

Оптические свойства нанокompозитов Fe₃O₄/CdSe/ZnS типа ядро—оболочка

© А.А. Матюшкина, А.Ю. Дубовик, М.А. Баранов, В.Г. Маслов, А.О. Орлова

Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: anyuta.matyushkina@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.
В окончательной редакции 01.03.2021 г.
Принята к публикации 10.03.2021 г.

Рассмотрены люминесцентные и магнито-оптические свойства нанокompозитов, состоящих из суперпарамагнитного ядра Fe₃O₄, покрытого люминесцентным полупроводниковым слоем CdSe, который, в свою очередь, окружен пассивирующей оболочкой ZnS.

Ключевые слова: нанокompозиты, люминесценция, магнитный круговой дихроизм, тераностика.

DOI: 10.21883/OS.2021.06.50993.1953-21

Введение

Стремительное развитие оптики наноструктур, которые являются промежуточным звеном между объектами атомно-молекулярного уровня и объемными материалами [1], связано с их уникальными физическими свойствами. В настоящее время активные исследования направлены на создание структур, демонстрирующих одновременно люминесцентный отклик и отличные магнитные свойства. Такие магнитолюминесцирующие системы могут быть использованы в мониторинге окружающей среды и в биомедицинских приложениях, в частности, в качестве сенсоров, для адресной доставки лекарств, а также при применении физических методов тераностики заболеваний [2,3].

В природе нет материалов, которые одновременно характеризуются высоким квантовым выходом люминесценции и высокой намагниченностью. Именно поэтому подход к созданию такого материала, заключающийся в использовании люминесцентных и магнитных наночастиц в одной структуре, актуален и сегодня активно используется многими научными группами.

Полупроводниковые нанокристаллы могут использоваться в качестве люминофора в таких системах. В них носители заряда пространственно ограничены по крайней мере в одном направлении, что приводит к эффекту размерного квантования их электронной подсистемы. Они характеризуются высоким квантовым выходом люминесценции, что дает им преимущество перед большинством органических люминофоров [4]. Комплексы на основе полупроводниковых нанокристаллов имеют большой потенциал в современной медицине. Они могут служить для адресной доставки лекарств и тераностики онкологических заболеваний [5].

В качестве магнитных наночастиц в системах, предназначенных для биомедицинских приложений, целесообразно использовать суперпарамагнитные наночастицы

магнетита (SPIONs), которые являются биосовместимыми и характеризуются нулевой коэрцитивной силой [6,7].

В настоящее время в литературе упоминаются различные подходы к созданию магнито-люминесцирующих комплексов на основе магнитных наночастиц и полупроводниковых нанокристаллов [8–10]. Особый интерес представляет способ создания такой системы путем последовательного выращивания оболочек CdSe и ZnS на магнитной частице Fe₃O₄ [11]. Квантовый выход люминесценции нанокompозитов в такой системе увеличивается за счет пассивирующего слоя ZnS, что связано с уменьшением количества дефектов в оболочке CdSe.

В настоящей работе описаны люминесцентные и магнитооптические свойства нанокompозитов ядро-оболочка-оболочка. Они состоят из суперпарамагнитного ядра Fe₃O₄, покрытого квантовым люминесцирующим слоем CdSe, в свою очередь окруженным пассивирующей оболочкой ZnS. Такой подход позволяет получать стабильные коллоидные нанокompозиты с хорошо контролируруемыми люминесцентными и магнитными свойствами.

Материалы и методы

Этапы синтеза нанокompозитов

В исследовании использовались магнитные наночастицы Fe₃O₄, синтезированные по методике, описанной в [12]. Полупроводниковые оболочки CdSe и ZnS последовательно наращивались на полученные заранее магнитные ядра согласно процедуре работы [11]. Рис. 1 демонстрирует, что на каждом этапе синтеза нанокompозиты обладают способностью к намагничиванию, а также на последнем этапе — люминесцентными свойствами.

Методы исследования

Спектры поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре UV Probe 3600 (Shimadzu, Япония). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ

