

УДК 539.2

**ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК
НА ОСНОВЕ ZnS, ДОПИРОВАННЫХ Mn И Co****А.Н. Кравцова, А.П. Будник, И.А. Панкин, Т.А. Ластовина, А.Л. Бугаев, Л.Д. Попов,
М.А. Солдатов, В.В. Бутова, А.В. Солдатов**

Международный исследовательский центр "Интеллектуальные материалы", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: akravtsova@sfedu.ru

Статья поступила 31 декабря 2015 г.

Синтезированы твердые растворы сульфида цинка с марганцем и кобальтом. На основе анализа профилей рентгеновской дифракции сделано заключение о формировании квантовых точек (КТ) гексагональной структуры типа вюрцита; средний размер кристаллитов составляет 8 и 22 нм для образцов с марганцем и кобальтом соответственно. Результаты ИК и оптической спектроскопии согласуются с данными рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Рассмотрен вопрос агрегирования частиц в растворах изопропанола и ДМФА. Выполнено моделирование структуры КТ на основе частиц ZnS, допированных атомами переходных металлов Mn и Co. Показана возможность использования спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES) для верификации параметров атомной структуры вокруг позиций допирующихся атомов переходных металлов в квантовых точках семейства ZnS. Вычислены парциальные плотности электронных состояний ZnS:Mn и ZnS:Co.

DOI: 10.15372/JSC20170107

Ключевые слова: квантовые точки, сульфид цинка, твердый раствор, атомная и электронная структура, компьютерное моделирование, XANES спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Квантовыми точками (КТ) считаются наноразмерные полупроводниковые кристаллы, обычно состоящие из элементов II—VI, III—V или IV—VI групп [1]. Значительные исследовательские усилия направлены на определение зависимости между размером, формой и электронными свойствами КТ [2, 3] с целью возможного влияния на их оптические характеристики. Бурное развитие нанотехнологий позволяет сравнительно быстро получать эффективные КТ, заметно опережая разработку соответствующих теоретических моделей. К тому же зачастую одни исследовательские группы выполняют экспериментальные исследования, а иные — теоретические. В данной работе представлен опыт параллельных теоретико-экспериментальных изысканий по КТ на основе ZnS.

Сульфид цинка является важным материалом для полупроводниковой электроники, однако наноструктуры на его основе остаются менее исследованными в сравнении, например, с оксидом цинка [4]. Допирование марганцем и изовалентными примесями химическими методами, ионной имплантацией или термическим испарением позволяет получить эффективный светоизлучающий материал [5] или разбавленный магнитный полупроводник (РМП), сочетающий

уникальные магнитные и оптические свойства [6]. Эти свойства, безусловно, связаны с особенностями структуры КТ с примесными атомами, исследование которой теоретическими методами остается актуальной задачей.

Следует отметить, что теоретические методы, основанные на теории функционала плотности (DFT — Density Functional Theory), содержат ряд приближений, в том числе обусловленных выбором обменно-корреляционного потенциала, и для верификации параметров структуры желательны привлечение экспериментальных методов. В случае наноразмерных объектов подходящим современным методом, позволяющим получать полную трехмерную информацию (длины и углы связей) вокруг поглощающего типа атомов, является спектроскопия рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES — X-ray Absorption Near-Edge Structure) [7]. Метод выделения структурной информации из спектров XANES не прямой; в рамках анализа осуществляются расчеты спектров XANES, делается выбор наиболее вероятной структурной модели. Недавно в работах [8—10] была показана чувствительность спектроскопии XANES к малым изменениям параметров структуры КТ семейств CdS и CdTe. Ожидается, что структурные изменения в решетке ZnS из-за введения примесных атомов Mn или Co также отразятся на соответствующих XANES спектрах.

Ранее значительное число работ было посвящено исследованию коллоидных частиц ZnS [11], при этом основное внимание уделялось фотокаталитическим и фотохимическим аспектам с целью применения КТ в преобразователях солнечной энергии. Промышленное использование ZnS, допированного Mn^{2+} (ZnS:Mn), в тонкопленочных электролюминесцентных устройствах стимулировало исследовательский интерес к фотофизическим свойствам этой системы. В частности, Сулал и др. [12] рассмотрели оптические свойства системы ZnS:Mn, где марганец (взятый до 5 % к Zn^{2+}) располагался в первом случае на поверхности частицы ZnS, а во втором — внутри частицы, замещая цинк. Карар и др. [13] обратили внимание, что формирование ZnO на поверхности частицы ZnS может усиливать фотолюминесценцию благодаря сокращению числа безызлучательных центров рекомбинации.

