

## ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ МЕДИ—ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ

К.С. Мурашева<sup>1</sup>, С.В. Сайкова<sup>1</sup>, С.А. Воробьёв<sup>2</sup>, А.С. Романченко<sup>2</sup>, Ю.Л. Михлин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: [ssai@mail.ru](mailto:ssai@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

Устойчивые гидрозолы наночастиц сульфидов меди были синтезированы нагреванием водных растворов с различными соотношениями тиосульфата натрия и сульфата меди в присутствии поливинилпирролидона и исследованы комплексом физико-химических методов *in situ* (оптическая спектроскопия, динамическое рассеяние света) и *ex situ* (просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия). Основным продуктом являются наночастицы ковеллина  $\text{Cu}_2\text{S}$  с небольшими примесями других фаз ( $\text{Cu}_3\text{S}_2$ ,  $\text{Cu}_{11}\text{S}_8$ ,  $\text{Cu}_3\text{S}_4$ ). С увеличением исходного молярного соотношения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  к  $\text{Cu}$  от 0,2 до 5 размер наночастиц растёт от 1—5 до 30—50 нм и затем снижается при соотношении 10 до 4 нм. Значительное увеличение интенсивности плазмонного поглощения в области 800—1500 нм наблюдается при образовании плоских наночастиц с латеральным размером около 30 нм при  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}:\text{Cu} = 5$ . Полученная из оптических спектров поглощения ширина запрещенной зоны сульфидов как прямой, так и непрямой (2,6 и 1,7 эВ соответственно) остается постоянной для всех частиц.

**Ключевые слова:** наночастицы, сульфиды меди, гидрозолы, оптическая спектроскопия, РФЭС, РФА, ПЭМ, динамическое рассеяние света.

### ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы сульфидов меди в последние годы привлекают значительное внимание с точки зрения их применения в различных материалах и устройствах оптоэлектроники и солнечных батареях, сенсорах, биомедицине, а также роли в процессах флотации и переноса меди в окружающей среде. В системе  $\text{Cu}-\text{S}$  образуется ряд устойчивых соединений различного состава: халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ковеллин  $\text{Cu}_2\text{S}$ , джарлеит  $\text{Cu}_{11}\text{S}_8$ , анилит  $\text{Cu}_3\text{S}_4$  и дигенит  $\text{Cu}_3\text{S}_5$ , причем  $\text{Cu}_2\text{S}$  имеет три полиморфные модификации ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ),  $\text{Cu}_3\text{S}_4$  — две [1]; известны десять минералов, содержащих медь и серу [2]. Все сульфиды содержат медь(II) и являются полупроводниками, как правило, p-типа;  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  имеет также высокую ионную проводимость [3]. Ковеллин ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) является в этом ряду, по-видимому, наиболее важным материалом, структура которого может быть описана как последовательность плоских слоев  $\text{Cu}_2\text{S}$  и двойных слоев  $\text{Cu}_3\text{S}_4$ , содержащих дисульфидные анионы. Наноразмерный ковеллин обладает плазмонным поглощением в ближней ИК области, в которой слабо поглощают биологические ткани, что делает его перспективным материалом для биомедицинских приложений, в частности, для визуализации в фотоакустической томографии, диагностики и фототермической терапии раковых заболеваний [4—8].

Интенсивность и положение максимума поверхностного плазмонного резонанса зависят от стехиометрии сульфида меди, морфологии и способа получения наночастиц, однако ясное понимание природы плазмонного резонанса все еще отсутствует [ 5 ].

Синтез наноразмерных сульфидов меди в растворах основан на реакции взаимодействия между ионами Cu(I) либо Cu(II) и сульфид-ионами (например,  $H_2S$  или  $Na_2S$ ) или серусодержащими соединениями, которые содержат активный халькоген [ 8, 9 ]. Кроме того, для приготовления устойчивых образцов (золей) нанокристаллы обычно стабилизируют в коллоидном растворе поверхностно-активными веществами или же в полимерных матрицах [10–14]. Предложены методы получения наночастиц ковеллина и других сульфидов в органических растворителях с последующим переносом частиц в водные растворы [ 5, 6, 13 ], что усложняет синтез и затрудняет применение материалов.

