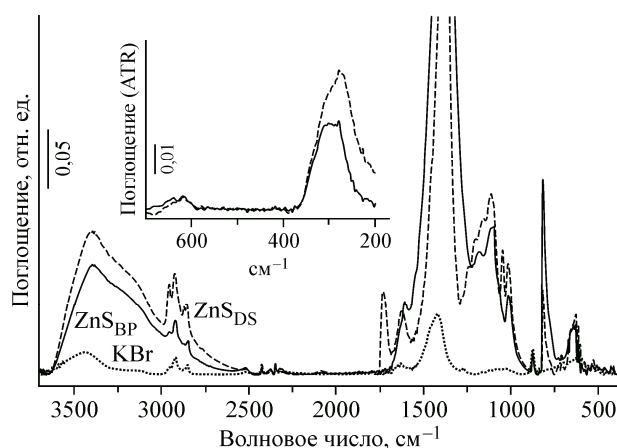
согласуется с данными порошковой дифракции, однако использование DS не помешало образованию агрегатов.

ИК спектры образцов ZnS_{DS} и ZnS_{BP} приведены на рис. 3; они имеют как общие, так и отличительные полосы поглощения, что позволяет предположить наличие в образцах побочных продуктов синтеза и остатков прекурсоров. Широкая полоса поглощения с максимумом около 3400 см^{-1} связана с физисорбированной молекулярной водой, неизбежно присутствующей при измерениях на воздухе. В диапазоне $2950\text{—}2850\text{ см}^{-1}$ видны пики валентных колебаний углеводородов метильных и метиленовых групп, частично скрытые поглощением воды. Колебания более интенсивны в случае ZnS_{DS} , соответственно ожидается более заметный вклад деформационных колебаний ($\delta C\text{—}H$) в диапазоне $1480\text{—}1370\text{ см}^{-1}$.

В колебательном профиле обоих образцов доминируют полосы поглощения около 1400 см^{-1} , на меньших частотах находятся группы полос с центром $\sim 1150\text{ см}^{-1}$ и отдельно стоящие полосы на 820 и 650 см^{-1} . Точная расшифровка столь комплексной картины требует отдельных экспериментальных и теоретических изысканий, что выходит за рамки данной работы. Поэтому тут будут выдвинуты лишь наиболее вероятные гипотезы, исходя из ожидаемого протекания реакций синтеза КТ ZnS , рассмотренных ниже. Интенсивное поглощение около 1400 см^{-1} , очевидно, связывается с присутствием карбоксилатов [25]. Основной группы колебаний с центром около 1150 см^{-1} и отдельным пиком около 650 см^{-1} видится наличие в образцах сульфат-ионов [12]. Полоса на 650 см^{-1} также может содержать колебания $Zn\text{—}S$, основная полоса которых расположена в дальней ИК области ($\sim 260\text{ см}^{-1}$) и показана во врезке на рис. 3. Малоинтенсивная полоса на 420 см^{-1} ($\nu Zn\text{—}O$) указывает на наличие небольшого количества оксида цинка, а расположенные левее колебания вплоть до 600 см^{-1} могут относиться к элементарной сере. Комплексный характер полос поглощения позволяет не исключать и наличия нитрат-ионов.

Спектральный профиль ZnS_{DS} также имеет отличительные пики на 1733 см^{-1} ($\nu C=O$), пик на 1627 см^{-1} , группу из трех пиков на 1205 , 1160 и 1115 см^{-1} и дуплет на 1049 и 1016 см^{-1} . Картина частот имеет много общего со спектральной подписью DS, что позволяет сделать предположение о наличии этого ПАВ в образце. В то же время спектральная картина ZnS_{BP} не содержит явных признаков BP, указывая, что использованная промывка водой была достаточной для удаления этого ПАВ.