С расширением спектра применений КТ в электронике и биомедицине все в большем числе экспериментальных работ авторы стараются гарантировать дисперсность образцов модификацией поверхности частиц за счет использования тиолов или поверхностно-активных веществ (ПАВ) в процессе синтеза [14]. Популярный метод получения КТ CdS с помощью обратных мицелл, основанный на действии ПАВ, использовался Као и др. для получения частиц ZnS:Mn, покрытых оболочкой ZnS [15]. Он подтвердил, что как оболочка ZnS, так и УФ свет позволяют улучшить люминесценцию КТ ZnS:Mn благодаря пассивации поверхности частиц.

В представляемой работе осуществлен синтез КТ ZnMnS и ZnCoS и проведена комплексная характеристика полученных образцов. Выполнена оптимизация локальной атомной структуры в случае введения в структуру ZnS атомов Mn или Co, имеющих нескомпенсированный магнитный момент. Для структурных моделей частиц ZnMnS и ZnCoS проведен расчет спектров XANES на основе полнопотенциального метода конечных разностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез КТ ZnMnS и ZnCoS проводили по модифицированной методике из работы [16], используя мольное соотношение $Zn:Mn:S = Zn:Co:S = 1,5:1,0:2,5$. К водному раствору, содержащему 0,033 моля сульфида натрия, при перемешивании добавляли водный раствор ацетата марганца (0,013 моль) или ацетата кобальта (0,013 моль), содержащий 0,05 мл тиогликолевой кислоты. Полученную смесь перемешивали 20 мин при температуре 80 °С, а затем к ней добавляли водный раствор ацетата цинка (0,0198 моль), содержащий 0,055 мл тиогликолевой кислоты. Далее смесь перемешивали 8 ч при той же температуре. После этого смесь отфильтровывали, промывали дважды дистиллированной водой и высушивали. Реактивы имели аналитическую степень чистоты и не подвергались дополнительной очистке.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) образцов проведен на спектрометре M4 Tornado Micro-XRF (Bruker); образцы в форме спрессованного порошка измерялись на кремниевых

подложках. Электронно-микроскопические исследования проведены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Tecnai G2 Spirit BioTWIN с ускоряющим напряжением 120 кВ. Порошковые дифрактограммы для рентгенофазового анализа были сняты с шагом $0,02^\circ$ на системе рентгеновской дифракции ARL X'TRA (Thermo Scientific), используя излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$) при 40 кВ и 30 мА. Измерение размеров частиц в растворах проводили с помощью фотон-корреляционной спектроскопии методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе размера частиц NanoFLEX (Microtrac) с полупроводниковым лазером (длина волны 780 нм, мощность 3 мВт). Исследовали гетеродинное обратное отражение в телесном угле 180° , анализируя доплеровские сдвиги в разностном спектре рассеянного и исходного лазерного излучения, температуру в кювете контролировали высокоточным элементом Пельтье. Инфракрасные (ИК) спектры были измерены на Фурье-спектрометре ФСМ-1202 (Инфраспек) с разрешением 2 см^{-1} и усреднены по 32 проходам. Образцы были смешаны с KBr в весовом отношении 1:300 и спрессованы в таблетки толщиной 1 мм. Спектры оптического поглощения были сняты в геометрии диффузного отражения на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu) с шагом 2 нм.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В качестве начальной структуры частицы ZnS рассмотрен сферический фрагмент фазы вюрцита кристаллического ZnS [17], состоящий из 68 атомов. Проведена оптимизация структуры частицы ZnS на основе DFT с использованием периодических граничных условий в рамках приближения псевдопотенциалов. Данный подход реализован в программном коде VASP5.3 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [18]. Для построения структур частиц ZnS с внедренными атомами Mn и Co использовали оптимизированную модель частицы ZnS, в которой центральный атом Zn был замещен атомом Mn или Co соответственно. Построенные таким образом структурные модели частиц ZnS:Mn и ZnS:Co также были оптимизированы с помощью кода VASP5.3. Все расчеты проводились с использованием псевдопотенциалов типа PAW-PBE (Projector Augmented-Wave Perdew—Burke—Ernzerhof) [19, 20]. Самосогласованные (SCF — self-consistent field) циклы электронной плотности рассчитывались с помощью блочной схемы Дэвидсона. Энергетический критерий сходимости циклов ионной релаксации составлял $1,5 \times 10^{-4}$ эВ. Базисный набор плоских волн был ограничен энергией 400 эВ.