Простым и эффективным способом получения нанокристаллов сульфида меди является термическое разложение соединений меди в растворе или твердом состоянии [ 15 — 17 ]. В ряде работ использован гидротермальный метод синтеза сульфидов меди из тиосульфатных комплексов при температуре выше 120 °С [18–21]. Однако при этом, как правило, образуются крупные и быстро осаждающиеся субмикронные и микронные агрегаты; кроме того, необходимо специальное оборудование (автоклавы). Мы предложили простой метод получения устойчивых гидрозолей наночастиц сульфидов меди при температуре ниже 100 °С и атмосферном давлении и в данной работе изучили влияние молярного отношения реагентов (сульфата меди и тиосульфата натрия) на состав и свойства образующихся наночастиц ковеллина как основного продукта. Показано, в частности, что при избытке в растворе тиосульфат-ионов образуются наночастицы ковеллина практически без примесей других сульфидов, дающие высокую интенсивность плазмонного поглощения в ближней ИК области.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наночастиц сульфида меди осуществляли по следующей методике: к 10 мл водного раствора сульфата меди (0,005 моль/л) приливали равные объемы растворов тиосульфата натрия (0,001–0,05 моль/л) и стабилизатора поливинилпирролидона (ПВП) ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л), нагревали на водяной бане при 95 °С в течение 90 мин, при этом окраска растворов изменялась от бесцветного или зеленоватого до золотисто-коричневого. Осадки частиц сульфидов меди, в том числе для исследования методом РФА, получали при тех же соотношениях реагентов, увеличивая их концентрации в 10 раз (например, 0,05 моль/л сульфата меди и т.д.), а раствор стабилизатора заменяя дистиллированной водой. Образовавшиеся осадки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Полученные гидрозоли изучали спектрофотометрически в области длин волн от 200 до 1800 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Измерения проводили по двухлучевой методике: в одном луче кювета с коллоидным раствором наночастиц, во втором — кювета с дистиллированной водой, разностный спектр записывается сразу.

Рентгенофазовый анализ образцов, диспергированных на поверхности монокристалла кремния, проводили с использованием  $SiK_{\alpha}$ -излучения на дифрактометре ДРОН-3. Для регистрации рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) капли полученных золей высушивали на пирографитовой подложке в шлюзовой камере спектрометра SPECS, укомплектованного энергоанализатором PHOIBOS MCB-9. Спектры записывали при возбуждении монохроматизированным излучением  $Al K_{\alpha}$  рентгеновской трубки при энергии пропускания 10 эВ; неоднородность электростатической подзарядки устраняли с помощью облучения медленными электронами. Давление в аналитической камере было ниже  $10^{-9}$  мБар. Разложение спектров выполняли с помощью программы CasaXPS после вычитания нелинейного фона по Ширли. При разложении спектров  $S2p$  принимали спин-орбитальное расщепление равным 1,19 эВ, одинаковую ширину обеих компонент и отношение интенсивностей равное 2.

Гидродинамические размеры коллоидных частиц определяли методом динамического рассеяния света (DLS) с использованием прибора ZetasizerNano ZS (Malvern Instruments, Велико-

британия) на длине волны лазерного излучения 632,8 нм и угле рассеяния 173°. В работе приводится средневзвешенный по интенсивности гидродинамический диаметр ( $Z_{11}$ ), хотя также рассматривались результаты мультимодального распределения.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на микроскопе JEOL JEM-2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ, для чего каплю отмытого золя наносили на аморфной углеродной пленке на медной сетке и высушивали на воздухе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В водных растворах, содержащих соль меди(II) и тиосульфат-ионы, протекает реакция, описываемая схемой:



где  $n = 1, 2$  или  $3$ . В зависимости от соотношения реагентов могут образовываться комплексы различного состава ( $\text{CuS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ ), в которых ионы меди имеют степень окисления  $1+$  [22]; константы нестойкости комплексных ионов равны  $K_{\text{CuS}_2\text{O}_3} = 5,6 \cdot 10^{-11}$ ,

$K_{\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2} = 6 \cdot 10^{-13}$ ,  $K_{\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3} = 1,44 \cdot 10^{-14}$  [23]. Медь координирует тиосульфат-ионы через атом серы, поэтому такие комплексы относительно легко переходят в сульфид меди при нагревании. Мы варьировали молярное отношение  $\text{Cu}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  в интервале от 0,1 до 5 (см. таблицу), при этом образовывался раствор, содержащий указанные выше комплексные соединения в различных соотношениях. На рис. 1 приведена диаграмма, показывающая распределение комплексных форм в системе при используемых концентрациях и молярных отношениях реагентов; линиями отмечены составы, отвечающие условиям получения образцов 1–6 (см. таблицу).

