

02

Особенности комбинационного рассеяния света эпитаксиальными пленками сульфида и сульфида-селенида свинца

© А.В. Федоров¹, А.В. Баранов¹, С.П. Зимин^{2,3}

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
150003 Ярославль, Россия

³ Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
150007 Ярославль, Россия

e-mail: zimmin@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 23.01.2022 г.

В окончательной редакции 23.01.2022 г.

Принята к публикации 07.02.2022 г.

Получены и проанализированы спектры комбинационного рассеяния (КР) эпитаксиальными пленками n -PbS(111) толщиной 1–2 μm , выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках BaF₂(111). Регистрация спектров проводилась при низком уровне возбуждения КР — 0.36 $\text{mW}/\mu\text{m}^2$, не вызывающем фото- и термодеструкцию пленок. Показано, что в соответствии с правилами отбора по симметрии полосы в спектрах соответствуют обертонным или комбинационным тонам фононных мод PbS в особых точках зоны Бриллюэна. Проведен анализ полос оксидов и оксисульфатов свинца, которые могут маскировать полосы сульфида свинца. Полученные данные использованы при анализе зарегистрированных спектров комбинационного рассеяния эпитаксиальными пленками тройного твердого раствора PbS_{0.5}Se_{0.5}.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, низкий уровень возбуждения, фотоокисление, эпитаксиальные пленки, сульфид свинца, сульфид-селенид свинца.

DOI: 10.21883/OS.2022.07.52722.3193-22

Введение

Сульфид свинца (PbS), являясь узкозонным полупроводником с прямой зоной (0.4 eV при 300 K), широко применяется при изготовлении излучателей и детекторов ИК диапазона, газовых сенсоров, лазеров, термоэлектрических элементов и т.д. [1–3]. Большое значение боровского радиуса экситона (18 nm) позволяет реализовывать квантовые размерные эффекты в наночастицах сульфида свинца достаточно больших размеров [4]. В последние годы наблюдается большой интерес к созданию квантовых точек, квантовых нитей и других низкоразмерных объектов PbS для применения в перспективных устройствах опто- и нанoeлектроники, в термоэлектрических системах, приборах альтернативной энергетики и т.д. [5–8]. Анализ литературных источников, в частности [9–15], показывает, что при исследовании объемных и наноструктурированных образцов сульфида свинца авторы широко применяют метод комбинационного рассеяния (КР) света, который позволяет описать энергии фононов в системе и связать его с особенностями химического состава и структуры материала. При этом часто встречаются противоречия в разных работах при регистрации и идентификации тех или иных полос, относящихся к фононам PbS, что во многом объясняется сильными фотоокислительными и термическими явлениями при воздействии лазерного луча в процессе регистрации спектров КР. Фотодеструктивные процессы

для сульфида свинца и родственных халькогенидных материалов PbTe и PbSe при исследованиях спектров КР детально рассмотрены в работах [16–22]. Анализ литературных данных о спектрах КР сульфида свинца показывает, что авторы, несмотря на предсказанный запрет КР первого порядка, часто относят достаточно интенсивные полосы КР к поперечным (ТО) и продольным (ЛО) фононам PbS [10–12 и др.]. Снятие этого запрета теоретически возможно при искажении симметрии кристаллической решетки при легировании и уменьшении размеров до единиц нанометров, но корректность идентификации этих полос в каждом конкретном случае требует дополнительного обоснования.

В наших предыдущих работах [22, 23] показано, что фотоокислительные процессы в халькогенидах свинца PbTe, Pb_{1-x}Eu_xTe ($x \leq 0.10$), PbSe, Pb_{1-x}Sn_xSe ($x \leq 0.06$) и Pb_{1-x}Eu_xSe ($x \leq 0.16$) могут быть сведены к минимуму при уменьшении уровня возбуждения. Это позволяло в случае эпитаксиальных пленок с высоким структурным совершенством наблюдать в спектрах КР только обертона и комбинационные тона фононов в особых точках зоны Бриллюэна в соответствии с теоретическими предсказаниями. Целью настоящей работы явилось продолжение исследований в этом направлении путем регистрации спектров КР монокристаллических эпитаксиальных пленок PbS в условиях низкого уровня возбуждения (0.36 $\text{mW}/\mu\text{m}^2$) и сравнения наблюдаемых экспериментальных полос с теоретическими расчетами.