Рис. 3. ИК спектры образцов ZnS_{BP} , ZnS_{DS} и спектр KBr, использовавшийся для измерений. Во врезке ИК спектры образцов (без KBr), снятые в отражении (ATR)



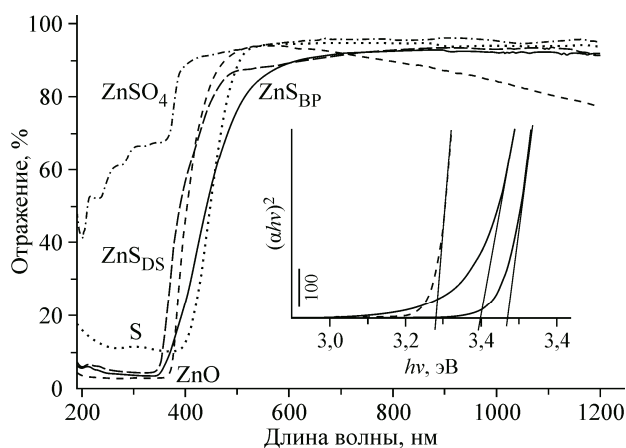
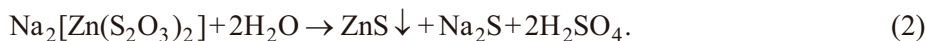
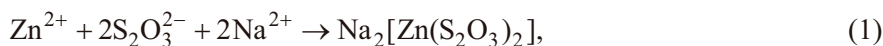


Рис. 4. Оптические спектры образцов ZnS_{BP} и ZnS_{DS} .

На врезке: график функции $(\alpha hv)^2$ от hv для определения ширины запрещенной зоны

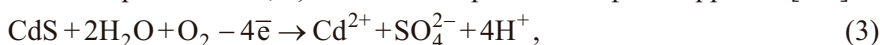
туду Тока [26]. В качестве α берутся значения функции Кубелка—Мунка [27], полученные после преобразования спектра отражения. Согласно методу, касательные к линейному участку спектра пересекают ось абсцисс в точках 3,41 эВ для ZnS_{BP} и 3,47 эВ для ZnS_{DS} . Эти значения меньше ширины запрещенной зоны для ZnS (3,77 эВ для сфалерита). Причиной этого является комплексная картина поглощения образца за счет наличия примесей оксидов и элементарной серы, присутствующих в образцах. Действительно, если посмотреть на оптические спектры, снятые для $ZnSO_4$, ZnO и элементарной серы (см. рис. 4), присутствие которых можно предположить из данных ИК спектроскопии, то можно увидеть, что их край поглощения согласуется с профилями поглощения образцов.

Механизм формирования КТ ZnS остается открытым. Возможно, реакция протекает через образование промежуточного гидратированного комплекса цинка с ионами $S_2O_3^{2-}$ по аналогии с изученным механизмом для ионов Pb^{2+} [28] с учетом меньшего радиуса цинка и, соответственно, меньшего координационного числа:



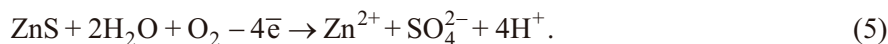
Кроме того, в случае использования ВР как стабилизатора нельзя исключить формирование в качестве промежуточного продукта комплекса цинка с 4,4'-бипиридином и тиосульфат-ионами. Подробно структура такого комплекса описана в [29].

Присутствие кислорода в реакционной среде может существенным образом сказываться на оптических свойствах КТ. Здесь можно выделить две стадии, известные для КТ CdS и $CdSe$: 1) адсорбцию молекул воды на поверхности КТ; 2) медленное протекание фотокоррозии [30]:



Образующиеся по реакциям (3) и (4) ионы кадмия незамедлительно образуют поверхностный слой, содержащий $Cd-OH$ и $Cd(OH)_2$, что приводит к уменьшению влияния дефектов поверхности на оптические свойства КТ. Также возможно влияние вторичного эффекта, вызванного уменьшением размера КТ вследствие частичного растворения частиц [30].

Аналогичный переход цинка из ZnS в Zn^{2+} может протекать и в случае КТ ZnS в соответствии со следующей реакцией [31]



В результате данного процесса на поверхности КТ ZnS возможно формирование связей $Zn-OH$ или даже образование $Zn(OH)_2$ [31].

