

УДК 539.2:535.42:535.37:535-34

**РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК  
НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ И ОКСИДОВ ЦИНКА И МАРГАНЦА****И.А. Панкин<sup>1,2</sup>, А.Н. Кравцова<sup>1</sup>, О.Е. Положенцев<sup>1</sup>, А.П. Будник<sup>1</sup>, А.А. Цатурян<sup>3</sup>,  
А.Л. Бугаев<sup>1,2</sup>, А.Л. Тригуб<sup>4</sup>, А.В. Солдатов<sup>1</sup>**<sup>1</sup>МИЦ "Интеллектуальные материалы", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия  
E-mail: akravtsova@sfedu.ru<sup>2</sup>Туринский университет, Турин, Италия<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия<sup>4</sup>НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

Статья поступила 30 декабря 2016 г.

С доработки — 30 марта 2017 г.

Предлагается синтез квантовых точек (КТ) на основе сульфидов и оксидов цинка и марганца микроволновым методом в водно-этанольной среде. Синтезированный образец охарактеризован на основе рентгеновской дифракции (XRD), фотолюминесценции, анализа спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES) и протяженной тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (EXAFS). Анализ XRD показывает наличие в исследуемом образце гексагональной фазы ZnS типа вюрцита со средним размером нанокристаллитов порядка 4,5 нм и оксида марганца Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (фаза гаусманита) со средним размером частиц порядка 12,5 нм, однако не позволяет сделать однозначного вывода о допировании наночастиц ZnS атомами Mn. Тогда как проведенный анализ спектров XANES за K-краями цинка и марганца предполагает, что синтезированный образец КТ представляет собой твердый раствор ZnMnS (~11 %), при этом образуется значительное количество побочного продукта — оксида марганца Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> фазы гаусманита (~89 %).

DOI: 10.26902/JSC20170821

**Ключевые слова:** квантовые точки, сульфид цинка, допирование, микроволновой синтез, локальная атомная и электронная структура, синхротронное излучение, спектроскопия XANES.

**ВВЕДЕНИЕ**

Полупроводниковые нанокристаллы и КТ, обладающие уникальными оптическими и электронными свойствами, широко исследуются в течение последних двух десятилетий [1–3]. При возбуждении падающим электромагнитным излучением КТ в зависимости от их размеров можно получить практически непрерывную палитру цветов, они обладают высокой фотостабильностью и узким симметричным пиком эмиссии, преимущественно в оптическом диапазоне. КТ используются для создания различных оптоэлектронных устройств, в качестве флуоресцентных материалов, в светодиодах, электролюминесцентных устройствах, дисплеях, датчиках, инъекционных лазерах, в качестве элементов биомедицинской диагностики и во множестве других областей [4, 5].

КТ на основе сульфида цинка (ZnS), полупроводника II—VI группы, имеют две структурные полиморфные формы — кубическую (структура сфалерита) и гексагональную (структура вюрцита). В кубической форме макроскопический ZnS имеет прямую ширину запрещенной зоны  $\sim 3,72$  эВ, в то время как в гексагональной форме — прямая запрещенная зона  $\sim 3,77$  эВ [5]. Гексагональная форма ZnS имеет больше люминесцентных приложений по сравнению с кубической формой за счет более широкой запрещенной зоны. Одним из важных направлений исследований является допирование КТ атомами переходных и редкоземельных элементов, что обычно приводит к изменению не только электрических и оптических свойств, но также к появлению магнитного упорядочения [6]. При использовании ионов  $Mn^{2+}$  в качестве допирующей примеси эмиссионные примесные уровни, как правило, расположены между валентной зоной и зоной проводимости допируемого материала [7]. Экспериментально показано, что допирование марганцем нанокристаллов ZnS приводит к появлению новой линии излучения [8], которая обусловлена спин-запрещенным электронным переходом  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ . Было показано, что длина волны люминесценции, обусловленная переходами типа  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ , в II—VI полупроводниковых соединениях не зависит от размера КТ. Тем не менее длина волны люминесценции может изменяться в зависимости от способа роста КТ, типа примеси и природы присоединенных лигандов [9—12]. В работе [6] представлены результаты исследований магнитного упорядочения допированных марганцем КТ ZnS.