На оптических спектрах коллоидных растворов сульфидов меди(II) при различных концентрациях тиосульфата натрия после нагревания (рис. 2) наблюдается падение поглощения в ин-

Условия синтеза и свойства полученных наночастиц сульфида меди(II)

| Параметр  | № образца                            |                                      |                                      |                                      |                                      |                                      |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|   | 1                                    | 2                                    | 3                                    | 4                                    | 5                                    | 6                                    |
| Молярное отношение $\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ в исходном растворе | 5,0                                  | 2,5                                  | 1,0                                  | 0,5                                  | 0,2                                  | 0,1                                  |
| Атомные отношения Cu/S общие и в фазе сульфида (в скобках) по данным РФЭС                 | 0,56<br>(0,71)                       | 0,75<br>(1,0)                        | 0,65<br>(0,93)                       | 0,60<br>(0,81)                       | 0,33<br>(0,65)                       | 0,05<br>(0,6)                        |
| Параметр Вагнера  | 1850,1                               | 1849,9                               | 1849,9                               | 1850,0                               | 1850,3                               | 1850,4                               |
| Фазовый состав осадка, по данным РФА  | Ковеллин                             | Ковеллин                             | Ковеллин, аналит, (примесь)          | Ковеллин, аналит, дигенит            | Ковеллин, халькозин, (примесь)       | Ковеллин                             |
| Фазовый состав осадка по данным локальной электронографии                                 | Ковеллин                             | Ковеллин                             | Ковеллин, халькозин, (примесь)       | Дигенит, халькозин                   | Ковеллин, халькозин, (примесь)       | Ковеллин                             |
| Гидродинамический диаметр частиц по DLS, нм   | 4,6+1,7                              | 5,7+1,3                              | 11,4+4,3                             | 13,0+4,3                             | 34,3+13,3                            | 4,3+2,3                              |
| Размер частиц по ПЭМ, нм  | 1–5                                  | 1–5                                  | 5–10                                 | 1–5<br>40–45                         | 40–45                                | 1–5                                  |
| Ширина запрещенной зоны, эВ   | 2,6 <sup>а</sup><br>1,7 <sup>б</sup> | 2,7 <sup>а</sup><br>1,7 <sup>б</sup> | 2,6 <sup>а</sup><br>1,7 <sup>б</sup> | 2,6 <sup>а</sup><br>1,7 <sup>б</sup> | 2,5 <sup>а</sup><br>1,7 <sup>б</sup> | 2,6 <sup>а</sup><br>1,6 <sup>б</sup> |

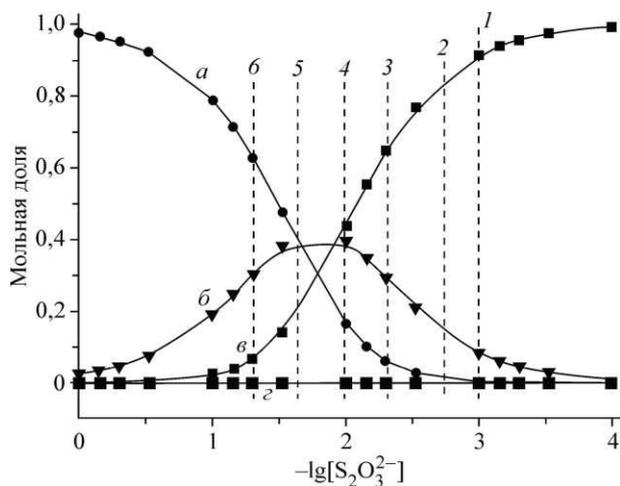


Рис. 1. Распределение форм комплексов (мольные доли) в образцах 1—6 в зависимости от молярной концентрации лиганда  $S_2O_3^{2-}$ :  $[Cu(S_2O_3)_3]^{4-}$  (а),  $[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$  (б),  $[CuS_2O_3]^-$  (в),  $Cu^{2+}$  (г)

тервале длин волн 300—600 нм и широкая полоса экстинкции в ближней инфракрасной области 900—1500 нм, которая обусловлена плазмонным максимумом [9, 24—31]. Интенсивность максимума при 1200 нм увеличивается с ростом концентрации тиосульфатионов, особенно значительно при переходе к образцу 5, что, вероятно, связано с большим вкладом плоских частиц. Образец 6 по интенсивности располагается между образцами 1 и 2, что объясняется, видимо, малым размером частиц (см. ниже).