Код VASP5.3 предназначен для моделирования атомной и электронной структуры периодических систем в рамках основного состояния электронной системы. Тогда как учет остовной вакансии, созданной электронным переходом, необходим для корректного описания спектров рентгеновского поглощения за K -краями металлов [21]. Поэтому, чтобы учесть остовную вакансию, расчеты спектров XANES за K -краем марганца и K -краем кобальта частиц ZnS:Mn и ZnS:Co были выполнены на основе полнопотенциального метода конечных разностей, реализованного в программе FDMNES [22]. Нами использовалась недавно обновленная версия кода FDMNES [23], позволяющая существенно сократить вычислительную емкость расчетов спектров поглощения в полном потенциале путем использования Sparse Solvers в процессе диагонализации матрицы конечных разностей. XANES спектры вычислялись с использованием модели обменно-корреляционного потенциала типа Хедина—Ландквиста.

Поскольку расчеты в программном коде FDMNES являются несамосогласованными, расчеты полных и парциальных плотностей электронных состояний (DOS — Density of States) вблизи дна зоны проводимости и вершины валентной зоны кластеров ZnS, допированных Mn и Co, проводились на основе метода полного многократного рассеяния в прямом пространстве, реализованного в программе FEFF8.4 [24]. DOS были вычислены в основном состоянии электронной системы для оптимизированных структур кластеров, состоящих из 68 атомов. С целью сопоставления также рассчитаны DOS для фазы вюрцита кристаллического ZnS [17].

Моделирование структуры КТ и расчеты спектров XANES осуществлялись с использованием суперкомпьютера "Блохин" МИЦ "Интеллектуальные материалы", вычисления DOS осуществлялось с использованием кластера IBMX Южного федерального университета.