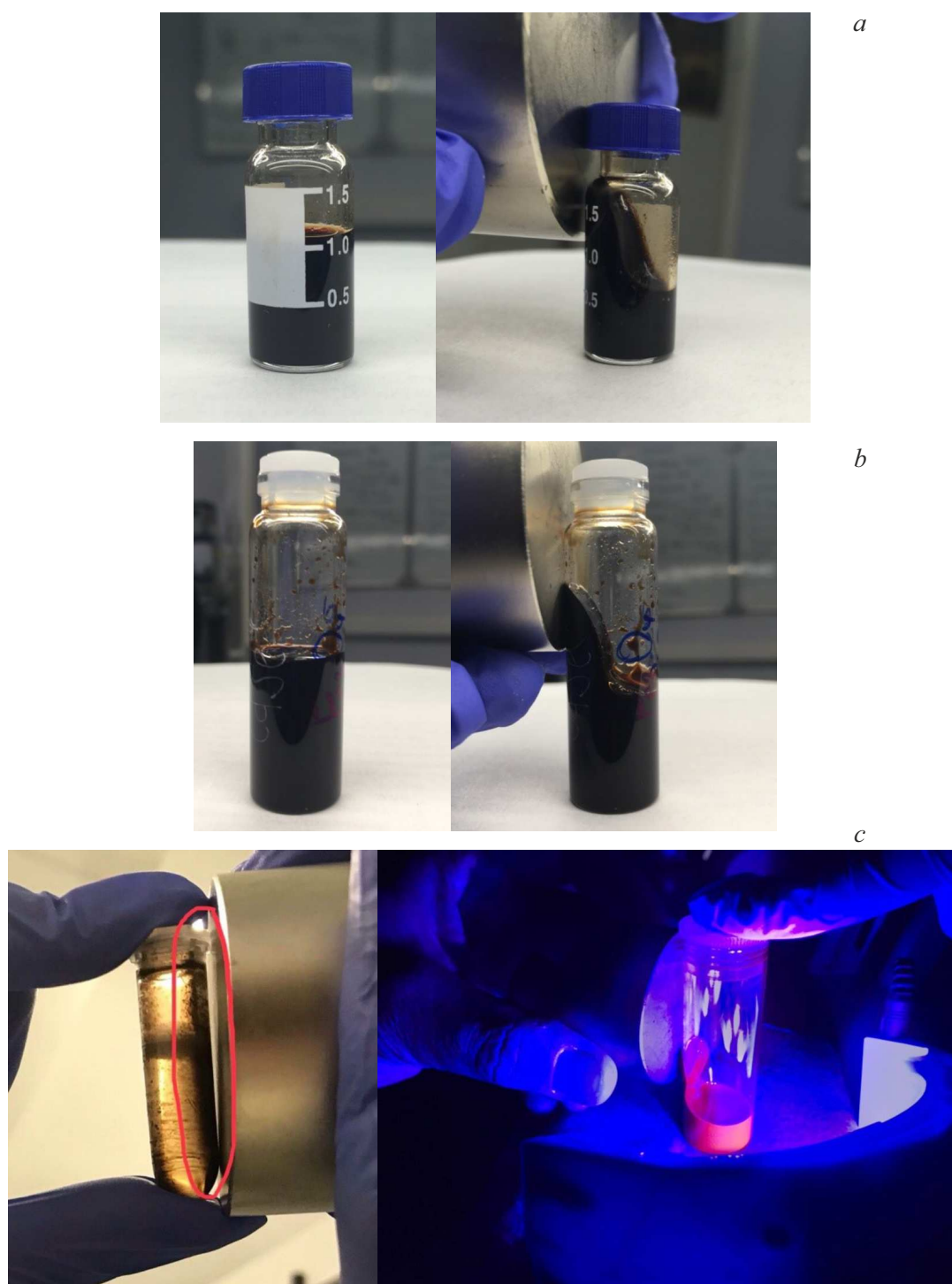


Рис. 1. Фотографии образцов на этапе синтеза: (a) SPION, (b) SPION/CdSe, (c) SPION/CdSe/ZnS.

измерялись на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian, Австралия) при возбуждении на длине волны 450 nm и регистрации ФЛ на 620 nm соответственно, спектральная ширина щели 5 nm.

Средний диаметр наночастиц оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss, Германия) и анализатора размеров частиц

методом динамического рассеяния света (ДРС) Zetasizer nano ZS (Malvern, Великобритания).

Кинетику люминесценции исследовали на микроскопе MicroTime 100 (PicoQuant, Германия). Длина волны излучения его импульсного диодного лазера 409 nm, длительность импульса 50 ps, частота следования импульсов 10 MHz. Кривые затухания ФЛ нанокompозитов