Эффективным методом исследования локальной атомной и электронной структуры примесей в полупроводниковых КТ является метод анализа спектров рентгеновского поглощения (XAS) [13—15]. Спектроскопия EXAFS дает информацию о координационных числах и межатомных расстояниях, тогда как спектроскопия XANES позволяет получать информацию о трехмерной локальной атомной структуре — длинах связей и углах связей вокруг поглощающего типа атомов в исследуемом материале. Недавно было показано, что спектроскопия XANES чувствительна к небольшим изменениям структурных параметров КТ группы II—VI [16—20].

В настоящей работе был проведен синтез КТ на основе сульфида цинка и марганца микроволновым методом в водно-этанольном растворе и выполнена комплексная характеристика синтезированного образца на основе XRD, фотолюминесценции, спектроскопий XANES и EXAFS.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез КТ был осуществлен по следующей методике. К раствору, содержащему 0,752 г (10 ммоль) тиомочевины в 9 мл растворителя (смесь этанол—вода в соотношении 1:1), добавили 0,853 г (3,89 ммоль)  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , растворенного в 6 мл смеси этанол—вода в соотношении 1:1, и 0,262 г (1,07 ммоль)  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , растворенного в 3 мл смеси этанол—вода в соотношении 1:1. К полученной смеси добавили 0,5 мл раствора  $NH_4OH$ . В результате образовался коричневатый раствор, который нагревали в микроволновой печи Discover SP (SEM) в течение 20 мин при температуре 150 °С (установленные давление 20,4 бар и мощность 150 Вт). Полученный осадок отделили центрифугированием при 20 000 оборотах в течение 13 мин, промыли от остатков непрореагировавших веществ два раза смесью этанол—вода в соотношении 1:1 при тех же условиях и высушили при 60 °С.

Рентгенофлуоресцентный (РФА) анализ был проведен с использованием рентгеновского микрофлуориметра M4 TORNADO (Bruker). Профиль порошковой рентгеновской дифракции был получен с помощью рентгеновского дифрактометра D2 PHASER (Bruker), используя излучение  $CuK\alpha_{1,2}$  ( $\lambda_1 = 1,54051 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1,54433 \text{ \AA}$ ) при напряжении 30 кВ и токе в рентгеновской трубке 10 мА. Измерения проводились с шагом  $0,02^\circ$ . Анализ дифрактограммы был выполнен в программе Jana2006. Спектры фотолюминесценции образцов в водном растворе получены на флуоресцентном спектрофотометре Cary Eclipse (Agilent Technologies).

Спектры XANES за K-краями марганца ( $E_{1s} = 6539$  эВ) и цинка ( $E_{1s} = 9659$  эВ) синтезированного образца КТ и образцов сравнения (кристаллических Mn, MnO,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $MnO_2$  и ZnS) были зарегистрированы на станции структурного материаловедения функциональных материалов (СТМ) Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения

НИИ "Курчатовский институт". Оптическая схема станции (система моноблочных монохроматоров и коллимационных щелей) позволяет варьировать энергию падающего излучения в диапазоне от 4,9 до 35 кэВ. Энергетическое разрешение ( $\Delta E/E$ ) станции СТМ —  $2 \cdot 10^{-4}$ .

Ввиду высокой концентрации поглощающих элементов в исследуемых образцах для измерения готовили таблетки с использованием буферного вещества BN, практически не взаимодействующего с рентгеновскими фотонами (т.е. прозрачного для рентгеновских лучей в используемом диапазоне энергий). Удельное содержание исследуемого образца в таблетке было рассчитано из соображений получения оптимального скачка поглощения. Измерения проводили в режиме на прохождение. В качестве детекторов интенсивности падающего на образец излучения и излучения, прошедшего через образец, использовали газонаполненные аргониевые камеры, оснащенные пикоамперметрами. Для лучшего соотношения сигнал/шум спектры рентгеновского поглощения усредняли по результатам 2—3 измерений в зависимости от концентрации образца.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РФА анализ выявил наличие в исследуемом синтезированном образце трех элементов — Zn, Mn и S — в соответствии с условиями синтеза. Их весовые соотношения (вес.%) составили Zn:Mn:S = 68,8:4,8:26,4. Анализ стехиометрии не исключает наличия в исследуемом образце легкого элемента, сигнал от которого не может быть зарегистрирован микрофлуориметром M4 TORNADO (Bruker), предположительно, кислорода.

