

УДК 534.8:537.84

В.Л.Колесниченко, Г.З.Головерда

## СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В КООРДИНИРУЕМЫХ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ \*

Комплексующие полярные растворители использованы как среда для синтеза наночастиц оксидов металлов в коллоидном состоянии без применения ПАВ. Благодаря координации и хелатированию диэтиленгликоль и N-метилдиэтанолламин ингибируют реакции гидролиза алкоксидов железа, и реакционные растворы, содержащие стехиометрические количества всех реагентов, могут храниться неограниченно долго при комнатной температуре. Варьирование температуры (150–220 °С) позволяет регулировать скорость реакции и таким образом влиять на кинетику зародышеобразования и роста кристаллов оксидов железа. Монодисперсные наночастицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) синтезированы в диапазоне размеров 3.2–7.5 нм в среде диэтиленгликоля и до 16.8 нм — в среде N-метилдиэтанолламина. Оксигенирование этих коллоидов приводит к образованию стабильных коллоидов магнетита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Высокодисперсные образцы синтезированных оксидов продемонстрировали суперпарамагнитные свойства с высокой намагниченностью насыщения, что свидетельствует о спиновой упорядоченности. Активную поверхность наночастиц можно легко химически модифицировать в соответствии с планируемым техническим применением.

**Ключевые слова:** синтез, супермагнитные наночастицы, оксиды железа, коллоиды.

**ВВЕДЕНИЕ.** Ферриты металлов со структурой шпинели применяются в технике благодаря их ценным ферромагнитным свойствам, детально исследованным для массивных (макроскопических) образцов [1]. Постепенное уменьшение размера кристаллов приводит сначала к исчезновению доменной структуры, а затем к переходу из ферромагнитного к суперпарамагнитному состоянию, при котором вектор намагниченности образца теряет фиксированную ориентацию. Переход зависит не только от размера кристалла, но и от температуры, то есть для каждого нанокристалла существует температура блокировки ( $T_B$ ), выше которой он суперпарамагнитен, а ниже — ферромагнитен [2–4]. Сферы использования ферритов в таком новом качестве значительно расширены, включая носители информации с высокой плотностью записи — компьютерные диски. Принципиально новой областью применения является биология и медицина. Суперпарамагнитные частицы значительно меньше размера живой клетки, поэтому поведение их в организме заслуживает особого внимания. Важно отметить, что на фармакодинамику частиц мало

влияют их магнитные свойства, но она зависит от органической оболочки, в которую они заключены. В то же время в биомедицине магнитные свойства используют при создании меток для отслеживания динамики биомолекул, контрастных агентов для МРТ, носителей для направленной доставки лекарств, активных агентов для гипертермии [5–7].

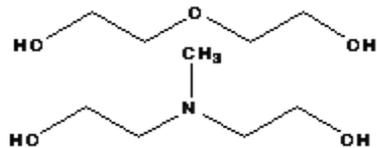
Цель работы — создание новой технологии синтеза — легко выполнимой, воспроизводимой, безопасной, недорогой — и получение высококачественных продуктов с широким спектром свойств, управляемым составом наночастиц, их размером и дисперсностью.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Синтез коллоидных наночастиц. Известно, что кинетика зародышеобразования и роста кристаллов влияет на качество конечного продукта, а именно, на размер частиц и на диапазон их размеров [8, 9]. Реакции гидратированных ионов металлов в водных средах протекают с настолько высокой скоростью, что контроль дисперсности частиц ограничен сравнительно крупными размерами [9, 10]. Для получения частиц

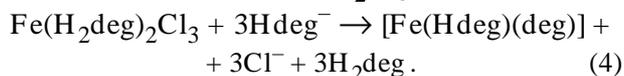
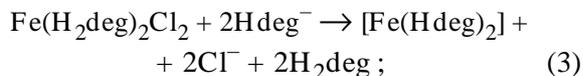
\* Работа выполнена при финансовой поддержке Национальных институтов здравоохранения США, гранты NIGMS-BUILD 8UL1GM118967-02, RCMI 2G12MD007595-06, SC3GM088042; NSF LA-SIGMA EPS-1003897, PREM DMR-0934111 и Консорциума по исследованию рака штата Луизиана.