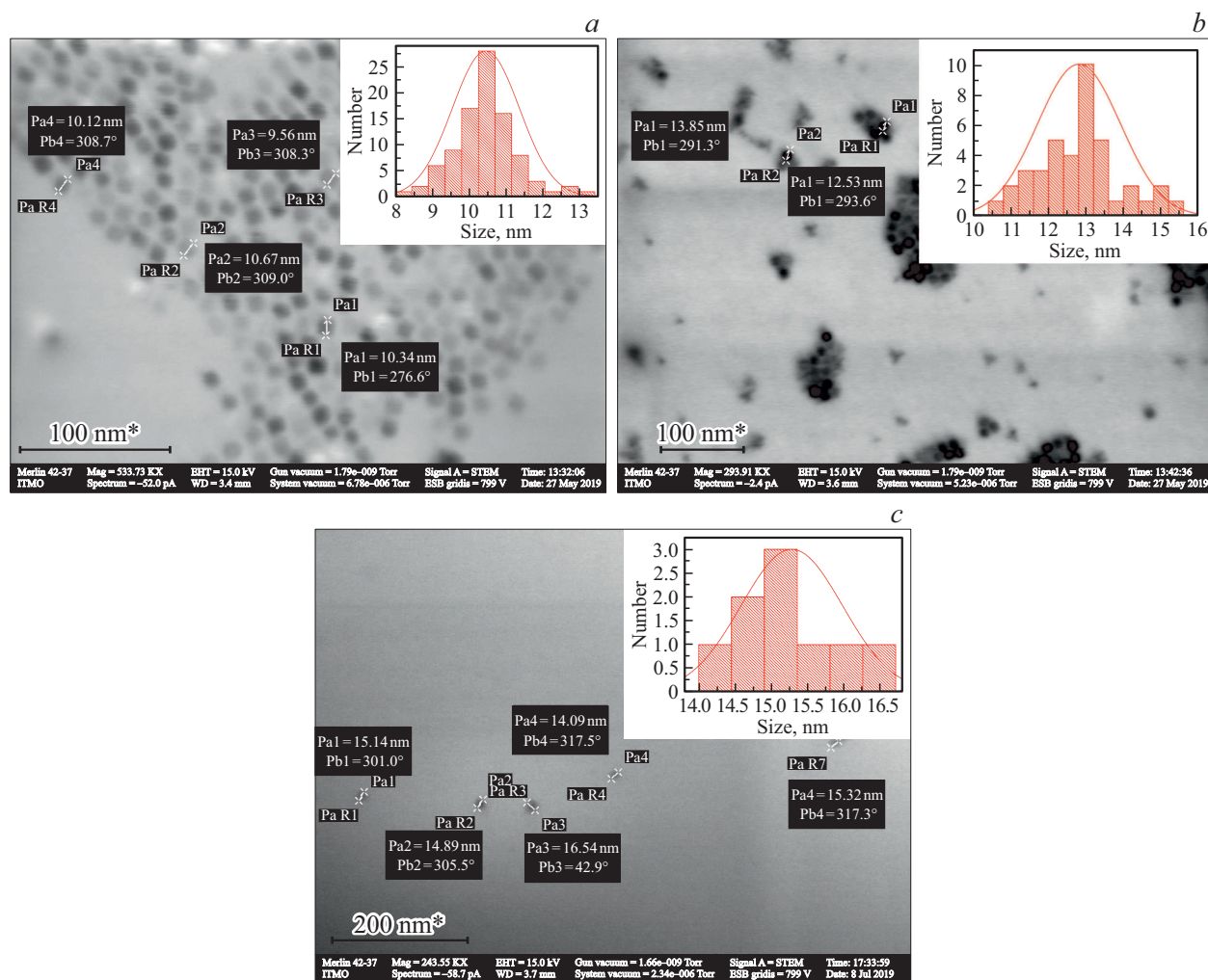


Рис. 2. СЭМ-изображения и (во вставках) гистограммы распределения наноконпозитов по размерам: (а) SPIONs, (b) SPION/CdSe, (с) SPION/CdSe/ZnS.

аппроксимированы формулой

$$I = A_0 + A_1 \left(-\frac{t}{\tau_1} \right) + A_2 \left(-\frac{t}{\tau_2} \right) + A_3 \left(-\frac{t}{\tau_3} \right), \quad (1)$$

где A_i — амплитуда в начальный момент времени и τ_i — характерное время затухания люминесценции i -й компоненты.

Спектры магнитного кругового дихроизма (МКД) регистрировались на спектрометре кругового дихроизма J-1500 (JASCO, Япония) с использованием магнитной приставки „MCD-581“ в спектральном диапазоне 230–700 nm при изменении индукции внешнего магнитного поля от 0 до ± 1.5 Т с шагом 0.3 Т. Количественной мерой магнитооптических свойств является фактор диссимметрии (g -фактор), определяющийся формулой:

$$g = \frac{\theta}{D \cdot 32980}, \quad (2)$$

где θ — эллиптичность (mgrad), представляющие интенсивность МКД сигнала, D — оптическая плотность.

Из формулы (2) следует, что g -фактор не зависит от концентрации вещества и длины оптического пути [13].

Результаты и обсуждение

Исследование наноконпозитов методами сканирующей электронной микроскопии и динамического рассеяния света

СЭМ-изображение (рис. 2, а) показывает, что SPIONs находятся в образце в монодисперсном состоянии, а их средний размер составляет около 10 nm. Нарастивание оболочки CdSe привело к увеличению среднего размера наноконпозитов SPION/CdSe (рис. 2, b) до 13 nm и изменению их формы с кубической на сферическую. Увеличение размеров может свидетельствовать об успешном росте оболочки CdSe на магнитном ядре. Наличие на данном СЭМ-изображении агрегатов наноконпозитов, вероятно, связано с неравномерным испарением растворителя при подготовке образца. Последующий рост оболочки ZnS увеличил размер наноконпозитов

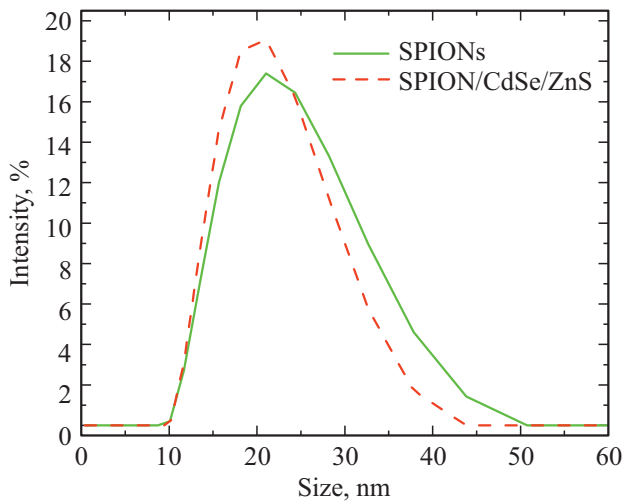


Рис. 3. Спектры распределения по размерам, полученные методом динамического рассеяния света.

SPION/CdSe/ZnS (рис. 2, *c*) примерно до 15 nm, что указывает на успешный рост последней оболочки.

На рис. 3 представлены данные о распределении нанокompозитов по размерам, полученные методом динамического рассеяния света. На графиках имеется один пик, который указывает на то, что нанокompозиты находятся в растворах в моносферном состоянии изначально и после роста оболочек и что их гидродинамический радиус составляет 21 nm. Это согласуется с данными СЭМ, поскольку гидродинамический радиус всегда больше реального размера частиц из-за сольватной оболочки на поверхности.

Кроме того, спектры ДРС в сочетании с СЭМ-изображениями показывают, что рост полупроводниковых оболочек во время синтеза происходил на отдельных SPION, а не на их агрегатах, поскольку в противном случае средний гидродинамический радиус нанокompозитов был бы во много раз больше, чем размер SPIONs, оцененный по СЭМ-изображениям.

Опико-люминесцентные свойства нанокompозитов

После наращивания полупроводниковой оболочки CdSe в спектрах поглощения (рис. 4, *a*) появляется экситонный пик на длине волны 585 nm, что характерно для нанокристаллов CdSe. Это подтверждает наличие эффекта размерного квантования энергии в квантоворазмерном сферическом слое.