На рис. 1 представлена дифрактограмма образца КТ, зарегистрированная в низкофоновой кювете. Анализ профиля рентгеновской дифракции показал наличие тройного пика, соответствующего рефлексам (100), (002) и (101) в районе угла  $2\theta = 30^\circ$ , что свидетельствует о формировании в исследуемом образце гексагональной фазы типа вюрцита ZnS (пространственная группа  $P6_3mc$ ) с параметрами решетки  $a = 3,76$  и  $c = 6,16$  Å. Ярко выраженный тройной пик (100), (002) и (101) свидетельствует о преимущественном содержании гексагональной фазы сульфида в исследуемом образце. Однако не исключается наличие кубической фазы ZnS типа сфалерита, поскольку рефлексы кубической фазы перекрываются рефлексами гексагональной фазы. Помимо интенсивных рефлексов ZnS, хорошо различимы примесные пики в районе углов  $2\theta$  18 и  $36^\circ$ . Наиболее вероятной фазой, соответствующей данным пикам, является тетрагональный оксид марганца  $Mn_3O_4$  (гаусманит). Средний диаметр кристаллитов был определен по области когерентного рассеяния (ОКР) на основе уравнения Шеррера и составил порядка 4,5 нм для гексагональной фазы ZnS. При этом средний размер кристаллитов для фазы оксида марганца составляет порядка 12,5 нм. При данной ширине пика рентгеновская дифракция не позволяет сделать однозначного вывода о допировании наночастиц ZnS атомами марганца. Ввиду формирования частиц ZnS малых размеров и существенного уширения дифракционных рефлексов на основе полученных экспериментальных данных затруднительно оценить изменения в кристаллической решетке, которые могли бы быть вызваны формированием твердого раствора  $ZnMnS$ , либо наличием примесных дефектов при малых концентрациях допирующего элемента. Таким образом, данные рентгеновской дифракции указывают на то, что значительная часть ионов марганца на этапе синтеза участвует в формировании обособленных и более крупных (по сравнению с частицами ZnS) частиц оксида марганца, имеющих дальний порядок в расположении атомов, аналогичный кристаллической структуре гаусманита.

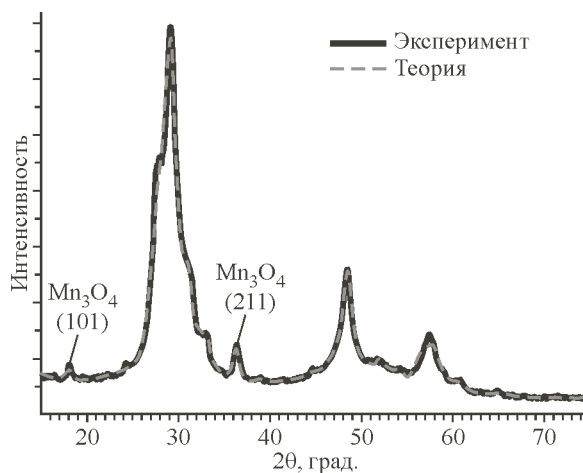


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного образца КТ

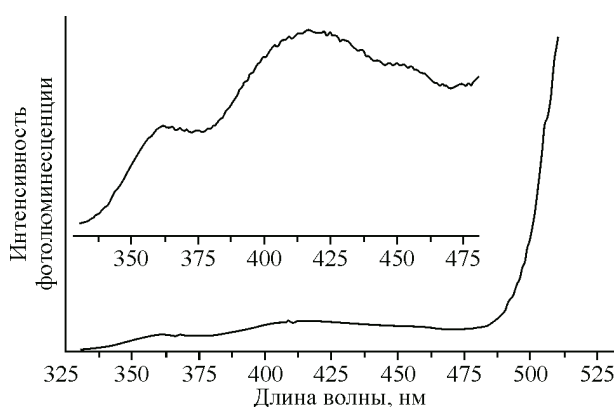


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции KT ZnMnS при длине волны возбуждающего излучения 260 нм