Кроме того, в кислых средах возможно выпадение серы вследствие диспропорционирования образующейся неустойчивой тиосерной кислоты



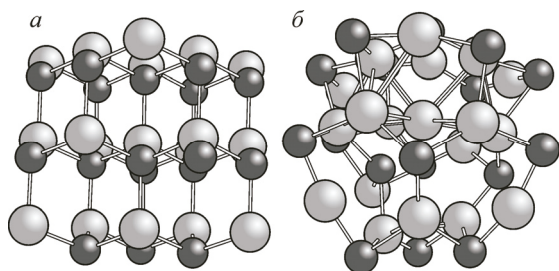


Рис. 5. Изображение структуры наночастицы ZnS (37 атомов) до оптимизации атомной структуры (а) и после оптимизации атомной структуры с помощью программы VASP5.3 (б)

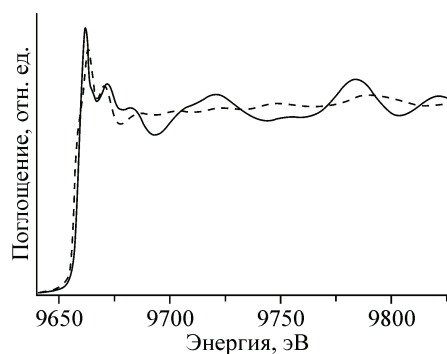


Рис. 6. Теоретические Zn K-XANES спектры наночастицы ZnS, состоящей из 37 атомов. Сплошная линия соответствует спектру XANES, рассчитанному для начальной структуры, предшествующей оптимизации. Пунктирная линия показывает спектр XANES, вычисленный для структуры частицы ZnS, полученной в результате геометрической оптимизации с использованием программы VASP5.3

Таким образом, наличие сульфатов, оксидов (гидроксидов) и серы в образцах КТ ZnS, выявленных спектроскопическими методами, вполне ожидаемо исходя из предполагаемой химии процесса синтеза.

Для лучшего понимания свойств КТ необходим анализ их атомной структуры и электронного строения. В рамках данной работы был сделан шаг в этом направлении, заключающийся в моделировании атомной структуры частиц ZnS, состоящих из 37 атомов (размер этих частиц примерно в 5 раз меньше полученных экспериментально). На рис. 5 показано изображение структуры наночастицы ZnS до и после геометрической оптимизации на основе DFT с использованием программы VASP5.3. Для начальной и оптимизированной структур наночастицы ZnS провели расчет спектров XANES за K-краем цинка на основе полнопотенциального метода конечных разностей, которые представлены на рис. 6. Спектр за K-краем цинка, рассчитанный для начальной структуры частицы ZnS, находится в согласии с экспериментальным спектром фазы сфалерита ZnS [32]. Заметное различие формы теоретических спектров для начальной и оптимизированной структур частицы ZnS связано с тем фактом, что спектры XANES чувствительны к небольшим изменениям структуры вокруг атомов цинка. Следовательно, возможно использование спектроскопии рентгеновского поглощения XANES для верификации параметров структуры вокруг атомов цинка в квантовых точках на основе ZnS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен оригинальный гидротермальный синтез КТ ZnS в микроволновом реакторе с использованием в качестве ПАВ диоктилсульфосукцината натрия или 4,4'-бипиридина. Использование микроволнового излучения позволило существенно сократить время реакции. По данным порошковой рентгеновской дифракции полученные образцы имеют средний размер частиц ~5 нм и образуют структуру сфалерита. Данные ПЭМ свидетельствуют, что использование диоктилсульфосукцината натрия приводит к образованию устойчивых крупных агломератов, в то время как частицы, стабилизируемые в процессе синтеза 4,4'-бипиридином, не агрегированы. Результаты спектроскопии (ИК и оптической) указывают на наличие примесей сульфатов, оксидов и серы в образцах после промывки водой. Построена расчетная модель частицы ZnS в виде кластера, атомная структура которого была оптимизирована. Обоснована возможность использования спектроскопии XANES для верификации параметров атомной структуры вокруг позиций цинка в КТ на основе ZnS.