По данным СЭМ-изображений средняя толщина сферического слоя в нанокompозитах SPION/CdSe составляет примерно 1.5 nm. Это свидетельствует о том, что в случае сферической оболочки CdSe эффект размерного квантования выражен слабее, чем для сферических нанокристаллов такого же химического состава, квантовых точек CdSe [14], т.е. эффективная ширина запрещенной зоны оболочки CdSe толщиной 1.5 nm оказывается на 1 eV меньше, чем в случае квантовых точек CdSe диа-

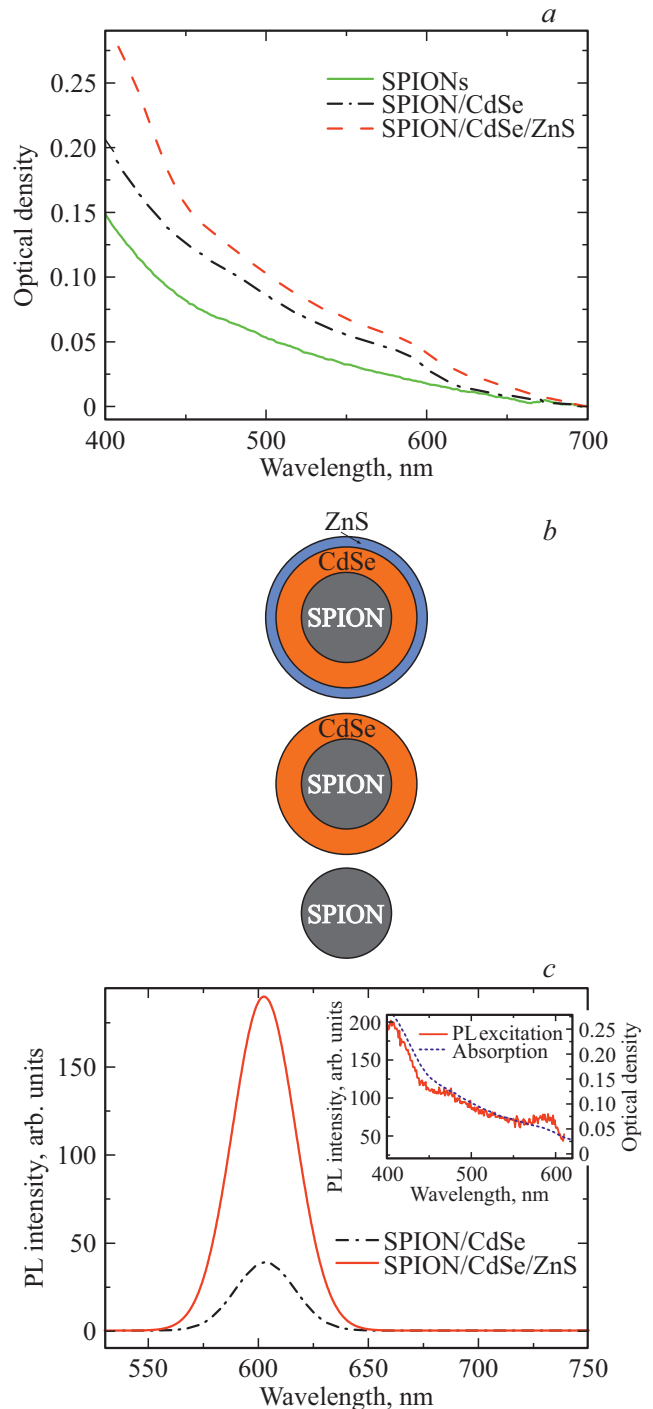


Рис. 4. Спектры поглощения (*a*), схематическое изображение структуры (*b*), спектры фотолуминесценции и возбуждения ФЛ (*c*) нанокompозитов.

метром 1.5 nm, и соответствует 2.1 eV (585 nm). Таким образом, наблюдается красное смещение края фундаментального поглощения квантоворазмерного слоя CdSe относительно квантовых точек того же диаметра, что и толщина слоя.

В спектрах ФЛ (рис. 4, *c*) обнаружена слабая полоса с полушириной 32 nm и максимумом на длине вол-

Таблица 1. Времена затухания и амплитуды люминесценции нанокompозитов

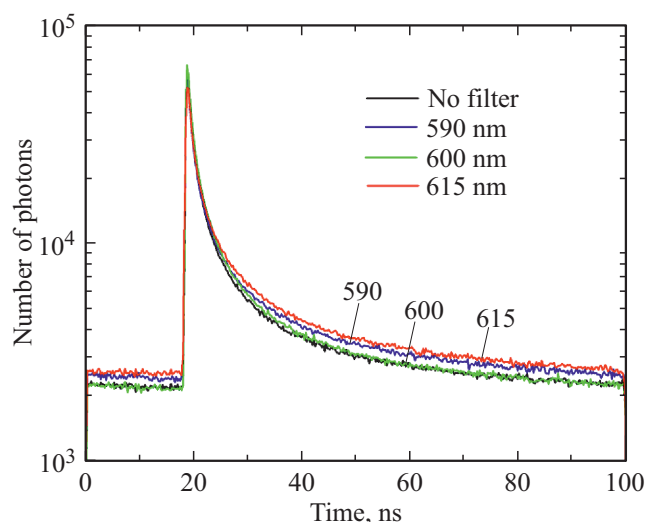
Максимум полосы пропускания фильтра, nm	$\langle \tau \rangle$, ns	τ_1 , ns	A_1 , %	τ_2 , ns	A_2 , %	τ_3 , ns	A_3 , %
Без фильтра	12 ± 1	20.0 ± 0.6	8.9 ± 0.4	3.8 ± 0.2	33 ± 2	0.9 ± 0.1	58.6 ± 0.9
590	13 ± 1	21 ± 1	10.8 ± 0.7	3.7 ± 0.2	35 ± 1	0.8 ± 0.1	54.0 ± 0.9
600	12 ± 1	20.0 ± 0.7	9.9 ± 0.5	4.0 ± 0.2	37 ± 2	1.0 ± 0.1	53 ± 2
615	14 ± 1	21 ± 2	12 ± 1	4.1 ± 0.5	34 ± 3	0.8 ± 0.1	54 ± 3