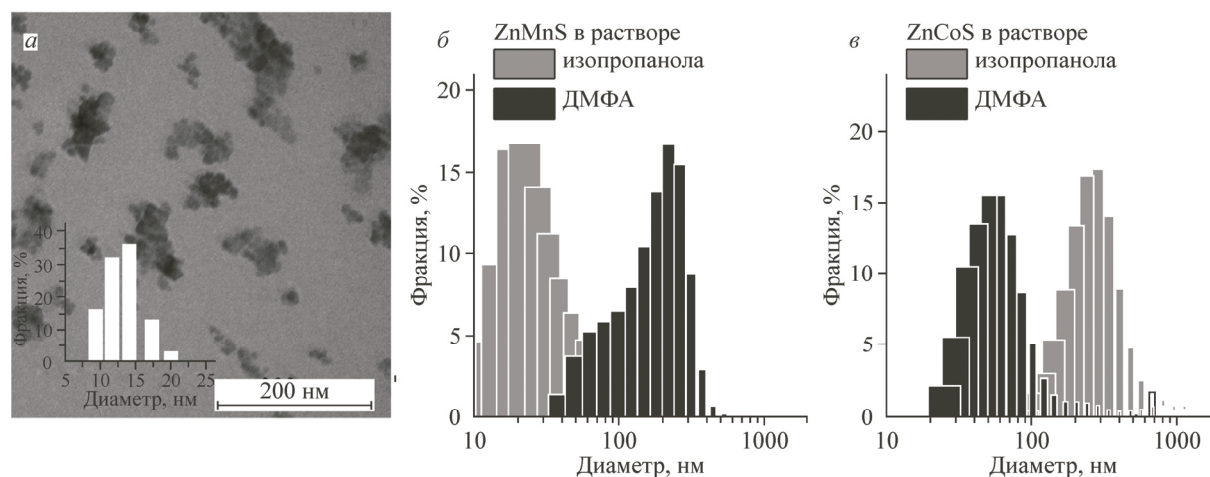


Рис. 1. ПЭМ изображение образца ZnMnS с распределением частиц по размерам (а), гидродинамический радиус частиц по данным ДРС в растворах изопропанола (серым) и ДМФА (черным) для образцов ZnMnS (б) и ZnCoS (в)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Контроль состава синтезированных образцов был проведен с помощью РФА. Для образца ZnMnS он выявил весовые соотношения Zn:Mn:S = 41,7:31,1:27,2 (мас.%), что соответствует мольному отношению 1,0:1,0:1,5. В случае ZnCoS весовые и мольные отношения составили Zn:Co:S = 46,1:34,4:19,2 (с 0,4 % Si в остатке) и 1,3:1,0:1,6 соответственно. Сравнивая с мольным соотношением компонентов в случае полного протекания реакции (1,5:1,0:2,5), можно отметить снижение содержания цинка и серы по отношению к допирующему компоненту в обоих случаях конечного продукта.

Согласно изображению ПЭМ (рис. 1, а), полученный образец ZnMnS состоит из частично агрегированных изометрических частиц. Изучение дисперсионного состава позволило построить распределение КТ по размерам в диапазоне от 9,3 до 20,1 нм (см. рис. 1, б). Гистограмма позволяет рассчитать средневзвешенный размер частицы как 13,2 нм.

Размер частиц в растворе был оценен по данным ДРС (см. рис. 1, в). Для получения коллоидных растворов использовали ультразвуковой гомогенизатор. Для раствора КТ ZnMnS в изопропаноле гистограмма распределения размеров частиц демонстрирует максимум количества частиц с гидродинамическим диаметром ~20 нм. С учетом данных ПЭМ, это соответствует ситуации, когда большинство составляют одиночные частицы и мелкие агрегаты. При использовании апротонного полярного растворителя как ДМФА наблюдается более высокая степень агрегации, с положением максимума ~200 нм. В случае КТ ZnCoS наблюдается противоположная картина: в изопропаноле максимум расположен ~240 нм, а в ДМФА — на ~50 нм. Это может указывать на различие в химических свойствах поверхности частиц двух образцов, что приводит к наблюдаемым отличиям в сольватации КТ.

Данные рентгеновской дифракции показывают (рис. 2), что полученные образцы содержат гексагональную фазу (пространственная группа $P6_3mc$) типа вюрцита (указана индексами Миллера на рис. 2, а), а также орторомбическую примесную фазу. Известно, что гексагональная сингония типична для многих сульфидов и, в частности, для чистых MnS, ZnS и CoS. Однако параметры элементарной ячейки наших образцов отличаются от справочных данных (см. таблицу): для полученного ZnMnS величины параметров a и c больше, чем у ZnS, но меньше, чем у MnS; параметры ZnCoS ниже значений для ZnS. Это позволяет предположить, что синтезированные материалы являются твердыми растворами. В таком случае рассчитанные значения параметров элементарной ячейки согласуются с увеличением ионных радиусов в ряду Co^{2+} , Zn^{2+} и Mn^{2+} (0,77—0,87 Å) [25]. Кроме того, на дифрактограммах не наблюдается удвое-

