

УДК 539.2

АНАЛИЗ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕМЕЙСТВА CdS**А.Н. Кравцова, И.А. Панкин, М.А. Солдатов, В.В. Бутова, И.А. Боброва, А.В. Солдатов***МИЦ "Интеллектуальные материалы", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*
E-mail: akravtsova@sfedu.ru*Статья поступила 10 декабря 2015 г.*

Проведен микроволновой синтез квантовых точек на основе CdS, варьировались температура ($T = 180$ и 150 °C) и продолжительность синтеза (10 и 5 мин). Анализ уширения пиков рентгеновской дифракции показал, что средний размер частиц в синтезированных образцах составил 10,02 нм для образца $\text{CdS}_{T=180\text{ °C}}$ и 5,22 нм для образца $\text{CdS}_{T=150\text{ °C}}$. При обеих температурах синтеза формировались частицы фазы сфалерита, но образец $\text{CdS}_{T=180\text{ °C}}$ содержал также некоторую примесь фазы вюрцита. Спектры XANES за K -краем кадмия образцов сравнения и квантовых точек зарегистрированы с использованием лабораторного спектрометра рентгеновского поглощения Rigaku R-XAS. Выполнен теоретический анализ CdK-XANES спектров макроскопических образцов CdS и наночастиц CdS. Показано, что теоретические разностные спектры между макроскопическим CdS и CdS с уменьшенными параметрами решетки демонстрируют ту же самую тенденцию, что и экспериментальные разностные спектры между макроскопическим CdS и исследуемыми образцами квантовых точек. Показано, что теоретический HERFD—XANES спектр за K -краем кадмия в CdS демонстрирует намного более детальную структуру, указывая на необходимость анализа экспериментальных HERFD—XANES спектров CdK-края для выделения более точной информации о параметрах локальной атомной структуры малых полупроводниковых квантовых точек.

DOI: 10.15372/JSC20160717

Ключевые слова: квантовые точки, сульфид кадмия, спектроскопия XANES высокого разрешения, атомная структура, компьютерное моделирование.**ВВЕДЕНИЕ**

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки в последнее время снова вызывают пристальный интерес исследователей в таких областях, как фотовольтаика [1] и биомедицинские применения [2]. Новые перспективы открываются в связи с удачными попытками использования коллоидных квантовых точек как структурных элементов для построения упорядоченных массивов из этих наночастиц [3]. Однако для понимания всех деталей процесса синтеза, приводящих к возникновению уникальных характеристик этих квантовых нанобъектов, необходимо установление взаимосвязей локальной атомной структуры этих наночастиц с их электронным строением [4]. Для наночастиц в коллоидном состоянии прямые методы исследования локальной атомной структуры весьма затруднительны даже для современного состояния методов локальной диагностики материалов на атомарном уровне [5]. Весьма эффективным методом для исследования локальной атомной и электронной структуры наноматериалов является спектроскопия рентгеновского поглощения [6]. Однако, как правило, для исследований

коллоидных квантовых точек используется спектроскопия рентгеновского поглощения в дальней области — EXAFS, которая дает информацию только о функции радиального распределения атомов и не содержит информации о полной 3D наноразмерной атомной структуре этих наночастиц [7]. Хорошим дополнением к спектроскопии EXAFS могут служить методы исследования тонкой структуры аномальной дифракции [8] или рентгеновская спектроскопия поглощения в ближней к краю области [9] (международный термин — XANES), которая весьма чувствительна к особенностям атомной структуры сульфидов переходных металлов [10]. Как было недавно показано, теоретические расчеты спектров XANES позволяют существенно расширить объем информации, которую можно получить при анализе спектров рентгеновского поглощения коллоидных квантовых точек [11—15]. Дополнительно к особенностям атомной структуры коллоидных квантовых точек метод XANES позволяет изучать электронную структуру этих наночастиц вблизи дна зоны проводимости и наблюдать проявление квантового размерного эффекта [16].