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  в синтезированных наночастицах была определена по спектрам поглощения в области 300—1600 нм как для прямых (зависимость  $(\alpha h\nu) = f(h\nu)$ ), так и для непрямых (зависимость  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ ) межзонных переходов (рис. 3) (процедура подробно описана, например, в [30]). В литературе нет однозначного мнения по поводу того, являются ли сульфиды меди прямозонными или непрямозонными полупроводниками [24—30]. Так, в [24, 25] указывают, что фаза  $Cu_3S$  характеризуется непрямым переходом и рассчитывают для нее ширину запрещенной зоны (1,2 эВ), сульфиды состава  $Cu_{1-x}S$ ,  $Cu_{1-x}S$  ( $E_g = 1,5$  эВ) и  $CuS$  ( $E_g = 2,0$  эВ), по мнению авторов, являются прямозонными проводниками. Такого же мнения относительно ковеллина придерживаются и авторы работ [23] и [26]: в первом случае найденное значение  $E_g$  для наночастиц  $CuS$  размером около 3 нм равно 2,2 эВ, во втором для пленок  $CuS$  получена величина 2,37 эВ. В то же время в работе [27]  $CuS$  рассматривается как

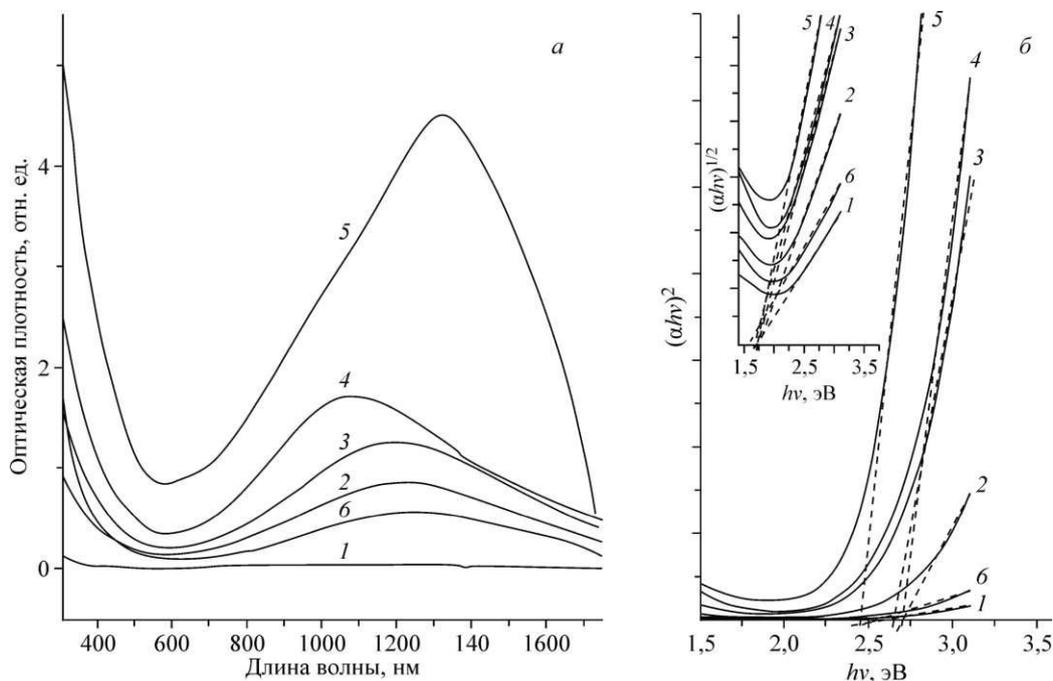


Рис. 2. Оптические спектры (а), графики зависимостей  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  и  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  (на вставке) для образцов 1—6 (б)