меньшего размера, вплоть до нескольких нанометров, использованы приемы координационной химии в неводных растворах. Это позволило перейти от быстрых реакций ионного обмена к реакциям нуклеофильного замещения, кинетику которых можно легко регулировать.

С целью выбора наиболее подходящего растворителя рассматривались полярные координирующие растворители с высокой точкой кипения. Были опробованы двухатомные спирты, такие как этиленгликоль и диэтиленгликоль, а также 1,1,1-триметилпропан, 2-(2-бутоксипропанол) этанол и N-метилдиэтанолламин. Критериями пригодности служили: а) растворимость безводных хлоридов железа (II) и железа (III), других хлоридов переходных металлов и их гидратов; б) растворимость гидроксида натрия и в) сценарий происходящего после смешения растворов а и б. Оказалось, что по параметрам а и б проходили все перечисленные жидкости, и только диэтиленгликоль и N-метилдиэтанолламин (структура приведена ниже) оказались способными ингибировать реакцию осаждения.



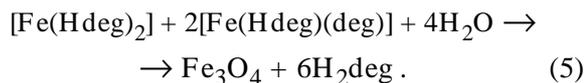
Вероятно, эта способность обусловлена образованием комплексов с использованием тридентатного хелатирующего лиганда (уравнения (1) и (2)), которые при добавлении сильного основания — раствора NaOH, или еще лучше — диэтиленгликолята натрия, депротонируются с образованием более прочных алкоксидных хелатных комплексов (уравнения (3) и (4)) ( $H_2deg =$  диэтиленгликоль):



Формулы промежуточных комплексов, приведенные в этой схеме, гипотетические, и основаны на известной закономерности для железа и других переходных металлов образовывать шестикоординированные октаэдрические структуры

с O-донорными лигандами. Все попытки выделить и охарактеризовать индивидуальные сольваты и алкоксиды железа (II) и железа (III) приводили к образованию смолообразных некристаллизующихся продуктов. По предварительным данным, в растворах хлоридов металлов в диэтиленгликоле устанавливается равновесие и присутствуют частично диссоциированные смешанолигандные сольватные комплексы.

Переход сольватных комплексов в алкоксидные сопровождается для железа (III) изменением оранжевого цвета на желто-зеленый, а для железа (II) — оба раствора бесцветны. Смешение двух растворов сольватов (1+2) не приводит к существенному визуальному эффекту, однако смешение растворов алкоксидов (3+4) вызывает изменение цвета на темно-коричнево-зеленый. Растворы обоих алкоксидов гидролитически неустойчивы и при добавлении воды постепенно осаждаются гидратированные оксиды железа. Ранее [11] нами было показано на примере нескольких переходных металлов, что собранные осадки могут быть использованы для получения нанокристаллических ферритов марганца, железа, кобальта, никеля и цинка. Намного лучшие результаты достигаются, если взять стехиометрическое количество воды:



Оказалось, что добавление четырёх эквивалентов воды к алкоксидному раствору, содержащему один эквивалент железа (II) и два эквивалента железа (III), не приводит к существенным визуальным изменениям даже при продолжительном хранении раствора в отсутствие воздуха. Существенные изменения наблюдаются при нагревании до температур от 150 до 220 °С, причем скорость реакции зависит от температуры. Систематическое исследование методом отбора проб при разных температурах и с привлечением метода динамического рассеяния света (ДРС) показало, что при температурах от комнатной до 100 °С растворы остаются истинными, а при более высоких температурах увеличивается светорассеяние. Это объясняется образованием зародышей и ростом нанокристаллов продукта реакции, который впоследствии был выделен и охарактеризован как оксид железа (II,III) (уравнение (5)) [12, 13].