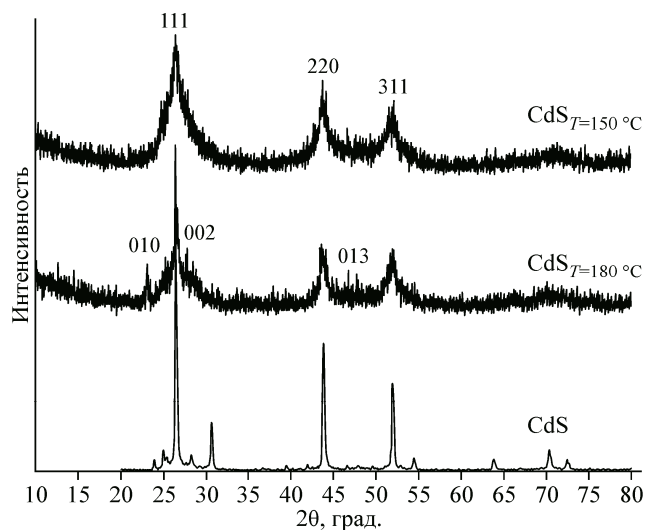
Выделение 3D структурной информации, содержащейся в спектрах XANES наночастиц, затрудняется эффектами уширения тонких деталей спектров за счет ширины внутреннего электронного уровня, с которого осуществляется переход электрона в процессе поглощения рентгеновского фотона [17]. Для легких атомов этот эффект незначителен и не приводит к существенному уширению спектра XANES [18]. Однако в случае тяжелых атомов уширение за счет внутреннего уровня достаточно велико, что существенно затрудняет выделение структурной информации из спектров XANES. Для уменьшения влияния ширины внутреннего уровня на спектр было предложено проводить регистрацию спектров XANES, используя некоторые резонансные каналы распада рентгеновского возбужденного состояния, в частности, регистрируя узкие вторичные Оже-линии [19] или выделяя узкий диапазон энергий при детектировании флуоресцентного излучения, возбуждаемого в ходе рентгеновского поглощения (метод RIXS) [20]. Последний метод позволяет, существенно уменьшив уширение спектров XANES для тяжелых элементов, обнаружить недоступную для стандартного XANES тонкую структуру [21]. Тонкая структура спектров рентгеновского поглощения, полученных в режиме высокого разрешения, позволяет затем использовать их для выделения параметров 3D локальной атомной структуры вокруг атомов, поглощающих рентгеновское излучение одним из двух предложенных ранее методов [22, 23].

В работе представлен синтез полупроводниковых квантовых точек семейства CdS, на основе анализа спектров XANES за *K*-краем кадмия выполнен анализ локальной атомной структуры вокруг позиций кадмия и обоснована необходимость регистрации спектров XANES высокого разрешения для выделения детальной информации о параметрах атомной структуры квантовых точек на основе CdS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез квантовых точек на основе сульфида кадмия выполнен микроволновым методом. В качестве исходных реагентов использовали $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, поливиниловый спирт (ПВС, $M = 44,053$ г/моль) аналитической степени чистоты. Деионизированную воду (удельное сопротивление 18 МОм/см) получали с помощью системы ультраочистки воды SimplicityUV (Millipore) из дистиллированной воды. Для осуществления синтеза были подготовлены три исходных раствора: 1) ПВС (1,75 г, 0,04 моль) растворяли в 40 мл деионизированной воды с помощью магнитной мешалки при температуре 60—80 °С; 2) 0,766 М раствор нитрата кадмия в деионизированной воде; 3) 1 М раствор тиосульфата натрия в деионизированной воде. В процессе синтеза заготовленные растворы смешивали в объемном соотношении $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3:\text{ПВС} = 1:3:4$, полученную смесь в стеклянной емкости помещали в микроволновый реактор. Первый образец нагревали до температуры 180 °С, и он находился в реакторе при данной температуре 10 мин. Второй образец нагревали до температуры 150 °С и выдерживали 5 мин. В завершении синтеза полученная оранжевая суспензия остывала до комнатной температуры. Далее осадок отделяли центрифугированием, дважды промывали водой и высу-

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы макро-скопического образца CdS и синтезированных наноразмерных образцов $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$, $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$. Профили дифракции смещены по шкале интенсивности для удобства сопоставления. Числа над профилем $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$ — индексы Миллера для фазы сфалерита, над профилем $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$ — вюрцита



шивали при температуре 60°C под вакуумом. Далее по тексту статьи мы будем ссылаться на образцы квантовых точек на основе CdS, полученные при различных параметрах синтеза, как $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$ и $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$.