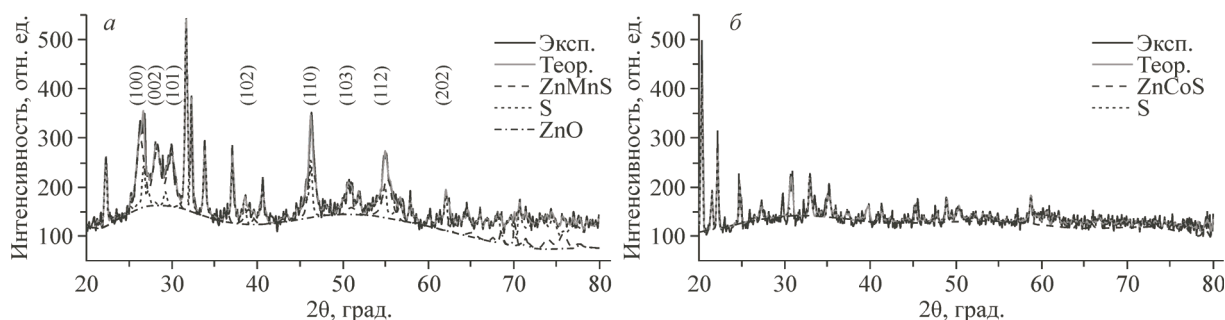


Рис. 2. Экспериментальный дифракционный профиль образца ZnMnS, теоретический профиль, полученный конволюцией профилей твердого раствора ZnMnS, серы и ZnO. Индексы Миллера приведены для фазы типа вюрцита образца ZnMnS (а); соответствующие профили для образца ZnCoS (б)

Параметры решетки элементарной ячейки синтезированных в работе образцов ZnMnS и ZnCoS по данным порошковой рентгеновской дифракции, а также соединений ZnS, MnS, CoS из литературных данных и базы PDF-2

Соединение	a , Å	c , Å	Ссылка	Соединение	a , Å	c , Å	Ссылка
ZnMnS	3,92	6,35	—	ZnS	3,820	6,260	[17]
ZnCoS	3,78	6,29	—	MnS	3,979	6,447	[26]
				CoS	3,377	5,150	[27]

ния отражений на характерных углах, которое могло бы иметь место в случае механической смеси простых сульфидов одной фазы.

Для выявления природы примесной фазы был проведен полнопрофильный анализ дифрактограмм по методу Ритвельда в программном коде Jana2006. В качестве переменных были использованы параметры решетки вероятных фаз и их относительные концентрации, поправка на смещение нулевого значения, 10-параметрический полином Лежандра для описания фона и функция псевдо-Войта для описания профильных особенностей. Исходя из особенностей синтеза, было допущено наличие в конечном продукте серных и цинксодержащих примесей, не удаленных промывкой. В результате проведенного анализа конволюцией профилей твердого раствора ZnMnS, серы и оксида цинка была получена теоретическая дифрактограмма (см. рис. 2, а), профиль которой хорошо совпадает с экспериментальным. Средний размер кристаллитов, определенный по уширению дифракционных максимумов, составил 8,3 нм. Для образца ZnCoS (см. рис. 2, б) результаты анализа указывают на наличие лишь примесной серы, а размер кристаллитов твердого раствора ZnCoS равен как 22 нм.

Дополнительную информацию о молекулярных остатках в образцах после синтеза дают ИК спектры (рис. 3, а). Широкие интенсивные полосы поглощения в области валентных колебаний функциональных групп с максимумом $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям гидроксильных групп; они частично скрывают информативные полосы валентных колебаний углеводов, расположенные в области $3000\text{—}2800 \text{ см}^{-1}$. Однако на участке молекулярных "отпечатков пальцев" ниже 2000 см^{-1} спектральная картина обладает достаточной ясностью для анализа. Профиль ИК спектра образца ZnMnS (см. серым на рис. 3, а) имеет заметное сходство со спектром хемосорбированной на КТ тиогликолевой кислоты [28]. Речь идет о характерной форме полосы поглощения в интервале $3000\text{—}2000 \text{ см}^{-1}$ и доминирующих полосах на 1580 и 1406 см^{-1} , относящихся к асимметричным и симметричным колебаниям карбоксилатов. На меньших частотах схожесть нарушается, и потому эти же полосы с учетом пиков при 1305 , 870 , 650 и 483 см^{-1} могут свидетельствовать о присутствии ацетат-ионов, вероятнее всего, соли цинка. Полоса при 1135 см^{-1} характерна для сульфат-ионов (например, Na_2SO_4). К сульфидам относятся полосы на 1620 , 1110 и 630 см^{-1} [29], которые регистрируются в рассматриваемом спектре,