ны 603 nm. Наличие полупроводниковой оболочки ZnS приводит к усилению люминесценции. Рассчитанный относительный квантовый выход люминесценции составил $\sim 0.5\%$ и $\sim 2\%$ для нанокompозитов SPION/CdSe и SPION/CdSe/ZnS соответственно. Увеличение квантового выхода люминесценции в 4 раза при наличии пассивирующей оболочки ZnS показывает успешное уменьшение поверхностных дефектов в слое CdSe [15]. Спектр возбуждения ФЛ нанокompозитов соответствует форме их спектра поглощения и подтверждает наличие экситонного пика на длине волны 585 nm. Представленные данные вместе с информацией о размере наночастиц свидетельствуют об успешном наращивании оболочек CdSe и ZnS на магнитное ядро SPION.

Также были зарегистрированы кривые затухания ФЛ нанокompозитов SPION/CdSe/ZnS, приведенные на рис. 5, без фильтров и с использованием светофильтров с максимумами полосы пропускания на длинах волн 590, 600 и 615 nm. Можно предположить, что оболочка CdSe в составе композитов будет характеризоваться дисперсией по толщине, подобно тому как ансамбль магнитных ядер характеризуется дисперсией по размерам (рис. 2). Поэтому кинетика люминесценции образцов была исследована с использованием набора интерференционных фильтров с шириной полосы пропускания на полувысоте 10 nm, позволяющих регистрировать сигнал люминесценции с выделенных спектральных областей. Длина волны регистрации люминесценции выбиралась в максимуме спектра ФЛ и в более коротковолновой и длинноволновой частях спектра ФЛ нанокompозитов для измерения спектров фракций люминесцирующих слоев разной толщины.

Анализ кинетики ФЛ нанокompозитов показал, что экситонная ФЛ наноразмерного слоя CdSe характеризуется трехэкспоненциальным затуханием с характерными временами затухания и амплитудами люминесценции, приведенными в табл. 1.

Мультиэкспоненциальный распад люминесценции квантоворазмерных нанокристаллов при комнатной температуре является их характерной особенностью в сравнении с органическими люминофорами. Природа данного феномена является дискуссионным вопросом, и на данный момент существует две основные теории его описания. Согласно современным

**Рис. 5.** Кривые затухания ФЛ нанокompозитов SPION/CdSe/ZnS, полученные при измерении через светофильтры с максимумами пропускания на 590, 600 и 615 nm и без светофильтра.**Таблица 2.** Квантовые выходы люминесценции и константы скорости безызлучательной релаксации электронного возбуждения фракций нанокompозитов

№ фракции	ϕ , %	$k_{nr} \cdot 10^7$, s ⁻¹
1	80 ± 8	1.0 ± 0.1
2	15.2 ± 1.5	22 ± 2
3	3.6 ± 0.4	107 ± 10
Среднее	46 ± 5	4.7 ± 0.5

представлениям, мультиэкспоненциальная природа объясняется способностью нанокристаллов случайным образом переключаться между состояниями с разной скоростью безызлучательной релаксации электронного возбуждения вследствие оже-рекомбинации и наличия ловушечных состояний на их поверхности [16].

Из табл. 1 видно, что времена затухания ФЛ не зависят от длины волны регистрации в пределах погрешности, что означает отсутствие переноса энергии между нанокompозитами, т.е. отсутствие их агрегации [17].

Таблица 3. Полуширина полос в спектрах МКД нанокompозитов

Максимум полосы, nm	SPIONs, nm	SPION/CdSe, nm	SPION/CdSe/ZnS, nm
303	41 ± 2	46 ± 3	45 ± 4
350	86 ± 3	90 ± 3	84 ± 6
430	38 ± 9	30 ± 10	38 ± 15