Дифрактограммы исследуемых образцов были получены с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Scientific) с использованием излучения характеристической линии меди $\text{CuK}\alpha$. По результатам анализа уширения дифракционных максимумов по методу Шеррера оценивали размер синтезированных наноразмерных объектов. Для образца $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$ размер частиц составляет $10,02\text{ нм}$, для образца $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$ — $5,22\text{ нм}$.

Рентгеновские дифрактограммы реперного макро-скопического образца CdS и синтезированных наноразмерных образцов $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$, $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$ представлены на рис. 1. По данным порошковой рентгеновской дифракции установлено, что в реперном макро-скопическом образце CdS преобладает кубическая фаза типа сфалерита ($F-43m$) с незначительной примесью гексагональной фазы типа вюрцита ($P63mc$). Синтезированный образец $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$ имеет структуру, соответствующую фазе типа сфалерита $F-43m$, в то время как образец $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$ имеет структуру типа сфалерита с небольшим количеством фазы типа вюрцита. Реперный макро-скопический образец CdO приобретен в Sigma Aldrich.

XANES спектры за K -краем кадмия макро-скопических образцов оксида кадмия, сульфида кадмия, а также синтезированных наноразмерных образцов $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$, $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$ зарегистрированы с использованием лабораторного спектрометра рентгеновского поглощения Rigaku R-XAS [24]. Ранее рентгеновский лабораторный спектрометр Rigaku R-XAS был успешно использован для измерения XANES спектров различных классов соединений в конденсированном состоянии [25—27]. Для получения монохроматического рентгеновского пучка использовали кристалл-монохроматор Ge(660), имеющий специальную изогнутую форму, позволяющую осуществлять эффективную фокусировку излучения рентгеновской трубки по методу Иогансона. Плоскость кристалла-монохроматора, описываемая индексами Миллера (660), обеспечивает наибольшую интенсивность падающего на образец излучения в интервале энергий, соответствующих ионизации $1s$ -оболочки кадмия. XANES спектры исследуемых образцов измеряли в режиме детектирования выхода флуоресценции. Для регистрации флуоресцентного излучения использовали кремниевый полупроводниковый дрейфовый детектор (SDD) Amptek XR-100. Электронная схема усилителя SDD детектора разделяет фотоны по энергии с разрешением порядка 200 эВ , что позволяет отличать упругое рассеяние от неупругого. Представленные в статье экспериментальные XANES спектры были получены по результатам усреднения 5 и 9 измерений для макро-скопических CdO, CdS и синтезированных наноразмерных $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$, $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$ соответственно.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Теоретические спектры XANES за K -краем кадмия были рассчитаны на основе полно-потенциального метода конечных разностей (FDM), реализованного в программном коде FDMNES2015 [28]. Использовали новую версию программы FDMNES, недавно ускоренную

с помощью MUMS библиотеки, которая позволяет решать систему линейных уравнений для разреженных матриц [29]. Ускоренная версия FDMNES позволяет значительно экономить время расчета спектров и вычислительные мощности. Вычисления осуществляли в так называемом полном потенциале, за пределами *маффин-тин* приближения для формы потенциала. Для описания обменно-корреляционного потенциала использовали модель Хедина—Ландквиста. Расчеты проведены с учетом остовой вакансии, созданной электронным переходом.

XANES спектры за *K*-краем кадмия вычислены как для гексагональной фазы типа вюрцита, так и кубической фазы типа сфалерита сульфида кадмия. При расчете спектров для макроскопического CdS со структурой типа сфалерита (*F-43m*) использовали параметр решетки $a = 5,818 \text{ \AA}$ [30]. Моделирование XANES спектров для гексагональной структуры типа вюрцита (*P63mc*) сульфида кадмия осуществляли с учетом параметров решетки $a = 4,1348$ и $c = 6,7490 \text{ \AA}$ [30]. XANES спектр за CdK-краем кубической кристаллической фазы (*Fm-3m*) оксида кадмия CdO вычислен с параметром решетки $a = 4,6953 \text{ \AA}$ [30]. Расчеты спектров XANES сульфида кадмия осуществляли для сферических кластеров радиусом $8,5 \text{ \AA}$ вокруг центрального поглощающего атома кадмия, содержащих 99 и 104 атома для структур типа сфалерита и вюрцита соответственно. Спектры рентгеновского поглощения оксида кадмия были рассчитаны для атомного кластера радиусом 7 \AA , состоящего из 93 атомов.