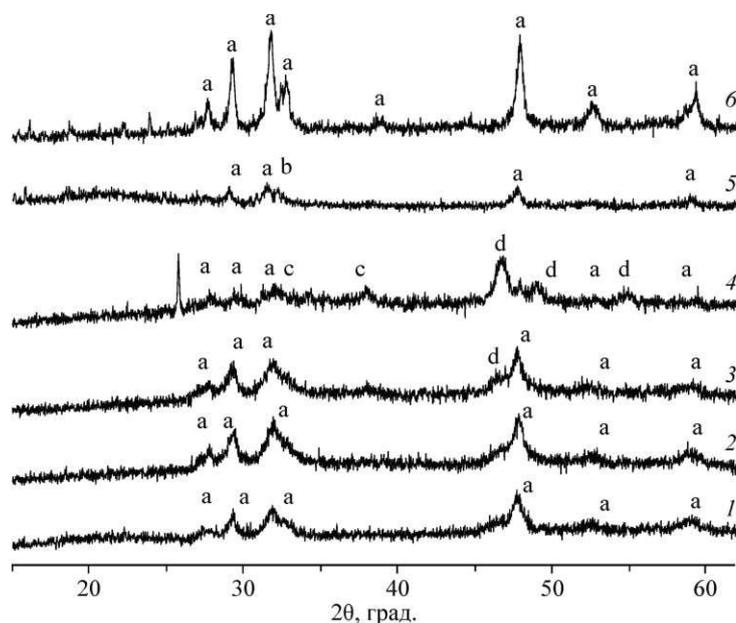


Рис. 3. Дифрактограммы образцов 1—6  
(a — ковеллин, b — халькозин, c — дигенит, d — анализ)

непрямозонный полупроводник, ширина запрещенной зоны образцов которого менялась от 1,98 до 1,74 эВ в зависимости от условий получения, что авторы связывали с агрегацией и увеличением размера частиц. В работе [ 29 ] линейность соблюдалась для прямого перехода и отсутствовала на графике для непрямого перехода. В настоящей работе длины соответствующих линейных участков и определенные величины  $E_g$  для всех образцов отличаются незначительно и равны 2,5—2,7 для прямого и 1,6—1,7 эВ для непрямого перехода (см. рис. 2 и таблицу) и лучше согласуются с непрямыми переходами.

Методом динамического рассеяния света был определен гидродинамический диаметр частиц в гидрозольях (см. таблицу). Размер частиц от образца 1 к 5 увеличивается от 5 до 35 нм, а в образце 6 уменьшается ниже 5 нм. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4) в целом соответствуют данным D L S . При избытке ионов меди образуется смесь наночастиц разной формы (сферические, тригональные призмы, нанодиски, стержни). С увеличением концентрации тиосульфата натрия частицы приобретают преимущественно сферическую форму. Дальнейшее увеличение молярного отношения вновь приводит к образованию анизотропных, преимущественно плоских наночастиц и увеличению их размеров (образец 5). Образец 6 содержит сферические частицы размером от 1 до 5 нм. Некоторое расхождение с измерениями динамического рассеяния света обусловлено тем, что в D L S определяется гидродинамический размер частицы, который зависит от морфологии, а также агрегации частиц в золе.

Рентгенофазовый анализ осажденных частиц (см. рис. 3) показал, что образцы 1, 2 и 6 (содержит также рефлексы избыточного тиосульфата натрия) представляют гексагональный CuS (ковеллин), в образцах 3 и 5 кроме ковеллина присутствует небольшое количество примесей анализа и халькозина, а в осадке 4 преобладает фаза анализа  $Cu_7S_4$  с примесями дигенита и ковеллина. При этом не наблюдается простой зависимости между молярным отношением реагентов или составом комплексных форм тиосульфата меди и фазовым составом полученного продукта. Образцы были также охарактеризованы методом локальной электронографии; результаты, в целом, согласуются с данными РФА (см. таблицу), а небольшие различия могут быть связаны с подготовкой образцов и трансформацией сульфидов под действием электронного или рентгеновского пучка.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры полученных наночастиц представлены на рис. 5. В спектрах меди образцов 1—4 наблюдается максимум  $Cu2p_{3/2}$  около 932,0 эВ, для образцов 5