Стабильность монодисперсного коллоида магнетита можно объяснить хорошо известным электростатическим механизмом с участием двойных электрических слоев. Хлорид натрия — побочный продукт реакции синтеза — растворим в диэтиленгликоле и существует в растворе в виде сольватированных ионов, которые и образуют заряженные оболочки вокруг наночастиц.

Эксперименты с диэтиленгликолями железа (II) и железа (III), взятыми отдельно, показали, что стабильные магнитные коллоиды не образуются. В результате гидролиза алкокисида железа (II) стехиометрическим количеством воды при 200–220 °С образуется черный магнитный осадок с низким выходом. Аналогичная реакция с раствором алкокисида железа (III) также приводит к агломерированию и осаждению магнитного продукта. Типичные размеры частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , полученных согласно уравнению (5), находятся в диапазоне 3–5 нм, в зависимости от разбавления, скорости нагрева и максимальной температуры (рис 1, *a*). Важно, что по мере окончания реакции рост светорассеяния прекращается, и даже при самых высоких температурах (до 220 °С) коллоиды оставались устойчивыми. Синтезы с использованием гидратированных хлоридов металлов, вместо безводных, также позволяют получать высококачественные наночастицы ферритов, однако, поскольку их коллоиды частично коагулируются, процедура обычно требует более длительного времени [12].

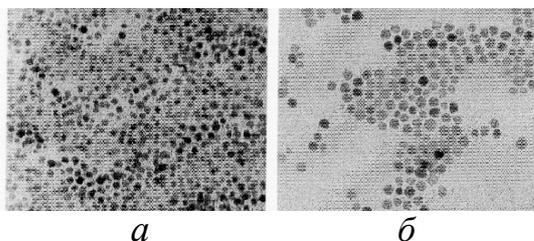


Рис. 1. Результаты электронной микроскопии наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  размером ~4.8 (*a*) и 7.5 нм (*б*). Масштабная метка — 20 нм.

Попытка синтезировать частицы меньшего размера с применением технологии впрыскивания привела к образованию продукта, мало отличающегося от полученного постепенным нагревом [13]. Для получения наночастиц большего размера был применен метод последовательного наращивания. Сначала синтезировали диэтиленгликолевый коллоид магнетита (4.8 нм) обы-

чным способом (уравнение (5)). Контрольный тест с помощью ДРС показал, что коллоид содержит только дискретные частицы. На второй стадии к полученному коллоиду добавили свежую реакционную смесь, содержащую удвоенное количество всех компонентов, и температуру медленно повышали, надеясь, что медленная реакция приведет к дальнейшему росту кристаллов, полученных на первой стадии, а не к образованию новых зародышей. После повторения этого цикла получен диэтиленгликолевый коллоид, содержащий наночастицы размером 7.5 нм (рис 1, *б*) [14].

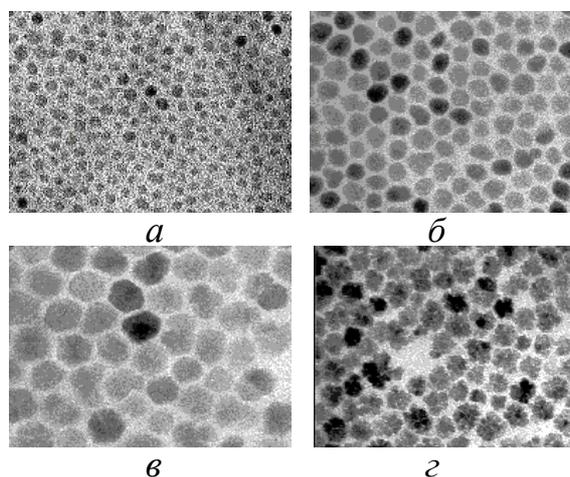


Рис. 2. Результаты электронной микроскопии наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  размером 4.8 (*a*), 12.7 (*б*) и 16.8 нм (*в*); агрегаты, образовавшиеся на ранней стадии синтеза (30 мин) (*г*). Масштабная метка — 20 нм.