Для моделирования CdK-XANES спектров наноразмерных образцов CdS использовали структурные модели с увеличенными и уменьшенными значениями параметра решетки по сравнению с параметром из [30]. Так как рентгеновский дифракционный анализ показал, что образцы $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$ и $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$ имеют в основном структуру типа сфалерита, при моделировании спектров XANES наноразмерных образцов были рассмотрены структурные модели фазы сфалерита CdS с параметром решетки, уменьшенным и увеличенным на 2, 4, 6, 8 и 10 %. CdK-XANES спектры наноразмерных образцов с уменьшенными и увеличенными параметрами решетки были рассчитаны для атомных кластеров, содержащих 99 атомов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования с целью отладки методики расчета и проверки адекватности используемого расчетного метода были проведены вычисления XANES спектров за *K*-краем кадмия макроскопических CdO и CdS с хорошо известной структурой. Сопоставление экспериментальных CdK-XANES спектров массивных CdO и CdS с теоретическими спектрами CdO и CdS (фазы вюрцита и сфалерита) представлено на рис. 2. Можно видеть, что теоретические

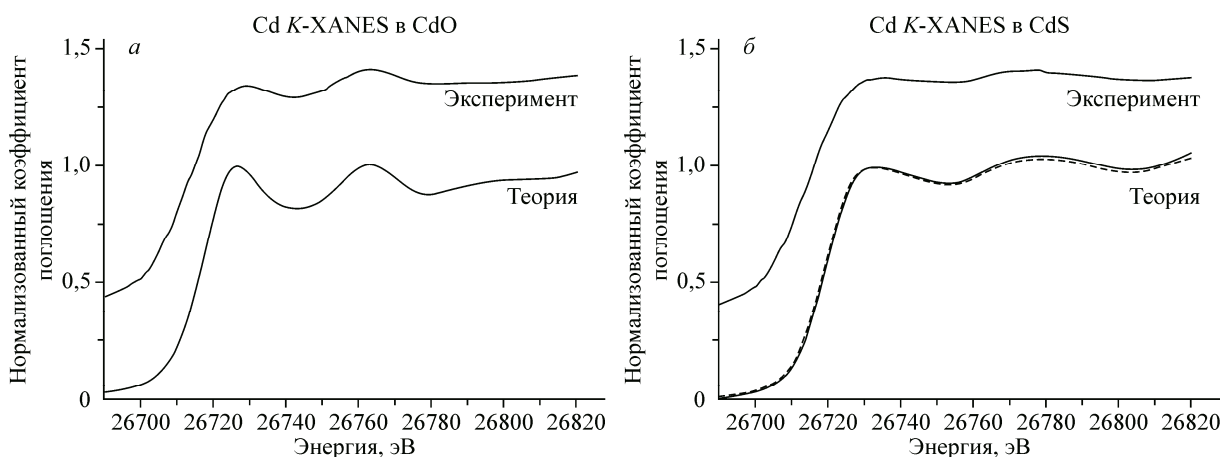


Рис. 2. Сопоставление экспериментального CdK-XANES спектра макроскопического CdO с соответствующим теоретическим спектром (а). Экспериментальный CdK-XANES спектр макроскопического образца CdS в сопоставлении с теоретическими спектрами, рассчитанными для фаз вюрцита (штриховая линия) и сфалерита (сплошная линия) CdS (б).

Теоретические спектры выровнены относительно энергетического положения главного максимума экспериментального спектра

Рис. 3. Экспериментальные XANES спектры за CdK-краем макроскопического CdS и наноразмерных квантовых точек $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$ и $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$

спектры макроскопических соединений хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными спектрами. Поэтому используемый в работе метод конечных разностей на следующем шаге можно применить для интерпретации исследуемых наноразмерных соединений на основе CdS. Из рис. 2, б также можно видеть, что теоретические спектры для фаз вюрцита и сфалерита CdS существенно не отличаются друг от друга, поскольку ближайшее окружение кадмия в двух фазах отличается только расстоянием Cd—S в тетраэдрической координации.