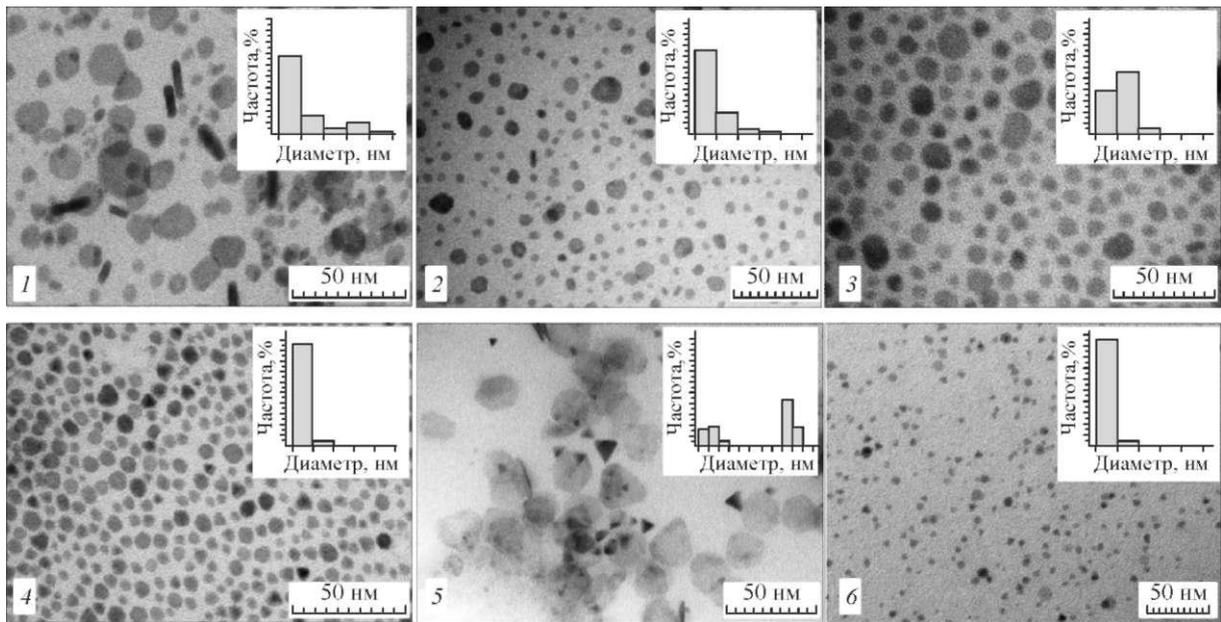


Рис. 4. Микрофотографии (ПЭМ) золь образцов 1–6 и диаграммы распределения частиц по размерам

и 6 максимум сдвинут к более высоким энергиям около 932,8 эВ, спутники "встряски" в области 944–948 эВ отсутствуют, что указывает на медь в степени окисления  $1+$  [31–33]. Положение Оже-линии  $CuL_{3MM}$ , как и модифицированный параметр Вагнера (сумма энергий связи  $Cu2p_{3/2}$  и кинетической энергии  $CuL_{3M_{1,2}M_{1,2}}$ ) примерно одинаковы для образцов 1–4 (1850,0±0,1 эВ) и заметно отличается для образцов 5 и 6 (1850,4 эВ), по-видимому, из-за вклада комплексов меди, осаждающихся из раствора при большом избытке тиосульфата. Основная линия спектра  $S2p$  может быть разложена на дублеты моносульфида  $S^{2-}$  с максимумом  $S2p_{3/2}$  при 161 эВ, дисульфида  $S_2$  с энергией связи около 162 эВ и линию с максимумом около 163 эВ, которую следует отнести к полисульфидной форме — продукту окисления поверхности сульфидов меди и/или сере в составе тиосульфата [31, 32]. Кроме того, имеется полоса около 166–169 эВ кислородсодержащих анионов, преимущественно сульфата и избыточного тиосульфата натрия, осажденных при высушивании раствора. Для образцов 5 и 6 вклад избыточного тиосульфата в спектры становится наибольшим, а одна из двух линий тиосульфата (около