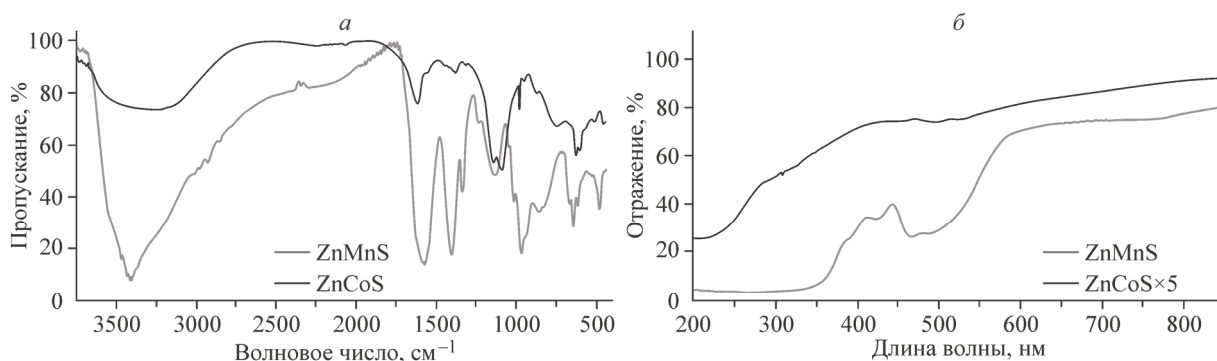


Рис. 3. ИК спектры (а) и оптические спектры (б) образцов ZnMnS (серым) и ZnCoS (черным)

однако частично скрыты соседними полосами поглощения. ИК спектр ZnCoS не содержит явных свидетельств наличия ни тиогликолевой кислоты, ни ацетатов, но более выраженное присутствие сульфатов (например, ZnSO_4) наряду с сульфидами металлов.

Экспериментальную характеристику полученных КТ завершает исследование их оптических свойств. Спектры поглощения, снятые в геометрии отражения (см. рис. 3, б), демонстрируют общий для полупроводниковых материалов профиль увеличения поглощения с уменьшением длины волны. Граница фундаментального поглощения расположена около 340 нм, что характерно для ZnS. На 470 нм наблюдается ярко выраженный пик поглощения, обычно присущий соединениям MnS.

Анализируя экспериментальные данные, можно отметить, что данные ПЭМ и ДРС согласуются с оценкой среднего размера кристаллитов по рентгенофазовому анализу. Двойная разница в размерах кристаллитов образцов указывает на различие в протекании формирования частиц при одинаковом температурно-временном режиме. Потери цинка и серы вследствие конкурирующих процессов во время синтеза, выявленные РФА, усугубляются формированием элементарной серы, а также оксидов из непрореагировавших прекурсоров, выявленных ИК спектроскопией и учтенных при анализе дифрактограмм. Оптическая спектроскопия не исключает наличия некоторого количества монометаллических частиц сульфидов. Как в твердом виде, так и в растворе частицам характерна некоторая степень агрегации, которая может быть снижена подбором растворителя и длительным диспергированием раствора ультразвуком.

На основе DFT выполнена оптимизация структуры частиц ZnS:Mn и ZnS:Co радиусом 7 \AA , включающих в себя 68 атомов. Рассмотрение частиц радиусом 7 \AA является первым шагом на пути к исследованию структуры реальных систем. Проведены расчеты спектров XANES за K -краем легирующего металла для частиц ZnS:Mn (рис. 4, а) и ZnS:Co (см. рис. 4, б). Спектры вычислены для кластеров, представляющих собой фрагменты кристаллического ZnS [17], в которых центральный атом Zn заменен атомами Mn или Co (сплошные линии), для оптимизированного кластера ZnS с последующим замещением центрального атома Mn или Co (пунктирные линии), для оптимизированных структур частиц ZnS:Mn , ZnS:Co с предоптимизацией структуры ZnS (штрих-пунктирные линии). Видно, что спектры XANES чувствительны к небольшим изменениям в локальном окружении допирующих атомов. Это указывает на возможность применения спектроскопии XANES для верификации параметров структуры твердых растворов переходных металлов с ZnS. Вопрос о формировании твердых растворов в исследуемых синтезированных системах ZnMnS и ZnCoS в дальнейшем может быть решен путем анализа экспериментальных XANES спектров.