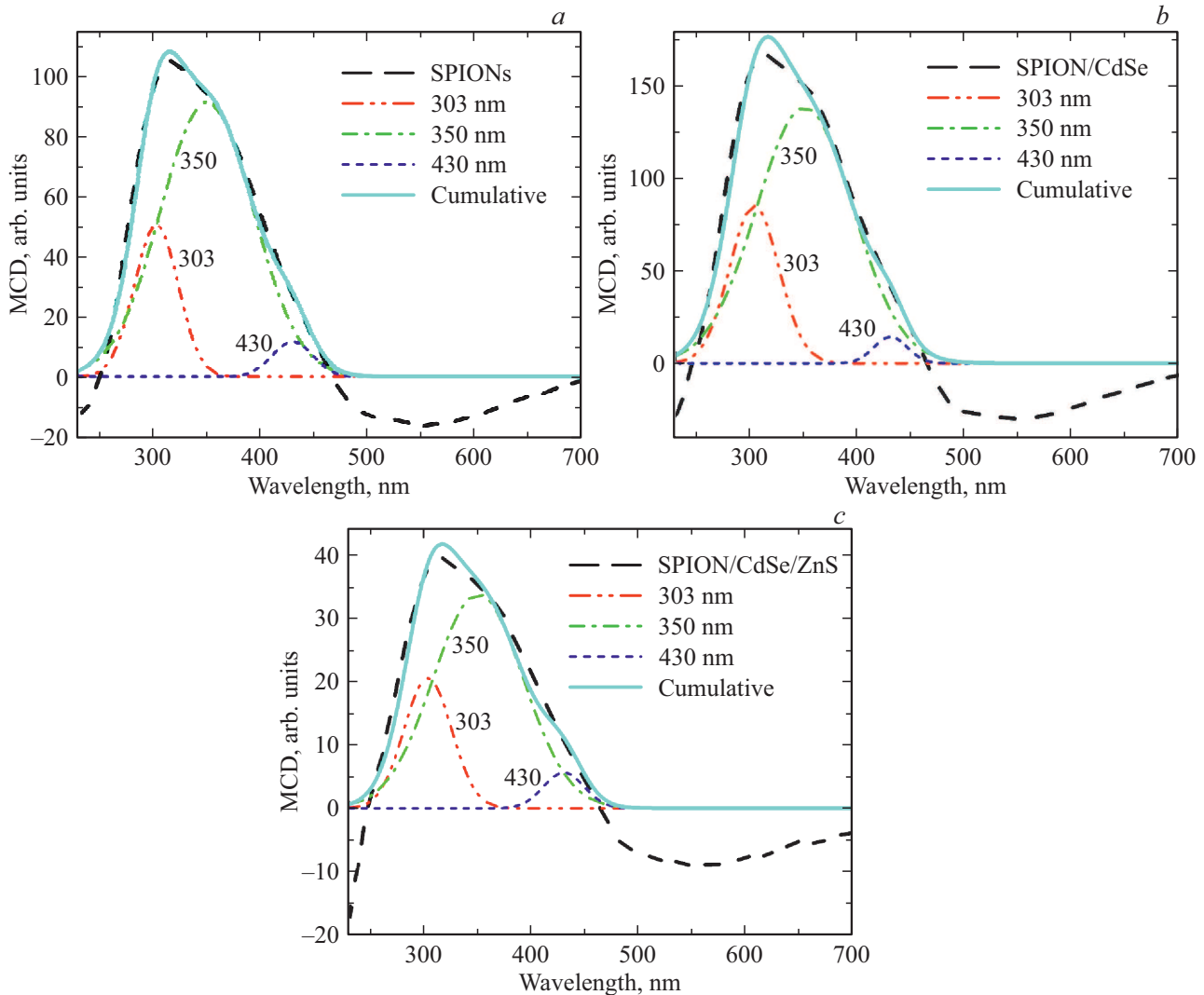


Рис. 6. Спектры МКД образцов при индукции внешнего магнитного поля 1.5 Т с разложением по полосам, аппроксимированным гауссовой функцией (указаны положения максимумов): (a) SPIONs, (b) SPION/CdSe, (c) SPION/CdSe/ZnS.

Квантовый выход люминесценции (φ) и константы скорости безызлучательной релаксации электронного возбуждения (k_{nr}) для квантоворазмерных сферических слоев CdSe в составе нанокompозитов SPION/CdSe/ZnS были рассчитаны по характерным временам затухания для каждой из трех фракций и среднее значение по ансамблю с учетом излучательного времени возбужденного состояния для CdSe $\tau_r = 25$ ns ($k_r = 4 \cdot 10^7$ s⁻¹) [18] согласно формулам:

$$\varphi = \frac{\tau}{\tau_r}, \tag{3}$$

$$\varphi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}. \tag{4}$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2. Из нее видно, что у фракций № 2 и № 3 константа скорости безызлучательной релаксации больше, чем излучательной, в 5.6 и 26.8 раз соответственно.

Высокая эффективность безызлучательных процессов делает нанокompозиты неэффективными люминофорами, составляющими „темную“ фракцию. Данная фракция не вносит вклада в люминесценцию, но влияет на поглощение раствора, а значит и на относительный