Отдельная серия экспериментов была проведена в диэтиленгликоле (рис. 2, *a*), в смеси диэтиленгликоля с N-метилдиэтаноломином (1:1) (*б*) и в чистом N-метилдиэтанолamine с использованием гидратированных хлоридов железа (II и III) и NaOH, взятых в одинаковой стехиометрической пропорции 1:2:4 соответственно (*в*). Реакции, проведенные в идентичных условиях, позволили синтезировать наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  размерами 5.7, 12.7 и 16.8 нм (рис 2) [12]. В ходе этих экспериментов мы получили подтверждение, что механизм роста наночастиц может включать образование агрегатов из малых наночастиц, которые впоследствии перекристаллизуются с образованием частиц большего размера. Подобное явление наблюдалось ранее и исследовалось моделированием молекулярной динамики [9, 15, 16].

Описанные в этой работе синтетические раз-

работки были впоследствии использованы для получения наноматериалов с ценными магнитными свойствами [17–21].

*Свойства полученных продуктов.* Как было отмечено выше, продукт реакции (5) мог быть получен в чисто коллоидном состоянии, если использовалось стехиометрическое количество воды и общая концентрация железа в растворе была 0.05 моль/кг раствора (хотя верхний предел концентрации не установлен). О дисперсности коллоидов судили по данным ДРС с использованием прибора Malvern Zetasizer Nano ZS. Гидродинамический размер частиц в коллоидах обычно составлял 7–8 нм, что соответствовало 4.5–5.0 нм согласно электронной микроскопии.

Известно, что оксид железа (II,III) (магнетит) способен спонтанно окисляться кислородом воздуха с образованием гамма-модификации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит) при обычных условиях, и эта реакция может происходить достаточно быстро, если наночастицы малы. С учетом этого все вышеописанные синтезы и последующие обработки были проведены в условиях тщательной защиты от воздуха. Все полученные коллоиды магнетита окрашены в почти черный цвет, который в тонком слое или при сильном разбавлении выглядел коричнево-зеленым. Эта окраска коррелирует с черным цветом твердого магнетита, а также с тем фактом, что многие смешановалентные системы сильно поглощают в видимой области. Для получения коллоидов маггемита коллоиды магнетита выдерживались к атмосфере кислорода при интенсивном перемешивании в течение 7 дней. Согласно тестированию методом ДРС, коллоиды оставались неагрегированными, однако изменение цвета от почти черного до оранжево-коричневого со значительно меньшей интенсивностью свидетельствовало об окислении ( $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ ) в наночастицах магнетита. Редокс-титрование порошков, выделенных из окисленных и неокисленных коллоидов, служило дополнительным методом идентификации продуктов.

Если принять во внимание разницу в плотности магнетита ( $5.18 \text{ г/см}^3$ ) и маггемита ( $4.87 \text{ г/см}^3$ ) [1], то окисление  $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  должно сопровождаться увеличением размера частиц на 3 %, что практически невозможно обнаружить с помощью методов, использованных для исследований в этой работе.

В зависимости от поставленной задачи синтезированные коллоиды магнетита и маггемита подвергались различной обработке. В частности, добавление к коллоидам олеиновой кислоты вызывало полное осаждение магнитных осадков, которые, после промывки спиртами, были использованы для идентификации порошковой рентгеновской дифрактометрией и для характеристики методами электронной микроскопии и магнитных измерений. Добавление к диэтиленгликолевому коллоиду этилацетата также приводило к их коагуляции, и собранные магнитные продукты использовались для термогравиметрии (ТГ), химического анализа или для исследования водных коллоидных систем, стабилизированных многоосновными органическими гидроксикислотами. Как правило, выход твердых продуктов реакции после осаждения, промывки спиртами, сушки в вакууме и перерасчета (с учетом ТГ) был близок к теоретическому. Термогравиметрические исследования проводились на приборе Perkin–Elmer STA 6000.