С целью изучения электронного строения КТ ZnS, допированных атомами переходных металлов, были выполнены расчеты полных и парциальных плотностей электронных состояний вблизи вершины валентной зоны и дна зоны проводимости кластеров ZnS:Mn и ZnS:Co . Полученные DOS для оптимизированной частицы ZnS:Co представлены на рис. 5. С целью сопоставления на рис. 5 также приведена полная DOS фазы вюрцита кристаллического ZnS. Видно,

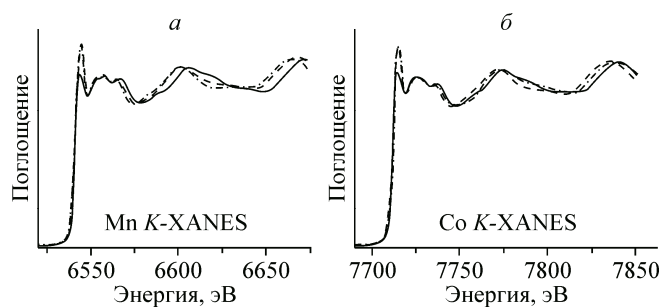


Рис. 4. Теоретические спектры Mn K-XANES для частицы ZnS:Mn (а) и Co K-XANES для ZnS:Co (б). Сплошными линиями показаны спектры XANES, рассчитанные для частиц, представляющих собой фрагменты кристаллического ZnS, в которых центральные атомы Zn замещены атомами Mn или Co.

Пунктирные линии соответствуют спектрам, вычисленным для оптимизированной частицы ZnS с последующим замещением центрального атома Mn или Co. Штрих-пунктирными линиями показаны спектры для оптимизированных структур частиц ZnS:Mn и ZnS:Co с предварительной оптимизацией структуры ZnS

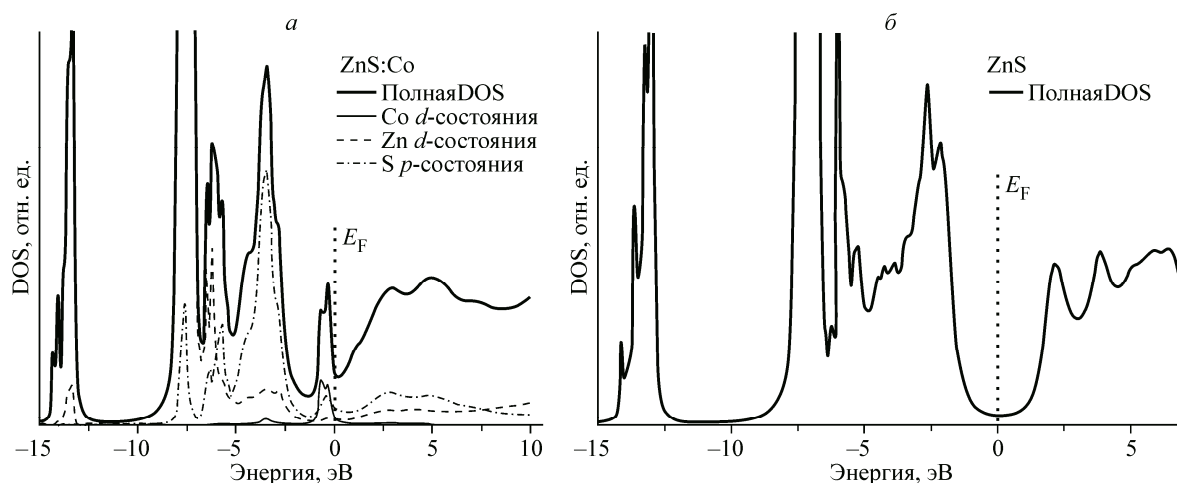


Рис. 5. Полная DOS вблизи вершины валентной зоны и дна зоны проводимости кристаллического ZnS (а). Полная и парциальные DOS частицы ZnS:Co (б).