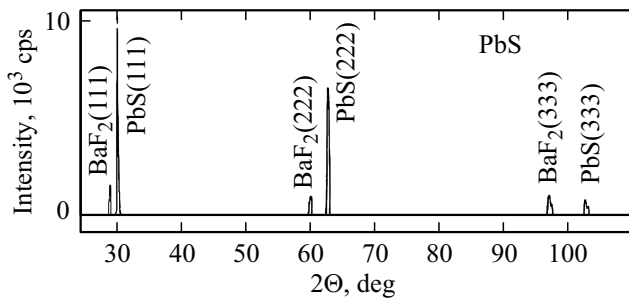


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма эпитаксиальной системы PbS/BaF₂(111) в излучении кобальтового источника ($\lambda = 1.79 \text{ \AA}$).

Экспериментальная часть

Исследуемые пленки *n*-PbS толщиной 1–2 μm были выращены на подложках BaF₂(111) методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Температура подложки в процессе роста составляла 640–670 К. Близость величин постоянной решетки (6.19 Å для BaF₂ и 5.94 Å для PbS, 300 К) и температурных коэффициентов линейного расширения ($19.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для BaF₂ и $19.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для PbS, 300 К) для пленки и подложки обеспечили условия эпитаксиального роста слоев сульфида свинца. Рентгеновский дифракционный анализ (рис. 1) показал высокое структурное совершенство однофазных (111)-ориентированных пленок PbS. Часть пленок была дополнительно легирована натрием (~ 1%), что приводило к *p*-типу проводимости пленок PbS(Na). Измерения выполнялись также на пленках PbS_{1-x}Te_x/BaF₂(111) с $x = 0.03$ и $x = 0.05$ и слоях PbS_{1-x}Se_x/BaF₂(111) с $x = 0.5$, выращенных в аналогичных режимах метода МЛЭ. Интегральный состав $x = 0.5$ в пленках PbS_{1-x}Se_x был определен методом энергодисперсионного рентгеновского анализа. Известно [24], что твердые растворы PbS_{1-x}Se_x склонны к спинодальному распаду на несколько фаз. На основании рентгеновского дифракционного анализа было установлено присутствие в образце двух фаз с $x = 0.51$ (~ 40%) и $x = 0.39$ (~ 60%).

Спектры КР были получены в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре с использованием спектрометра микро-КР InVia (Renishaw, Великобритания). Для возбуждения спектров использовалось излучение Ar⁺2-лазера с длиной волны 514.5 nm. Особенность регистрации спектров состояла в минимизации плотности мощности возбуждающего излучения без потери в интенсивности сигнала КР за счет использования специальной системы Renishaw Streamline™ Plus [22]. В этом случае возбуждающее излучение с мощностью 6 mW фокусировалось на образец не как обычно в пятно с диаметром ~ 2 μm, а в полосу с размерами ~ 1 × 50 μm. Это позволяло снизить плотность мощности лазерного излучения на поверхности образца примерно в 17 раз (до 0.36 mW/μm²) без потери в интенсивности сигнала

КР, поскольку при использовании Streamline™ вся 2D-система пикселей регистрирующей ПЗС-матрицы (CCD-камеры) задействована при регистрации спектра КР со всей облучаемой области образца. Время накопления сигнала составляло по 20 min с трех различных участков образца, в последующем происходило усреднение результатов.

Результат и обсуждение

На рис. 2 приведены спектры КР для эпитаксиальных пленочных структур на основе сульфида свинца. Для пленок PbS в интервале 60–250 см⁻¹ впервые экспериментально наблюдается набор из 8 полос при 81, 95, 104, 127, 135, 156, 186 и 197 см⁻¹. Анализ литературных источников показывает, что обычно для этого интервала сообщается об одной-двух полосах, максимальный набор из пяти полос (60, 80, 96, 156, 205 см⁻¹) описан Yin в [14] и для четырех полос (78, 126, 136, 180 см⁻¹) представлен Abu-Nariri в [9]. Стоит отметить, что численные значения полос в [9,14] при сравнении между собой различаются, но взятые вместе совпадают с набором значений нашего эксперимента.