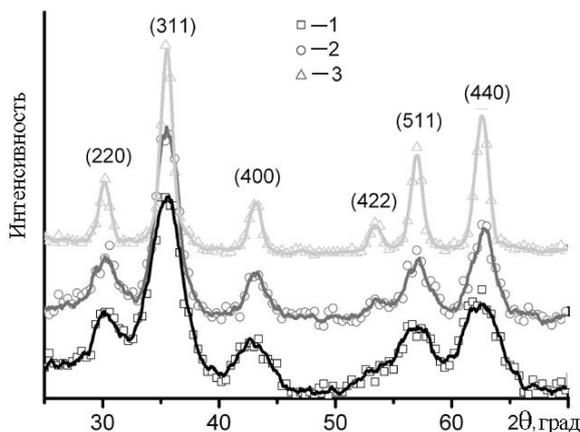


Рис. 3. Порошковые рентгенограммы наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  разного размера: 1 – 2.9; 2 – 3.9; 3 – 7.8 нм.

Порошковые продукты идентифицировали с помощью электронной микроскопии (JEOL JEM 2010, J.He, Tulane University) (рис. 1, 2) и рентгеновской дифрактометрии (Rigaku MiniFlex-II,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Набор дифрактограмм, полученных для порошков с разным размером частиц, показан на рис. 3. Уширение линий использовали для оценки размера кристаллитов; результаты коррелировали со значениями, полученными электронной микроскопией. Дифрактограм-

мы оксигенированных образцов практически не отличались от дифрактограмм исходного магнетита, что позволило идентифицировать окисленные продукты как  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит). Незначительное различие (до  $0.3^\circ$ ), известное для массивных образцов, не наблюдалось для порошков наночастиц из-за уширения линий.

Исследования магнитных свойств проводили с помощью магнетометра Quantum Design MP-MS-XL SQUID в интервале температур 5–300 К и в диапазоне полей 0–5 Тл (L. Spinu, University of New Orleans) [14]. Порошкообразные образцы в форме олеатов диспергировали в расплавленном парафине (5+95 % по весу), таким образом удавалось сводить до минимума межчастичное магнитное взаимодействие.

**Магнитные свойства синтезированных наночастиц оксидов железа**

Образец, нм	$M_1^*$	$M_2^{**}$	$T_B, \text{ К}^{***}$	$H_C, \text{ Ое}^{****}$
	emu/g			
$\text{Fe}_3\text{O}_4, 3.2$	—	49	$\leq 5$	0
$\text{Fe}_3\text{O}_4, 4.8$	75	58	15	175
$\text{Fe}_3\text{O}_4, 7.5$	82	70	55	275
$\text{Fe}_3\text{O}_3, 4.8$	59	46	16	150

\* Намагниченность насыщения в поле 50 кОе при температуре 5 К, \*\* 300 К; \*\*\* температура блокировки в поле 50 Ое; \*\*\*\* коэрцитивная сила при температуре 5 К.

В таблице представлены результаты измерений для трех образцов магнетита с частицами разного размера и одного образца маггемита, полученного окислением одного из образцов магнетита и имеющего, соответственно, тот же размер частиц. Приведенные значения рассчитаны, с учетом данных ТГ, на грамм чистого оксида железа. Как и следовало ожидать, меньшие частицы показывают значения температуры блокировки, намагниченности и коэрцитивной силы ниже, чем большие частицы. Объясняется это тем, что пропорция поверхности к объему у малых наночастиц выше, чем у больших, а именно, атомы, находящиеся в толще нанокристалла, вносят основной вклад в упорядоченную спиновую структуру.