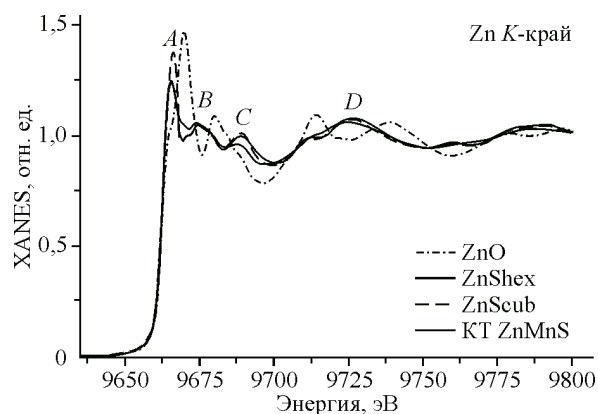


Рис. 3. XANES спектры за  $K$ -краем Zn, полученные для исследуемого синтезированного образца (толстая черная линия) в сравнении со спектрами кристаллических оксида цинка фазы вюрцита (штрих-пунктирная линия) и сульфида цинка фаз вюрцита (тонкая черная линия) и сфалерита (штриховая линия)

На рис. 2 представлен спектр фотолюминесценции исследуемого образца при длине волны возбуждающего излучения 260 нм. Профиль люминесценции демонстрирует наличие двух пиков в синей области при 360 и 416 нм (увеличено на врезке на рис. 2), относящихся к ZnS, и значительное увеличение интенсивности люминесценции при длине волны свыше 480 нм, вероятно, за счет вклада примесных уровней. Энергия излучения, соответствующая первому пику эмиссии 3,44 эВ (360 нм), может соответствовать переходу между зоной проводимости и акцепторным уровнем вакансий Zn. Энергия эмиссии, соответствующая второму пику 2,98 эВ (416 нм), может быть вызвана процессом рекомбинации электронов на донорном уровне вакансий S с дырками, находящимися в ловушках на акцепторном уровне вакансий Zn [ 21 ].

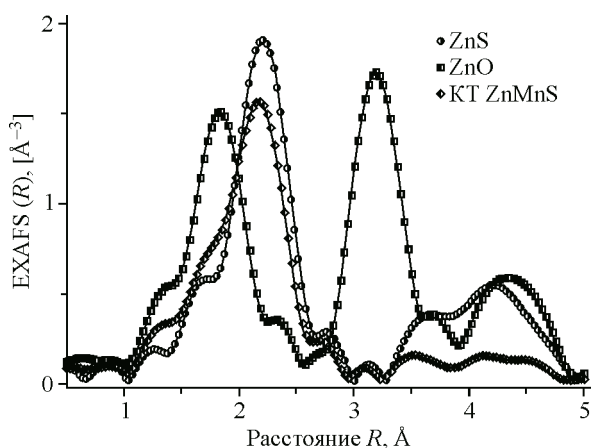
Будучи локальной, атомно-селективной методикой, спектроскопия XAS [ 13 ] является важным инструментом исследования локальной атомной структуры объектов без дальнего упорядочения в расположении атомов, таких как разбавленные магнитные полупроводники, включая соединения марганца [ 22, 23 ], комплексы [ 24, 25 ], аморфные материалы [ 26 ], катализаторы, биологические комплексы [ 27, 28 ]. XAS спектроскопия является методикой, чувствительной как к зарядовому состоянию поглощающих атомов, так и к локальной трехмерной геометрии их ближайшего окружения.

В настоящей работе проведено измерение XANES спектров за  $K$ -краями Mn и Zn для исследуемой системы, а также ряда образцов сравнения: ZnS<sub>hex</sub>, ZnO, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4haus</sub>. На рис. 3 представлены XANES спектры за  $K$ -краем цинка исследуемого образца в сравнении с гексагональными фазами оксида и сульфида цинка.

Можно видеть, что по форме и интенсивности как "белой линии" (пик A), так и остальных особенностей спектра поглощения (пики B, C, D) при энергиях выше  $K$ -края поглощения Zn ( $E_{1s} = 9659$  эВ), спектр исследованного образца воспроизводит особенности, наблюдаемые в спектре кристаллической фазы ZnS. Более "размытый" характер осцилляций в спектре поглощения исследуемого образца может быть связан как с незначительным наличием примесной фазы оксида цинка, так и, что более вероятно, с малым размером частиц исследуемого образца, что подразумевает вклад от поверхностных атомов в формирование характера зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего на образец излучения.