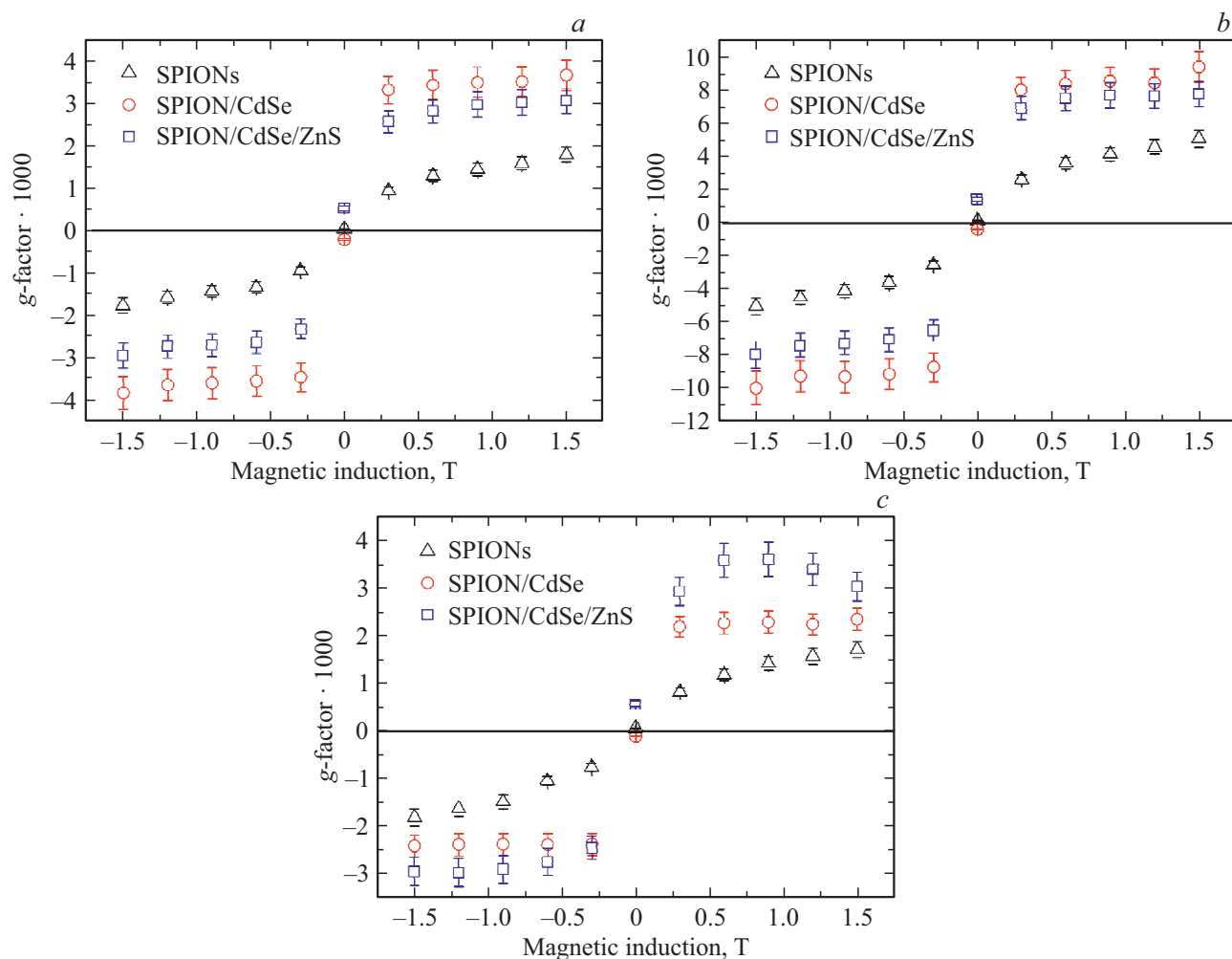


Рис. 7. Зависимость g -фактора нанокompозитов от индукции внешнего магнитного поля в полосках на длине волны: (а) 303, (b) 350, (с) 430 nm.

квантовый выход люминесценции ансамбля нанокompозитов. Оцененная доля „темной“ фракции в ансамбле нанокompозитов составляет около 95.7%, что значительно больше, чем у квантовых точек CdSe/ZnS [16]. Причиной этого может являться повышение скорости безызлучательной релаксации за счет переноса энергии от слоя CdSe к магнитному SPION-ядру, что характерно для магнитолюминесцирующих систем.

Магнитооптические свойства нанокompозитов

МКД спектроскопия использовалась для оценки намагниченности полученных образцов. Рис. 6, а демонстрирует, что положение полос МКД образца SPIONs согласуется с энергетическими переходами, типичными для соединений Fe^{3+} . Полосы на длинах волн 430, 350 и 303 nm соответствуют электронным переходам ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, ${}^4A_1({}^4G)$; ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$ и ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$. Однако полоса на 303 nm также может быть отнесена к парному возбуждению двух соседних ионов железа Fe^{3+} и энергетическому переходу ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G) + {}^4E$, ${}^4A_1({}^4G)$. Наблюдаемая полоса также может быть составной из этих трех переходов [19,20]. Также наблюдаются

полосы в длинноволновой части спектра (500 и 560 nm), но в рамках данной работы они не анализировались.

В спектрах МКД нанокompозитов с полупроводниковыми оболочками проявляются полосы, положение которых совпадает с аналогичными в спектре SPIONs (рис. 6, b, c). В табл. 3 приведены данные по полуширине каждой полосы в образцах, из которых видно, что она меняется в пределах 10% погрешности, т.е. форма полос сохраняется. А значит, можно сделать вывод, что присутствие полупроводниковых оболочек не меняет положение и форму соответствующих полос.

МКД спектры образцов при различной индукции внешнего магнитного поля были разложены на полосы на длинах волн 303, 350 и 430 nm, аппроксимированные гауссовой функцией, и для каждой полосы был посчитан g -фактор согласно формуле (2). Зависимости g -фактора образцов от индукции внешнего магнитного поля представлены на рис. 7.

Видно, что образец с SPIONs имеет нулевую остаточную намагниченность, что согласуется с теорией [7]. Нанокompозиты с полупроводниковыми оболочками де-

монстрируют небольшую остаточную намагниченность, которая характерна для многодоменных образцов. Поскольку наращивание оболочек происходило на однодоменные SPIONs, а это подтверждает отсутствие у них коэрцитивной силы, то возможная причина данного эффекта заключается в увеличении анизотропии формы и поверхности из-за нарушения симметрии в кристаллической решетке вследствие наращивания оболочек. Она препятствует перемагничиванию однодоменных частиц, что ведет к остаточной намагниченности в отсутствие магнитного поля [21].

Увеличение *g*-фактора после наращивания оболочки CdSe может быть связано с изменением формы нанокompозитов, а также с влиянием полупроводниковой оболочки, которая характеризуется своим спектром МКД с несколькими переходами, вызванными расщеплением вырожденных возбужденных состояний и смещением электронных состояний различных мультиплетов в магнитном поле [22]. Более того, наблюдаемые результаты свидетельствуют о разном влиянии оболочки ZnS на электронные переходы. Установить причины наблюдаемого эффекта планируется в ходе дальнейшего исследования магнитооптических свойств нанокompозитов.