На рис. 3 представлен экспериментальный XANES спектр за K-краем кадмия в сравнении с экспериментальными спектрами наноразмерных квантовых точек $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$ и $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$. Можно видеть, что различие между экспериментальными спектрами квантовых точек и макроскопического CdS минимальное. Поэтому на следующем этапе были получены и проанализированы разностные спектры между макроскопическим CdS и исследуемыми наноразмерными образцами. В то же время рис. 3 показывает, что энергетические расстояния между спектральными особенностями макроскопического и наноразмерных образцов несколько отличаются, что дает возможность предположить, что межатомные расстояния C—S различны в макроскопическом образце CdS и образцах изучаемых квантовых точек. С целью проанализировать изменения в структуре квантовых точек были проведены расчеты XANES спектров CdK-края фазы сфалерита сульфида кадмия с параметром решетки, уменьшенным на 2, 4, 6, 8, 10 %, а также увеличенным на 2, 4, 6, 8 и 10 %. На рис. 4 представлено сопоставление экспериментальных разностных спектров между макроскопическим CdS и квантовыми точками ($\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$, $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$) с теоретическими разностными спектрами между макроскопическим CdS фазы сфалерита с параметром решетки из [30] и CdS с параметром решетки, уменьшенным/увеличенным на x , % ($x = 2, 4, 6, 8, 10$). Видно, что экспериментальные разностные спектры демонстрируют ту же тенденцию в энергетических положениях максимумов и минимумов, что и теоретические разностные спектры, вычисленные для структуры сфалерита с уменьшенными параметрами решетки. Теоретические разностные спектры между фазой сфалерита CdS с параметром решетки

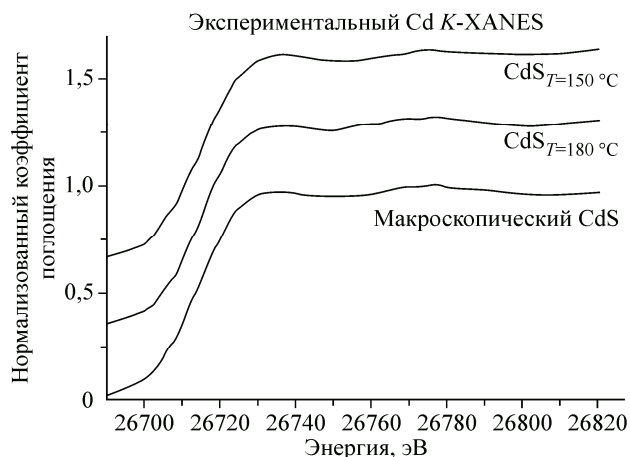
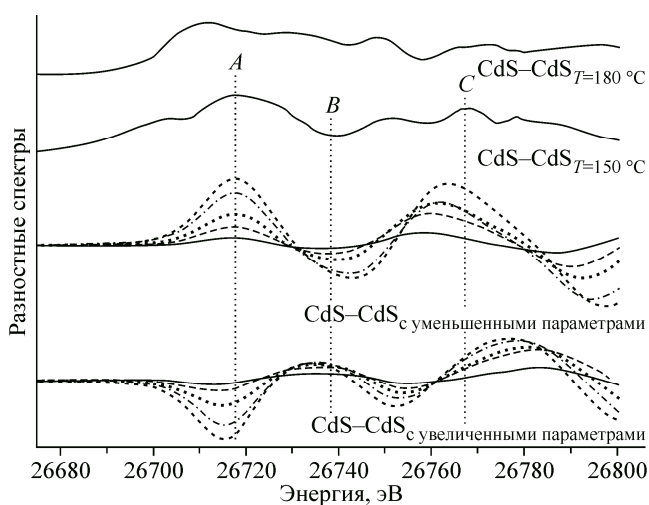


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных разностных CdK-XANES спектров между макроскопическим CdS и наноразмерными образцами $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$ и $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$ (верхние кривые) с теоретическими разностными CdK-XANES спектрами между CdS фазы сфалерита с параметром решетки из [30] и CdS с параметрами решетки, уменьшенными/увеличенными на 2 % (сплошная линия), 4 % (штриховая линия), 6 % (пунктирная линия), 8 % (штрих-пунктирная линия) и 10 % (мелко-штриховая линия).