Положение уровня Ферми E_F показано вертикальными пунктирными линиями

что при допировании Co в запрещенной зоне ZnS появляются примесные состояния, обусловленные гибридизацией d -состояний Co и p -состояний S.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе были получены КТ на основе сульфида цинка, представляющие собой твердый раствор с допирующими атомами марганца и кобальта. Данные рентгеновской дифракции и спектральный анализ указывают на наличие в образцах примесных фаз. Средний размер частиц с марганцем составляет 8 нм, он почти в 2 раза меньше, чем размер частиц с кобальтом. Образцы оказались в разной степени стабилизированы тиогликолевой кислотой. Все это указывает на разную динамику протекания процесса формирования частиц в равных условиях синтеза, что требует дальнейших исследований. Указана возможность использования спектроскопии XANES для верификации параметров атомной структуры вокруг позиций допирующих атомов переходных металлов в КТ на основе частиц 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. *Costa-Fernandez J.M., Pereiro R., Sanz-Medel A.* // *TrAC Trends Analyt. Chem.* – 2006. – **25**. – P. 207.
2. *Park K., Joo J., Kwon S.G. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – **46**. – P. 4630.
3. *Bányai L., Koch S.W.* *Semiconductor Quantum Dots.* – Singapore: World Scientific, 1993.
4. *Fang X., Zhai T., Gautam U.K.* // *Progress Mater. Sci.* – 2011. – **56**. – P. 175.
5. *Bhargava R.N., Gallagher D., Hong X., Nurmikko A.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – **72**. – P. 416.
6. *Агемян В.Ф., Философов Н.Г.* *Разбавленные магнитные полупроводники: магнитные и оптические свойства: Уч. пос. – СПб.: СПбГУ, 2014.*
7. *Bunker G.* *Introduction to XAFS. A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy.* – UK, Cambridge: University Press, 2010.
8. *Кравцова А.Н., Солдатов М.А., Сучкова С.А. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2015. – **57**, № 3. – С. 549.
9. *Кравцова А.Н., Ломаченко К.А., Сучкова С.А. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2015. – **79**, № 11. – С. 1612.
10. *Кравцова А.Н., Сучкова С.А., Файн М.Б., Солдатов А.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2016. – **57**, № 3. – С. 508.
11. *Dunstan D.E., Hagfeldt A., Almgren M. et al.* // *J. Phys. Chem.* – 1990. – **94**. – P. 6797.
12. *Sooklal K., Cullum B.S., Angel S.M. et al.* // *J. Phys. Chem.* – 1996. – **100**. – P. 4551.
13. *Karar N., Chander H., Shivaprasad S.M.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – **85**. – P. 5058.
14. *Carrillo-Carrion C., Cardenas S., Simonet B.M., Valcarcel M.* // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 5214.
15. *Cao L., Zhang J., Ren S., Huang S.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – **80**. – P. 4300.
16. *Xiao Q., Xiao C.* // *Opt. Mater.* – 2008. – **31**. – P. 455.
17. *Kisi E.H., Elcombe M.M.* // *Acta Crystallogr. C.* – 1989. – **45**. – P. 1867.
18. *Kresse G., Furthmüller J.* // *Comput. Mater. Sci.* – 1996. – **6**. – P. 15.
19. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**. – P. 3865.
20. *Kresse G., Joubert D.* // *Phys. Rev. B.* – 1999. – **59**. – P. 1758.
21. *Modrow H., Bucher S., Rehr J.J., Ankudinov A.L.* // *Phys. Rev. B.* – 2003. – **67**. – P. 035123.
22. *Joly Y.* // *Phys. Rev. B.* – 2001. – **63**. – P. 125120.
23. *Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A. et al.* // *J. Chem. Theory Comput.* – 2015. – **11**. – P. 4512.
24. *Ankudinov A.L., Bouldin C.E., Rehr J.J. et al.* // *Phys. Rev. B.* – 2002. – **65**. – P. 104107.
25. *Лурье Ю.Ю.* *Справочник по аналитической химии, 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979.*
26. *Карточка № 401289, PDF-2, The International Centre for Diffraction Data, <http://www.icdd.com>*
27. *Карточка № 750605, PDF-2, The International Centre for Diffraction Data, <http://www.icdd.com>*
28. *Alamo-Nole L., Bailon-Ruiz S., Perales-Perez O. et al.* // *Anal. Methods.* – 2012. – **4**. – P. 3127.
29. *Murugadoss G.* // *J. Luminescence.* – 2011. – **131**. – P. 2216.