Заключение

Характеризация синтезированных коллоидных магнитолюминесцирующих нанокompозитов показала, что средний размер нанокompозитов увеличился при наращивании оболочек CdSe и ZnS с 10 nm соответственно до 13 и 15 nm. Анализ спектров ДРС показал, что рост полупроводниковых оболочек в процессе синтеза происходил на отдельных SPIONs, а не на их агрегатах.

В спектрах поглощения образцов с SPION/CdSe и SPION/CdSe/ZnS был обнаружен экситонный пик на длине волны 585 nm, наличие которого подтверждается формой спектра возбуждения люминесценции. В спектрах люминесценции обнаружена симметричная полоса фотолюминесценции с максимумом на длине волны 603 nm. Наращивание пассивирующей оболочки ZnS привело к четырехкратному увеличению квантового выхода люминесценции нанокompозитов с 0.5 до 2% за счет уменьшения количества дефектов в слое CdSe. Представленные данные в совокупности с информацией о размере наночастиц позволяют говорить об успешном наращивании полупроводниковых оболочек CdSe и ZnS на магнитное SPION-ядро.

Кинетика затухания люминесценции нанокompозитов SPION/CdSe/ZnS характеризуется трехэкспоненциальной зависимостью с характерными временами затухания ФЛ 20.0, 3.8 и 0.9 ns. Рассчитанная доля „темной“ фракции в ансамбле нанокompозитов составляет 95.7%. Значительная доля нелюминесцирующих нанокompозитов, вероятно, связана с переносом энергии от слоя CdSe к магнитному SPION-ядру.

Применение спектроскопии магнитного кругового дихроизма позволяет исследовать намагниченность нанокompозитов во внешнем магнитном поле. Установлено, что положение полос в спектрах МКД SPIONs согласуется с энергетическими переходами, характерными для данного материала. Аналогичные по положению и форме полосы проявляются и в спектрах МКД нанокompозитов. Появление небольшой остаточной намагниченности у образцов с наращенными полупроводниковыми оболочками может быть связано с увеличением анизотропии формы и поверхности из-за нарушения симметрии в кристаллической решетке. Рассчитанный для каждой полосы *g*-фактор увеличивается после наращивания оболочки CdSe на магнитное ядро. Это может объясняться изменением формы нанокompозитов и влиянием полупроводниковой оболочки, которая характеризуется своим МКД спектром с несколькими переходами. Наблюдалось разное влияние оболочки ZnS на электронные переходы ядра SPION.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, госзадание № 2019-1080.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Roco M.C. // *J. Nanopart. Res.* 1999. V. 1. N 1. P. 1.
- [2] Qiao J., Hong T., Triana T.S., Guo H., Chung D.H., Xu Y.Q. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. N 14. P. 4544–4551.
- [3] Park J.H., von Maltzahn G., Ruoslahti E., Bhatia S.N., Sailor M.J. // *Angew. Chem.* 2008. V. 120. N 38. P. 7394–7398.
- [4] Azzazy H.M.E., Mansour M.M.H., Kazmierczak S.C. // *Clin. Biochem.* 2007. V. 40. N 13–14. P. 917–927.
- [5] Tan A., Yildirim L., Rajadas J., De La Peña H., Pastorin G., Seifalian A. // *Nanomedicine.* 2011. V. 6. N 6. P. 1101–1114.
- [6] Karimi Z., Karimi L., Shokrollahi H. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2013. V. 33. N 5. P. 2465–2475.
- [7] Mahmoudi M., Sant S., Wang, Laurent S., Sen T. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2011. V. 63. N 1–2. P. 24–46.
- [8] You X., He R., Gao F., Shao J., Pan B., Cui D. // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. N 3. P. 035701.
- [9] Gu H., Zheng R., Zhang X., Xu B. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. N 18. P. 5664–5665.
- [10] Kim H., Achermann M., Balet L.P., Hollingsworth J.A., Klimov V.I. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. N 2. P. 544–546.
- [11] Du G.H., Lu Q.H., Xia X., Jia L.H., Yao K.L., Chu Q., Zhang S.M. // *Nanotechnology.* 2006. V. 17. N 12. P. 2850.
- [12] Cai J., Miao Y.Q., Yu B.Z., Ma P., Li L., Fan H.M. // *Langmuir.* 2017. V. 33. N 7. P. 1662–1669.
- [13] Вишератина А.К. Автореф. канд. дис. СПб. 2018. 180 с.

- [14] *Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. N 14. P. 2854–2860.
- [15] *Олейников В.А.* // Природа. 2010. № 3. С. 22–28.
- [16] *Колесова Е.П.* Автореф. канд. дис. СПб. 2019. 125 с.
- [17] *Sukhanova A., Volkov Y., Rogach A.L., Baranov A.V., Susha A.S., Klinov D., Oleinikov V., Cohen J.H.M., Nabiev I.* // Nanotechnology. 2007. V. 18. N 18. P. 185602.
- [18] *Brokmann X., Coolen L., Dahan M., Hermier J.P.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. N 10. P. 107403.
- [19] *Gromova Y.A., Maslov V.G., Baranov M.A., Serrano-García R., Kuznetsova V.A., Purcell-Milton F., Gun'ko Y.K., Baranov A.V., Fedorov A.V.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. N 21. P. 11491–11497.
- [20] *Sherman D.M., Waite T.D.* // Am. Mineral. 1985. V. 70. N 11–12. P. 1262–1269.
- [21] *Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 11. С. 1026–1050.
- [22] *Gao X., Zhang X., Yang X., Zhao L., Han B., Alanagh H.R., Tang Z.* // Nanoscale. 2019. V. 11. N 41. P. 19380–19386.