При анализе полученных экспериментальных результатов необходимо учитывать не только теоретически предсказанные полосы сульфида свинца [25–28], но и известные экспериментальные полосы оксидов и окисульфатов свинца. Результаты рассмотрения сведены в таблице, где показаны теоретические данные из наиболее значимых работ [25,27], наши предположения на основании анализа фоновых дисперсионных кривых PbS вдоль главных направлений в зоне Бриллюэна [28] и данные о наличии в этой области оксидных фаз. Анализ данных таблицы показывает, что экспериментальный набор из 8 полос полностью соответствует обертонам и комбинационным тонам фононов в различных критических точках зоны Бриллюэна. В то же время на некоторые полосы может произойти наложение полос от оксидных и окисульфатных фаз свинца, при этом в

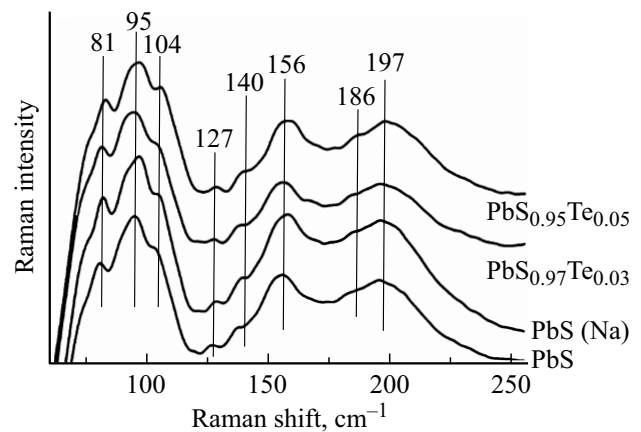


Рис. 2. Спектры КР пленочных структур на основе PbS.

Отнесение полос в спектре КР эпитаксиальных пленок PbS обертонам и комбинационным тонам фононов в различных критических точках зоны Бриллюэна

Стоксов сдвиг, cm^{-1}	Данные [25,27]	Данные настоящей работы	Наличие оксидных фаз
81	—	2TA(X)	+ [18,29]
95	LA(X)+TA(X) [25]	LA(X)+TA(X)	—
104	2LA(X) [25]	2LA(X) и/или 2TA(L)	—
127	TO(Δ)+TA(Δ) [25]	TO(X)+TA(X)	—
135	—	TO(X)+LA(X)	+ [17–19]
156	LA(L)+TA(L) [25] TA(Σ)+TO(Σ) [27]	LA(L)+TA(L)	—
186	—	2TO(X)	+ [17]
197	2LA(L) [25] 2TO(Δ) и/или 2TO(Σ) [27]	2LA(L)	—

ряде случаев вклад от этих фаз может быть преобладающим. Так, например, замечено, что полоса 81 cm^{-1} присутствует в спектрах для всех ранее изученных халькогенидов свинца (PbTe, PbSe, тройные твердые растворы на их основе) [22,23]. Это позволяет заключить, что полоса 81 cm^{-1} имеет природу, связанную преимущественно с оксидными фазами свинца, которые могут как изначально присутствовать на поверхности, так и появляться в процессе фотоокислительных реакций при воздействии лазерного луча. Анализ литературных данных показывает, что полоса $135\text{--}140 \text{ cm}^{-1}$ очень чувствительна к фотоокислительным процессам и может быть использована для их описания. Если вернуться к рассмотренным ранее отличиям в спектрах КР, приведенным в [9,14], то можно заключить, что уменьшение плотности мощности возбуждающего излучения в эксперименте Yin [14] обеспечило уменьшение фото- и термодegradационных явлений в образце и позволило зарегистрировать реальные спектры КР сульфида свинца.

На рис. 2 дополнительно приведены спектры КР для пленок сульфида свинца с акценторной примесью натрия и для пленок твердого раствора $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$ с $x = 0.03$ и $x = 0.05$. Анализ показывает, что, во-первых, в случае дополнительного введения натрия и в случае замены небольшой части серы на теллур не происходит изменения спектров КР с появлением (исчезновением) полос по сравнению с пленками чистого сульфида свинца. Во-вторых, хорошая воспроизводимость спектров не только при многократных исследованиях на одном образце, но и на различных образцах при небольшой вариации их состава позволяет говорить о достоверности применяемой методики регистрации спектров КР в условиях низкого уровня возбуждения.