Экспериментальные и теоретические разностные спектры выровнены относительно максимума первой производной экспериментальных спектров, чье положение соответствует краю поглощения. Экспериментальные разностные спектры поделены на 100 для удобства сопоставления



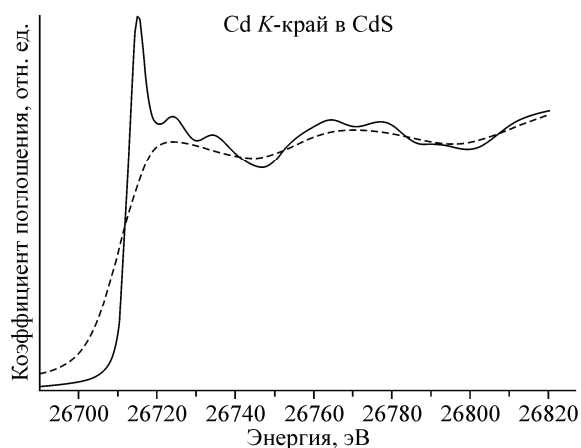


Рис. 5. Сравнение теоретического XANES спектра за CdK-краем, рассчитанного для фазы сфалерита макроскопического CdS (штриховая кривая), с теоретическим HERFD-XANES спектром за CdK-краем фазы сфалерита CdS (сплошная кривая)

из [30] и фазой сфалерита CdS с уменьшенными параметрами лучше повторяют форму экспериментального разностного спектра между макроскопическим CdS и наноразмерным образцом $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$ по сравнению с экспериментальным разностным спектром между CdS и $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$, поскольку по данным рентгеновской дифракции образец $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$ содержал примесь фазы вюрцита. Теоретические разностные спектры между CdS и CdS с увеличенными параметрами не повторяют форму экспериментальных разностных спектров (в теоретических разностных спектрах наблюдается минимум при значениях энергий, при которых наблюдается максимум, обозначенный как *A*, в экспериментальных разностных спектрах, а также в теоретических разностных спектрах можно видеть максимум в энергетической области минимума *B* экспериментальных разностных спектров). В целом, рис. 4 показывает, что в исследуемых квантовых точках $\text{CdS}_{T=150^\circ\text{C}}$ и $\text{CdS}_{T=180^\circ\text{C}}$ межатомные расстояния уменьшаются по сравнению с межатомными расстояниями в макроскопическом CdS.

Из-за больших значений уширения вследствие конечного времени жизни основной вакансии у CdK-края (7,28 эВ) и энергетического разрешения монохроматора Ge(660) в области энергий у CdK-края (12,0 эВ) спектральные особенности экспериментальных CdK-XANES спектров уширены. Для выделения точной информации о межатомных расстояниях вокруг кадмия в CdS предпочтительнее использовать новую высокоэффективную методику — спектроскопию рентгеновского поглощения в ближней к краю области в режиме флуоресцентного детектирования с высоким разрешением (HERFD XANES — High Energy Resolution Fluorescence Detection X-ray Absorption Near-Edge Structure) [31—33]. При регистрации спектров рентгеновского поглощения с помощью методики HERFD—XANES осуществляется детектирование интенсивности рентгеновской флуоресценции в узкой полосе энергий, что позволяет добиться высокого разрешения экспериментальных спектров XANES и решить проблему большого уширения особенностей спектра, связанного с конечным временем жизни фотоиндуцированной основной вакансии.

В настоящей работе нами проведены расчеты спектров XANES высокого разрешения за CdK-краем макроскопического CdS (рис. 5). Можно видеть, что спектр XANES высокого разрешения демонстрирует намного более детальную тонкую структуру. Экспериментальные HERFD—XANES спектры за CdK-краем исследуемых квантовых точек семейства CdS возможно зарегистрировать на линии ID26 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) (г. Гренобль, Франция). Анализ экспериментальных HERFD—XANES спектров CdK-края даст возможность получения более точной информации о межатомных расстояниях в квантовых точках семейства CdS.