Можно видеть, что энергетическая локализация особенностей B, C, D для синтезированного образца оказывается незначительно сдвинутой в сторону меньших энергий. Согласно правилу Натоли [ 29 ], при сохранении симметрии в локальном окружении поглощающих атомов уменьшение энергетического расстояния между особенностями спектра соответствует увели-

Рис. 4. Фурье-трансформанты взвешенного EXAFS сигнала  $\chi(k)*k^2$ , полученные в результате обработки спектров рентгеновского поглощения за  $K$ -краем Zn синтезированного исследуемого образца, ZnS и ZnO фазы вюрцита



чению межатомных расстояний в ближайших координационных сферах поглощающего атома. Количественный анализ по смещению энергетического положения пиков  $B$ ,  $C$  и  $D$  свидетельствует об увеличении межатомных расстояний Zn—S в первой координационной сфере цинка для исследуемого образца на 2,7 %, что с учетом известного значения расстояний Zn—S = 2,342 Å для кристаллического ZnS<sub>hex</sub> составляет 0,06 Å. Наблюдаемое увеличение межатомных расстояний может быть вызвано увеличением параметров ячейки ZnS ввиду наличия в структуре вероятных дефектов замещения Mn—Zn (см. ниже по тексту). Так, ионный радиус для Mn<sup>2+</sup> составляет 0,80 Å, в то время как для ионов Zn<sup>2+</sup> соответствующее значение ионного радиуса 0,74 Å [30].

Переходя к анализу радиального распределения атомов в ближайших координационных сферах Zn, приведем известные значения для кристаллических фаз сульфида и оксида цинка. Для гексагональной фазы ZnO [31] атомы цинка координированы 4 атомами кислорода и 12 атомами цинка на расстояниях 1,950—1,969 Å и 3,195—3,220 Å для первой координационной сферы Zn—O и Zn—Zn соответственно. В то время как для гексагональной фазы ZnS [31] наблюдаются большие расстояния в ближайшей координации атомов цинка: 2,342—2,346 Å и 3,822—3,830 Å для Zn—S и Zn—Zn соответственно.

На рис. 4 представлены Фурье-трансформанты взвешенной функции  $\chi(k)*k^2$ , полученной в результате анализа протяженной области спектров, для исследуемого образца и Zn-содержащих образцов сравнения. Для прямого Фурье преобразования использовали интервал от 2,9 до 12 Å<sup>-1</sup> в  $K$ -пространстве. Подгонку экспериментальных спектров проводили в  $R$ -пространстве в диапазоне от 1,1 до 2,7 Å с использованием фаз и амплитуд, рассчитанных в программном коде FEFF9 [32, 33].

Полученные результаты находятся в согласии с анализом XANES спектров и однозначно указывают на то, что в исследуемом образце подавляющее большинство атомов цинка координировано атомами серы, при этом локальная атомная структура соответствует структуре кристаллического гексагонального сульфида. Ожидается незначительное уменьшение координационного числа для первой координационной сферы исследуемого образца, что может быть обусловлено вкладом поверхностных атомов или незначительной аморфизацией поверхностного слоя частиц ZnS.

Для уточнения параметров локального окружения атомов цинка была проведена односферная подгонка Фурье-трансформант, полученных на основе данных спектроскопии EXAFS. Значение амплитудного фактора  $S_0^2$  было положено равным 0,88, как было предварительно определено для образца массивного сульфида цинка со структурой вюрцита. В результате подгонки было получено межатомное расстояние между ближайшими атомами цинка и серы  $R_{Zn-S} = 2,34 \pm 0,01$  Å, что согласуется с кристаллографическими данными. Среднее координационное число атомов цинка  $N_{Zn-S} = 3,3 \pm 0,2$ . Более низкое значение координационного числа по сравнению с  $N = 4$  для массивных образцов может быть обусловлено малым размером частиц и соответствующим вкладом от поверхностных атомов.

На рис. 5 показано, что использование только одного вклада Zn—S не позволяет добиться согласия между теоретическими и экспериментальными данными в области  $R$  от 1,4 до 1,6 Å (без фазовой коррекции). Корректное описание данной области может быть достигнуто путем

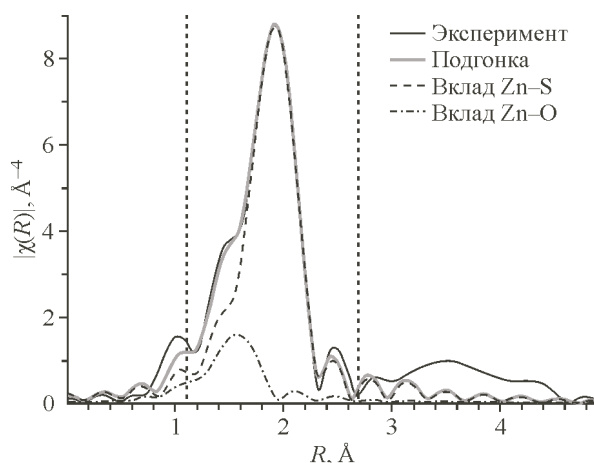


Рис. 5. Экспериментальная Фурье-трансформанта без фазовой коррекции синтезированных КТ (черная линия) и результат подгонки (серая линия) с использованием вкладов Zn—S (штриховая линия) и Zn—O (штрих-пунктирная линия). Вертикальными пунктирными линиями обозначена область подгонки