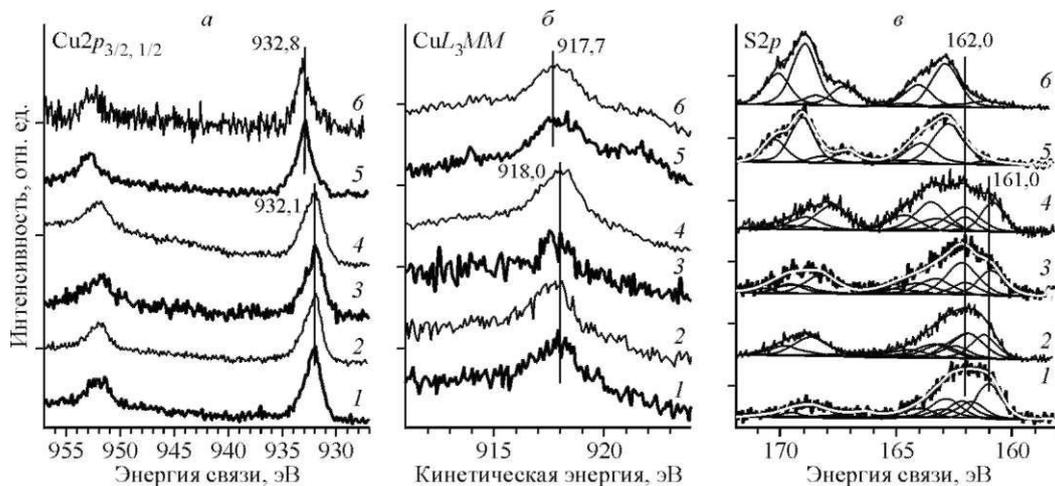


Рис. 5. Рентгенофотоэлектронные спектры образцов 1–6 (см. таблицу):  $Cu2p$  (а),  $CuLMM$ (б),  $S2p$  (в)

163 эВ) — значительно более интенсивной, чем сигналы ди- и моносulfидных анионов сульфиды меди. В образце 2 тиосульфат-ионы добавлены в эквимолярном соотношении, количество непрореагировавшего тиосульфата незначительно. Для образцов 1—4 интенсивности линий моносulfидных групп чуть выше или примерно равны интенсивности дисulfидных, что типично для ковеллина CuS и согласуется также с отношением интенсивностей соответствующих линий серы и меди (см. таблицу).

Таким образом, простой метод, включающий смешение и последующее нагревание водных растворов сульфата меди и тиосульфата натрия в присутствии ПВП, позволяет получить агрегативно устойчивые наночастицы преимущественно ковеллина CuS. Варьируя относительное количество тиосульфата, можно управлять размером и формой частиц и, тем самым, интенсивностью и положением плазмонного максимума в ближней ИК области. Размер частиц и величина плазмонного резонанса растут с увеличением концентрации тиосульфата, достигая максимума при исходном молярном отношении меди к тиосульфату, равном 1:5, когда образуются плоские наночастицы, в основном нанодиски, с латеральным диаметром около 30 нм. Однако нужно учитывать, что при больших избытках тиосульфата растворы содержат, наряду с коллоидными наночастицами, некоторое количество непрореагировавшего тиосульфатного комплекса меди.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен простой метод синтеза наночастиц сульфидов меди в системе сульфат меди— тиосульфат натрия нагреванием водных растворов при атмосферном давлении и относительно низкой температуре (95 °С). Показано, что при различных исходных молярных отношениях  $Cu^{2+}/S_2O_3^{2-}$  образуются наночастицы ковеллина, в большинстве случаев с небольшими примесями халькозина, дигенита и аналита. С уменьшением молярного отношения  $Cu^{2+}/S_2O_3^{2-}$  от 5 до 0,2 размер частиц в полученных гидрозолях увеличивается с 5 до 30—40 нм, растет интенсивность плазмонного максимума в ближней ИК области. При этом ширина запрещенной зоны сульфиды меди практически не изменяется. Наночастицы CuS, синтезированные при десятикратном избытке тиосульфата, вновь отличаются малым размером (около 4 нм) и низкой интенсивностью плазмонного максимума.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00280).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shipway A.N., Katz E., Willner I. // Chem. Phys. Chem. - 2000. - **1**. - P. 18 - 52.
2. Patrick R.A.D., Mosselmann J.F.W., Charnock J.M. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1997. - **61**. - P. 2023 - 2036.
3. Wang M., Xie F., Li W. et al. // J. Mater. Chem. A. - 2013. - **1**. - P. 8616 - 8621.
4. Ku G., Zhou M., Song S., Huang Q., Hazle J., Li C. // ACS Nano. - 2012. - **6**, N 8. - P. 7489 - 7496.
5. Xie Y., Carbone L., Nobile C. et al. // ACS Nano. - 2013. - **7**. - P. 7352 - 7369.
6. Xie Y., Riedinger A., Prato M. et al. // J. Am. Chem. Soc. - 2013. - **135**, N 46. - P. 17630 - 17637.
7. Jaque D., Maestro L.M., DelRosario B. et al. // Nanoscale. - 2014. - **6**. - P. 9494 - 9530.
8. Wang M., Xie F., Li W., Chena M., Zhao Y. // J. Mater. Chem. A. - 2013. - **1**. - P. 8616 - 8621.
9. Li J., Jiu T., Tao G.-H. et al. // J. Colloid Interf. Sci. - 2014. - **419**. - P. 142 - 147.
10. Мурадов М.Б., Эйвазова Г.М., Елчиев Я.М. // Прикладная физика. - 2010. - № 5. - С. 94 - 97.
11. Reijnen L., Meester B., Lange F.D. et al. // Chem. Mater. - 2005. - **17**. - P. 2724 - 2728.
12. Mao G., Dong W., Kurth Dirk G., Mohwald H. // Nano Lett. - 2004. - **4**. - P. 249 - 252.
13. Shen G., Chen D., Tang K. et al. // J. Solid State Chem. - 2003. - **173**. - P. 232 - 235.
14. Cheng F.M., Qi Z.Y., Xiao F.Q. et al. // Colloids Surf. A. - 2010. - **371**. - P. 14 - 21.
15. Botelho J.R., Souza A.G., Gondim A.D. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. - 2004. - **79**. - P. 309 - 312.
16. D'Ars de Figueiredo J.C. Jr., De Bellis V.M., Yoshida M.I. et al. // J. Therm. Anal. Cal. - 2005. - **79**. - P. 313 - 317.
17. Chen S.P., Mung X.X., Shuai O. et al. // J. Therm. Anal. Cal. - 2006. - **86**. - P. 767 - 774.