ВЫВОДЫ

Проведен синтез полупроводниковых квантовых точек микроволновым методом с вариацией параметров синтеза и выполнена диагностика полученных материалов методом рентгеновской дифракции. Зарегистрированы спектры XANES за K-краем поглощения кадмия в синтезированных наночастицах и макроскопических образцах. Проведены теоретические расчеты спектров XANES за K-краем поглощения в синтезированных наночастицах и макроскопических образцах. На основе теоретического моделирования тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения высокого разрешения обоснована потребность получения эксперимен-

тальных спектров рентгеновского поглощения высокого разрешения для анализа тонких деталей локальной атомной структуры коллоидных квантовых точек, содержащих достаточно тяжелые химические элементы (начиная с 4*d*-переходных металлов).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meinardi F., Mc Daniel H., Carulli F. et al. // Nature nanotechnology. – 2015. – **10**. – P. 878.
2. Hu F., Li C., Zhang Y. // Nano Research. – 2015. – **8**. – P. 1637.
3. Ning Z., Gong X., Comin R. et al. // Nature. – 2015. – **523**. – P. 324.
4. Green M. Semiconductor Quantum Dots: Organometallic and Inorganic Synthesis. – RSC Nanoscience & Nanotechnology book, 2014.
5. Park J., Elmlund H., Ercius P. et al. // Science. – 2015. – **6245**. – P. 290.
6. Milano L., Agostini G., Borfecchia E. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2013. – **46**. – 423001.
7. Guda A., Soldatov M., Soldatov A. In: X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors. – Berlin, Heidelberg: Springer—Verlag, 2015. – P. 247–268.
8. Oyanagi H., Sun Z., Jiang Y. et al. // J. Synchrotron Rad. – 2011. – **18**. – P. 272.
9. Piskorska-Hommel E., Holy V., Caha O. et al. // J. Alloys and Compounds. – 2012. – **523**. – P. 155.
10. Gilbert B., Frazer B., Zhang H. et al. // Phys. Rev. B. – 2012. – **66**. – 245205.
11. Kravtsova A., Soldatov M., Suchkova S. et al. // J. Struct. Chem. – 2015. – **56**. – P. 517.
12. Kravtsova A., Lomachenko K., Suchkova S. et al. // Bull. Russ. Academy Sci. Phys. – 2015. – **79**. – P. 1413.
13. Kravtsova A.N., Suchkova S.A., Fayn M.B., Soldatov A.V. // J. Struct. Chem. – 2016. – **57**, N 3. – P. 491.
14. Wei H., Zhou J., Zhang L. // J. Nanomaterials. – 2015. – Article ID 764712. – P. 1–7.
15. Yiu Y.M., Murphy M.W., Liu L. et al. // AIP conf. – 2014. – **1590**. – P. 26.
16. Demchenko I., Chernyshova M., He X. et al. // J. Physic: Conf. Series. – 2013. – **430**. – 012030.
17. Soldatov A., Lomachenko K. In: XAS and XES. Theory and applications / Eds. C. Lamberti and J.A. van Bokhoven. – Wiley, 2015.
18. Soldatov A., Kasrai M., Bancroft G.M. // Solid State Commun. – 2000. – **115**. – P. 687.
19. Drube W., Treusch R., Sham T.K. et al. // Phys. Rev. B. – 1998. – **58**. – P. 6871.
20. Glatzel P., Juhin A. In: Local Structural Characterization. – John Wiley & Sons, 2014. – P. 89–171.
21. Vitova T., Kvashnina K., Nocton G. et al. // Phys. Rev. B. – 2010. – **82**. – 235188.
22. Della Longa S., Pin S., Cortes R. et al. // Biophys. J. – 1998. – **75**. – P. 3154.
23. Smolentsev G., Soldatov A., Lin Chen X. // J. Phys. Chem. A. – 2008. – **112**. – P. 5363.
24. <http://nanospectr.sfedu.ru/>
25. Положенцев О.Е., Брылева М.А., Кравцова А.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2015. – **79**, № 9. – С. 1322.
26. Кравцова А.Н., Гуда А.А., Солдатов А.В. и др. // Оптика и спектроскопия. – 2015. – **119**, № 6. – С. 975.
27. Родина И.С., Кравцова А.Н., Солдатов А.В. и др. // Оптика и спектроскопия. – 2013. – **115**, № 6. – С. 962.
28. Bunau O., Joly Y. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – **21**. – 345501.
29. Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A. et al. // J. Chem. Theory and Comput. – 2015. – **11**, N 9. – P. 4512.
30. Wyckoff R.W.G. Crystal structures. – New York: Interscience Publishers, 1965.
31. Safonova O.V., Tromp M., van Bockhoven J.A. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**, N 33. – P. 16162.
32. Glatzel P., Sikora M., Smolentsev G., Fernandez-Garcia M. // Catalysis Today. – 2009. – **145**. – 294.
33. Bauer M. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – **16**. – P. 13827.