для атомов цинка в структуре определено как  $N_{\text{Zn-O}} = 0,83 \pm 0,2$ . Отсутствие примесных фаз оксида цинка по данным рентгеновской дифракции, а также низкое координационное число  $N_{\text{Zn-O}}$  (менее 1) по сравнению с  $N = 4$  в массивном ZnO со структурой вюрцита, указывает на то, что наиболее вероятной моделью синтезированных КТ является гексагональная конфигурация ZnS с оксидированной поверхностью.

В работе [34] на примере макроскопических полупроводниковых структур на основе ZnS, допированных атомами переходных металлов, показано, что анализ наличия атомов допирующего элемента во второй координационной сфере Zn—S—Mn и Zn—S—Co оказывается затрудненным ввиду высокой рассеивающей способности рентгеновского излучения атомами серы. Учитывая меньшую степень кристалличности исследуемого образца, анализ Фурье-трансформанты в области выше  $3 \text{ \AA}$  в  $R$ -представлении не позволяет сделать однозначного вывода о формировании твердого раствора в частицах исследуемого образца.

На рис. 6 представлены XANES спектры за  $K$ -краем Mn для исследуемого образца и серии образцов сравнения.

Ввиду поливалентности марганца XANES спектры за  $K$ -краем Mn являются действенным инструментом определения зарядового состояния поглощающего элемента в образце. Для оценки зарядового состояния атомов марганца в исследуемом образце была построена калибровочная кривая (см. рис. 6, б) для следующих образцов MnO ( $\text{Mn}^{2+}$ ),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) и  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ). Для определения энергии края поглощения были использованы два подхода — по первой производной и по полувысоте основного максимума поглощения в реперных образцах. При