Работа выполнена при поддержке грантом Минобрнауки "Компьютерный нанодизайн, синтез и диагностика квантовых наноструктур", проектная часть госзадания No. 16.148.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang X.S., Zhai T., Gautam U.K. et al. // Progress in Materials Science. – 2011. – **56**. – P. 175.
2. Green M. Semiconductor Quantum Dots. – UK, Cambridge: RCS Publishing, 2013.
3. Aoyagi S., Kudo M. // Biosens. Bioelectron. – 2005. – **20**. – P. 1680.
4. John V.T., Simmons B., McPherson G.L., Bose A. // Current Opinion in Colloid and Interface Science. – 2002. – **7**. – P. 288.
5. Koç K., Tepehan F.Z., Tepehan G.G. // Superlattices and Microstructures. – 2015. – **88**. – P. 527.
6. Al-Douri Y., Verma K.D., Prakash D. // Superlattices and Microstructures. – 2015. – **88**. – P. 662.
7. Khan S., Carneiro L., Romani E. et al. // J. Luminescence. – 2014. – **156**. – P. 16.
8. Borgohain R., Kumar Boruah P., Baruah S. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – **226**. – P. 534.
9. Sharma D., Malik B.P., Gaur A. // J. Phys. Chem. Solids. – 2015. – **87**. – P. 163.
10. Mansour S.A., Al-Kotb M.S., Kotkata M.F. // Physica B: Condensed Matter. – 2014. – **433**. – P. 127.
11. Yang H., Holloway P.H. // Advanced Functional Materials. – 2004. – **14**. – P. 152.
12. Park K., Yu H.J., Chung W.K. et al. // J. Materials Science. – 2009. – **44**. – P. 4315.
13. Lehr I.L., Saidman S.B. // Applied Surface Science. – 2012. – **258**. – P. 4417.
14. Xiao S.-S., Li X.-X., Zeng X.-J. et al. // J. Solid State Chem. – 2013. – **205**. – P. 71.
15. Synnott D.W., Seery M.K., Hinder S.J. et al. // Nanotechnology. – 2013. – **24**. – P. 045704.
16. Кравцова А.Н., Солдатов А.В., Сучкова С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**. – С. 578.
17. Кравцова А.Н., Ломаченко К.А., Сучкова С.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физич. – 2015. – **79**. – С. 1615.
18. Bunker G. Introduction to XAFS. A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. – UK, Cambridge: University Press, 2010.
19. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. – 1996. – **54**. – 11169.
20. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Letter. – 1996. – **77**. – P. 3865.
21. Skinner B.J. // Am. Mineralogist. – 1961. – **46**. – P. 1399.
22. Bunau O., Joly Y. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – **21**. – 345501.
23. Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A. et al. // J. Chem. Theory and Computation. – 2015. – **11**, N 9. – 4512.
24. Карточка № 050566, PDF-2, The International Centre for Diffraction Data, <http://www.icdd.com/>
25. Xiong G., Pal U., Serrano J.G. et al. // Phys. Stat. Sol. (c). – 2006. – **3**. – P. 3577.
26. Tauc J. // Materials Research Bulletin. – 1968. – **3**. – P. 37.
27. Kubelka P., Munk F. // Z. Tech. Phys. – 1931. – **12**. – P. 593.
28. Егоров Н.Б. // Журн. неорган. химии. – 2010. – **55**. – С. 215.
29. Diaz de Vivar M.E., Baggio S., Garland M.T., Baggio R. // Acta Cryst. – 2007. – **C63**. – P. m123.
30. Carrillo-Carrion C., Cardenas S., Simonet B.M., Valcarcel M. // Chem. Commun. – 2009. – P. 5214.
31. Sahai S., Husain M., Shanker V. et al. // J. Colloid and Interface Science. – 2011. – **357**. – P. 379.
32. Gilbert B., Zhang H., Huang F. et al. // J. Chem. Phys. – 2004. – **120**, N 24. – P. 11785.