Как видно из таблицы, окисление магнетита в маггемит без изменения размера частиц сопровождается снижением намагниченности насыщения на 20 %, что коррелирует с данными для

массивных образцов (100 и 80 emu/g для магнетита и маггемита [1]). Заслуживают внимания сравнительно высокие значения намагниченности, что весьма необычно для малых частиц.

*Методики синтеза.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -коллоид (4.5–5.0 нм).* Все реагенты использовали в форме стандартных растворов в диэтиленгликоле:  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeCl}_2$  — 0.5 моль/кг каждый;  $\text{H}_2\text{O}$  — 1 и  $\text{NaNdeg}$  — 1.3 моль/кг (получен реакцией металлического Na с диэтиленгликолем). Все манипуляции, кроме оксигенирования, проводили в атмосфере азота в перчаточном боксе. В типичном эксперименте стандартные растворы  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaNdeg}$  смешивали в следующих пропорциях: 6 г (3 ммоль) + 3 г (1.5 ммоль) + 7 г (7 ммоль) + 10 г (13 ммоль). (Особые предосторожности следует соблюдать при манипулировании этими растворами, так как из-за их высокой вязкости можно невольно нарушить стехиометрию реакции, что, в свою очередь, может привести к изменению свойств полученных коллоидов). Полученный зелено-коричневый раствор смешивали с 64 г диэтиленгликоля и поднимали температуру от 25 до 180 °С за 20 мин. Нагревание при этой температуре продолжали в течение 2 ч, а затем при 200 °С — еще ~1 ч. Общая концентрация железа в полученных таким образом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -коллоидах составляла 0.05 моль/кг.

*$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  коллоид (4.5–5.0 нм).* Эти коллоиды получены оксигенированием коллоидов магнетита сухим кислородом при комнатной температуре в течение недели при интенсивном перемешивании для ускорения процесса. Во время процесса оксигенирования цвет раствора менялся с коричнево-черного на темно-оранжево-коричневый.

**ВЫВОДЫ.** Наночастицы обоих магнитных оксидов железа, магнетита и маггемита, были синтезированы в диапазоне размеров 3.2–7.5 нм в виде стабильных коллоидов в диэтиленгликоле без применения ПАВ. Усиление комплексообразующей силы среды с помощью N-метилдиэтанолamina позволило увеличить размер частиц до 16.8 нм. Синтезированные наночастицы имеют активную поверхность, что может быть использовано для их химической модификации с целью применения в той или иной области техники; они продемонстрировали необычно высокие значения намагниченности насыщения, что обусловлено упорядоченностью их кристаллической и спиновой структуры.

Авторы выражают благодарность Сергею Васильевичу Волкову и всем сотрудникам отдела физико-неорганической химии за постоянный интерес к нашей работе.

**РЕЗЮМЕ.** Комплексоутворюючі полярні розчинники використані як середовище для синтезу наночастинок оксидів металів у колоїдному стані без застосування ПАР. Завдяки координації та хелатуванню діетиленгліколь і N-метилдіетаноламін інгібують реакції гідролізу алкоксидів заліза і реакційні розчини, що містять стехіометричні кількості всіх реагентів, можуть зберігатися необмежено довго при кімнатній температурі. Варіювання температури (150–220 °C) дозволяє регулювати швидкість реакції і таким чином впливати на кінетику зародкоутворення і росту кристалів оксидів заліза. Монодисперсні наночастинок магнетиту ( $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ) синтезовані в діапазоні розмірів 3.2–7.5 нм у середовищі діетиленгліколю і до 16.8 нм — у середовищі N-метилдіетаноламіну. Оксигенування цих колоїдів приводить до утворення стабільних колоїдів маггеміту ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Високодисперсні зразки синтезованих оксидів продемонстрували суперпарамагнітні властивості з високою намагніченістю насичення, що свідчить про спінову впорядкованість. Активна поверхня наночастинок може бути легко хімічно модифікована відповідно до планованого технічного застосування.