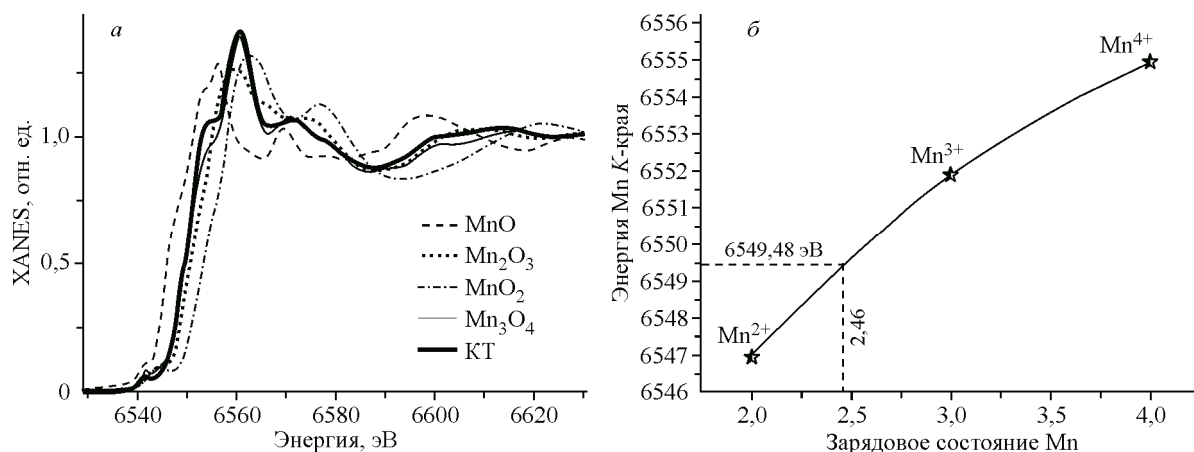


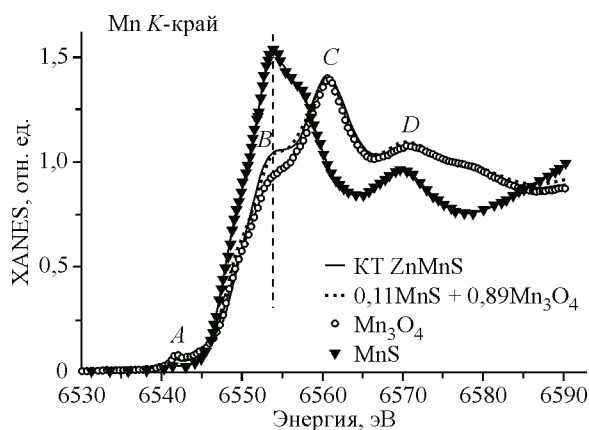
Рис. 6. XANES спектры за  $K$ -краем Mn исследуемого синтезированного образца КТ и образцов сравнения — MnO,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  (а), калибровочная кривая для определения степени окисления по положению края поглощения в исследуемом образце (б)

Рис. 7. Результаты подгонки весовых коэффициентов для XANES спектра за  $K$ -краем Mn исследуемого образца с учетом суперпозиции  $x \cdot \text{MnS} + (1-x) \cdot \text{Mn}_3\text{O}_4$

этом второй способ обеспечивает более линейный характер калибровочной кривой. Значение края поглощения  $E_{\text{edge}}$  для исследуемого образца, равное 6549,48 эВ, соответствует зарядовому состоянию ионов марганца 2,46+. Тогда как в структуре гаусманита атомы марганца, расположенные в различных неэквивалентных позициях, имеют степени окисления  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ . При этом с учетом заселенности различных неэквивалентных позиций усредненное зарядовое состояние атомов Mn оказывается равным 2,66+.

Ввиду полученного зарядового состояния (2,46+), а также наличия характерного плеча (локализованного на энергии 6553,8 эВ) в XANES спектре за  $K$ -краем Mn в совокупности с описанием проведенного синтеза можно предположить, что незначительное количество атомов марганца в образце может быть координировано серой (т.е. участвует в формировании допированных атомами Mn частиц ZnS), при этом локальная атомная структура оказывается аналогичной структуре сульфида марганца (наиболее распространенное зарядовое состояние 2+) в модификации, описанной в работе [35].

С целью оценки вероятного количества примесной фазы сульфида цинка был проведен количественный анализ XANES спектров с учетом экспериментальной кривой для MnS, полученной в работе [35]. Фитинг весовых коэффициентов экспериментальной XANES кривой был осуществлен для суперпозиции  $x \cdot \text{MnS} + (1-x) \cdot \text{Mn}_3\text{O}_4$  в интервале энергий от  $-25$  до  $+35$  эВ относительно положения края поглощения с использованием программного комплекса Athena [36]. По результатам подгонки можно показать, что наилучшее согласие с экспериментальной кривой исследуемого образца в указанном интервале энергий получено для 11 % содержания примесной фазы сульфида марганца. Значение  $R$ -фактора, соответствующее суперпозиции с данными весовыми коэффициентами, составляет 0,000959. Учитывая выше приведенные рассуждения, можно оценить, что зарядовое состояние при данном количестве примеси составляет порядка 2,57+, что на 0,11 превышает значение, определенное для исследуемого образца экспериментально (рис. 7).



### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты XANES и EXAFS анализа не исключают формирование твердого раствора ZnMnS на основе частиц, полученных в результате микроволнового синтеза. Количественный анализ MnK-XANES спектров указывает на то, что большинство атомов марганца координированы атомами кислорода и имеют упорядочение, аналогичное структуре типа гаусманита ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). Однако ~11 % атомов Mn могут быть координированы атомами серы, что является вероятным подтверждением дефектов замещений Mn—Zn в структуре КТ, преимущественно представленными частицами ZnS. Количественный анализ изменения параметров решетки в результате замещений Mn—Zn методами рентгеновской дифракции затруднен ввиду малого размера частиц и, как результат, существенного уширения дифракционных максимумов. Таким образом, на основе анализа MnK-XANES спектров можно сделать заключение, что в исследуемом синтезированном образце КТ формируется твердый раствор ZnMnS (~11 %), при этом образуется значительное количество побочного продукта — оксида марганца  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  фазы гаусманита (89 %).