18. Ni Y., Liu H., Wang F. et al. // Appl. Phys. A. - 2004. - **79**. - P. 2007 - 2011.
19. Nafees M., Ali S., Rasheed K., Idrees S. // Appl. Nanosci. - 2012. - **2**. - P. 157 - 162.
20. Nafees M., Ali S., Idrees S., Rashid K., Shafique M.A. // Appl. Nanosci. - 2013. - **3**. - P. 119 - 124.
21. Simonescu C.M., Teodorescu V.S., Carp O. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. - 2007. - **88**. - P. 71 - 76.
22. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. - М.: Наука, 1990.
23. Справочник химика / Ред. Б.П. Никольский. - М.—Л.: Химия, 1964.
24. Itoh K., Kuzuya T., Sumiyama K. // Mat. Trans. - 2006. - **47**, N 8. - P. 1953 - 1956.
25. Klimov V., Haring Bolivar P., Kurz H. et al. // Appl. Phys. Lett. - 1995. - **67**, N 5. - P. 653 - 655.
26. Dhasade S.S., Patil J.S., Thombare J.V., Fulari V.J. // J. Shivaji University (Sci. and Tech.). - 2014—2015. - **41**, N 2. - P. 1 - 3.
27. Khiew P.S., Radiman S., Huang N.M., Ahamd Md.S. // J. Cryst. Growth. - 2004. - **268**. - P. 227 - 237.
28. Bajpai P.K., Yadav S., Tiwari A., Virk H.S. // Solid State Phenom. - 2015. - **222**. - P. 187 - 233.
29. Quintana-Ramirez P.V., Arenas-Arrocena Ma.C., Santos-Cruz J. et al. // Beilstein J. Nanotech. - 2014. - **5**. - P. 1542 - 1552.
30. Василевский А.М., Коноплев Г.А., Панов М.Ф. Оптико-физические методы исследований: Методические указания к лабораторным работам. - СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2011.
31. Sandstrom A., Shch Karev A., Paul J. // Miner. Eng. - 2005. - **18**. - P. 505 - 515.
32. Mikhlin Y., Vorobyev S., Saikova S., Tomashevich Y., Fetisova O., Kozlova S., Zharkov S. // New J. Chem. - 2016. - **40**, N 4. - P. 3059 - 3065.
33. Saikova S., Vorobyev S., Likhatski M., Romanchenko A., Erenburg S., Trubina S., Mikhlin Y. // App. Surface Sci. - 2012. - **258**, N 20. - P. 8214 - 8221.