**Ключові слова:** синтез, супермагнітні наночастинок, оксиди заліза, колоїди.

**SUMMARY.** Complexing polar solvents were used as a medium for the synthesis of nanoparticles of metal oxides in the colloidal state without any surfactants. By coordinating and chelating, diethylene glycol and N-methyldiethanolamine inhibit hydrolysis reaction of iron alkoxide, and reaction solutions containing stoichiometric amounts of all reagents can be stored indefinitely at ambient temperature. Variation of temperature (150–220 °C) allows to adjust the reaction rate and thus affect the kinetics of nucleation and crystal growth of iron oxide. The monodisperse nanoparticles of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) synthesized in the size range 3.2–7.5 nm among diethylene glycol and 16.8 nm in the medium of N-methyldiethanolamine. These colloids oxygenation results in the formation of stable colloids of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Highly dispersed oxide samples synthesized have shown superparamagnetic properties with high saturation of magnetiza-

tion, thus indicating spin ordering. The active surface of the nanoparticles may easily be chemically modified in accordance with the proposed technical implementation.

**Keywords:** synthesis, superparamagnetic nanoparticles, iron oxides, colloids.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The Iron Oxides. -Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
2. *Roduner E.* Nanoscopic Materials. Size-Dependent Phenomena. -Cambridge: RSC Publ., 2006.
3. *Jiles D.* Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. -CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
4. *Gubin S.P.* Magnetic Nanoparticles. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2009.
5. *Волков С.В., Ковальчук Є.П., Огенко В.М., Реушняк О.В.* Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. -Київ: Наук. думка, 2008.
6. *Liu G., Gao J., Ai H., Chen X.* // *Small.* -2013. -**9**, № 9–10. -P. 1533.
7. *Ling D., Hyeon T.* // *Ibid.* -2013. -**9**, № 9–10. -P. 1450.
8. *Peng X., Manna L., Yang W. et al.* // *Nature.* -2000. -**404**. -P. 59.
9. *Park J., Prisman V., Matijevic E.* // *J. Phys. Chem. B.* -2001. -**105**. -P. 11630.
10. *Jolivet J.-P., Cassaignon S., Chaneac C. et al.* // *J Sol-Gel Sci Technol.* -2008. -**46**. -P. 299.
11. *Caruntu D., Remond Y., Chou N. H. et al.* // *Inorg. Chem.* -2002. -**41**. -P. 6137–6146.
12. *Caruntu D., Caruntu G., Yuxi C. et al.* // *Chem. Mater.* -2004. -**16**. -P. 5527.
13. *Goloverda G., Jackson B., Kidd C., Kolesnichenko V.* // *J. Magn. Magn. Mater.* -2009. -**321**. -P. 1372.
14. *Kucheryavy P., He J., John V.T. et al.* // *Langmuir.* -2013. -**29**. -P. 710.
15. *Banfield J.F., Welch S.A., Zhang H.* // *Science.* -2000. -**289**. -P. 751.
16. *Zhang H., Waychunas G.A., Banfield J.F.* // *J. Phys. Chem. B.* -2015. -**119**. -P. 10630–10642.
17. *Gustafsson S., Fornara A., Petersson K. et al.* // *Crystal Growth & Design.* -2010. -**10**, № 5. -P. 2279.
18. *Yelenich O.V., Solopan S.O., Kolodiazhnyi T.V. et al.* // *Solid State Sciences.* -2013. -**20**. -P. 115.
19. *Yelenich O.V., Solopan S.O., Kolodiazhnyi T.V. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* -2014. -**146**. -P. 129.
20. *Hugounenq P., Levy M., Alloyeau D. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* -2012. -**116**. -P. 15702.
21. *Fornara A., Johansson P., Petersson K. et al.* // *Nano Lett.* -2008. -**8**, № 10. -P. 3423.

Університет Ксав'є, Нью Орлеан, Луїзіана, США

Поступила 25.08.2015