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

Авторы выражают благодарность Т.А. Ластовиной за помощь в постановке синтеза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trindade T., O'Brien P., Pickett N.L.* // *Chem. Mater.* – 2001. – **13**. – P. 3843.
2. *Coe-Sullivan S.* // *Nature Photon.* – 2009. – **3**. – P. 315.
3. *Kuchibhatla S., Karakoti A.S., Bera D., Seal S.* // *Prog. Mater. Sci.* – 2007. – **52**. – P. 699.
4. *Wang Y., Chen L.* // *Nanomedicine: NBM.* – 2011. – **7**. – P. 385.
5. *Fang X., Zhai T., Gautam U.K. et al.* // *Prog. Mater. Sci.* – 2011. – **56**. – P. 175.
6. *de Almeida V.M., Mesquita A., de Zevallos A.O. et al.* // *J. Alloys Compd.* – 2016. – **655**. – P. 406.
7. *Srivastava B.B., Jana S., Karan N.S.* // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – **1**, N 9. – P. 1454.
8. *Malik M.A., O'Brien P., Revaprasadu N.* // *J. Mater. Chem.* – 2001. – **11**. – P. 2382.
9. *He Y., Wang H.-F., Yan X.-P.* // *Anal. Chem.* – 2008. – **80**. – P. 3832.
10. *Horoz S., Dai Q., Maloney F.S. et al.* // *Phys. Rev. Appl.* – 2015. – **3**. – P. 024011.
11. *Wang Y., Wu B., Yang C. et al.* // *Small.* – 2016. – **12**, N 4. – P. 534.
12. *Cao J., Yang J., Zhang Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* – 2009. – **486**. – P. 890.
13. *Bunker G.* Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. – UK, Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
14. *Cao J., Yang J., Zhang Y. et al.* // *Opt. Mater.* – 2010. – **32**. – P. 643.
15. *Ozkendir O.M., Yildirimcan S., Ocaoglu K., Yuzer A.* // *Prog. Nat. Sci.: Mat. Int.* – 2016. – **26**. – P. 347.
16. *Кравцова А.Н., Ломаченко К.А., Сучкова С.А. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2015. – **79**, № 11. – С. 1612.
17. *Кравцова А.Н., Солдатов М.А., Сучкова С.А. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2015. – **56**, № 3. – С. 549.
18. *Кравцова А.Н., Будник А.П., Панкин И.А. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2017. – **58**, № 1. – С. 50.
19. *Кравцова А.Н., Панкин И.А., Будник А.П. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2016. – **57**, № 5. – С. 975.
20. *Кравцова А.Н., Панкин И.А., Солдатов М.А. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2016. – **57**, № 7. – С. 1501.
21. *Li Y., Ding Y., Zhang Y., Qian Y.* // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1999. – **60**. – P. 13.
22. *Guda A.A., Rovezzi M., Kaidashev M. et al.* // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2013. – **28**. – P. 1629.
23. *Liu Q., Yan W., Wei H. et al.* // *Phys. Rev. B.* – 2008. – **77**. – P. 245211.
24. *Lockard J.V., Kabehie S., Zink J.I. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – **114**, N 45. – P. 14521.
25. *Alperovich I., Smolentsev G., Moonshiram D. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – **133**, N 39. – P. 15786.
26. *Гуда А.А., Панкин И.А., Бугаев А.Л. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2015. – **79**, № 1. – С. 154.
27. *Положенцев О.Е., Кубрин С.П., Бутова В.В. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2016. – **57**, № 7. – С. 1539.
28. *Kremennaya M.A., Soldatov M.A., Stretsov V.A. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2016. – **712**, N 1. – 012138.
29. *Bianconi A.* XANES spectroscopy. In: *X-ray Absorption: Principles, Applications and Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* / Eds. R. Prins and D.C. Koningsberger. – New York: Wiley, 1988.
30. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979.
31. *Kisi E.H., Elcombe M.M.* // *Acta Crystallogr. C.* – 1989. – **45**. – P. 1867.
32. *Rehr J.J., Kas J.J., Vila F.D. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – **12**. – P. 5503.
33. *Rehr J.J., Kas J.J., Prange M.P. et al.* // *C. R. Physique.* – 2009. – **10**, N 6. – P. 548.
34. *Lawniczak-Jablonska K., Iwanowski R.J., Golacki Z. et al.* // *Phys. Rev. B.* – 1996. – **53**. – P. 1119.
35. <http://www.ung.si/~arcon/xas/exafs/exafs3-2.htm>
36. *Newville M.* // *J. Synchrotron Rad.* – 2001. – **8**. – P. 322.