Данные таблицы для PbS в совокупности с результатами работ [22,23] для PbTe и PbSe позволяют анализиро-

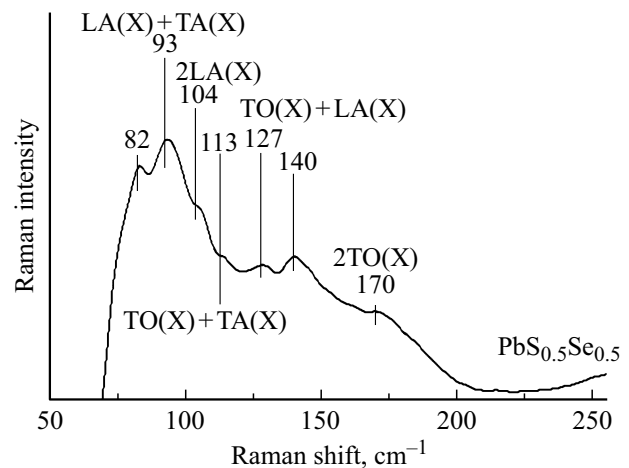


Рис. 3. Спектр КР пленки $\text{PbS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

вать спектры КР и описывать картину фононных мод для всего класса бинарных соединений халькогенидов свинца PbX ($X = \text{S, Se, Te}$). При этом надо иметь в виду, что некоторые полосы PbX могут быть замаскированы достаточно интенсивными полосами оксидных фаз, возникающих при фотоокислительных процессах в результате воздействия возбуждающего КР лазерного излучения. Важно отметить, что собранная воедино информация об особенностях спектров КР для бинарных соединений PbX позволяет перейти к анализу спектров КР для тройных твердых растворов на основе PbX ($\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ и др.). Рассмотрим конкретный пример для эпитаксиальных пленок твердого раствора $\text{PbS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

На рис. 3 представлен спектр КР для системы $\text{PbS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}/\text{BaF}_2(111)$. Специфической особенностью спектра КР явилось появление новой широкой полосы $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$, не характерной для сульфида свинца (таблица) и селенида свинца [22,25]. Наличие полосы 176 cm^{-1} отмечалось также в работе Shao [30] для наноструктур твердых растворов $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ при значениях в интервале $0.4\text{--}0.6$. При анализе важно иметь в виду, что хотя наборы полос для сульфида и селенида свинца по частотам близки друг к другу, но интерпретируются различными колебательными модами фононов [25]. Поэтому при анализе полос для тройного твердого раствора $\text{PbS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ необходимо было сравнивать полосы для PbS и PbSe одинаковой природы. Известно, что полоса $2\text{TO}(X)$ соответствует 140 cm^{-1} для PbSe [22,25] и 186 cm^{-1} для PbS (таблица). Тогда в предположении, что исследуемый образец $\text{PbS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ является одномодовым смешанным кристаллом [31], полоса $2\text{TO}(X)$ должна находиться посередине между двумя этими значениями ($\sim 163 \text{ cm}^{-1}$). Особенностью экспериментальных образцов, как было указано выше, является наличие двух близких фаз с $x = 0.51$ ($\sim 40\%$) и $x = 0.39$ ($\sim 60\%$). С точки зрения интерпретации спектров КР это будет приводить к уширению полосы $2\text{TO}(X)$ и ее сдвигу

от ожидаемой частоты 163 cm^{-1} в сторону значений, характерных для сульфида свинца (170 cm^{-1}). Согласно данным [22,25], полоса TO(X)+LA(X) для PbSe соответствует $120\text{--}122\text{ cm}^{-1}$, а для сульфида свинца по результатам настоящей работы — 135 cm^{-1} . В этом случае экспериментально наблюдаемая широкая полоса 127 cm^{-1} для $\text{PbS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (рис. 3) может быть объяснена колебаниями TO(X)+LA(X) . Полоса 113 cm^{-1} для тройного твердого раствора связана, вероятно, с колебаниями TO(X)+TA(X) , поскольку частоты этих колебаний в селениде свинца [22] и сульфиде свинца (таблица) составляют 106 и 127 cm^{-1} соответственно. Полоса, соответствующая колебаниям 2LA(X) , находится для PbSe и PbS при 91 cm^{-1} [22] и 110 cm^{-1} [25], поэтому полоса 104 cm^{-1} для $\text{PbS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ может быть приписана 2LA(X) . Полоса 93 cm^{-1} для $\text{PbS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ связана, по нашему мнению, с колебаниями LA(X)+TA(X) , поскольку аналогичные колебания для селенида свинца и сульфида свинца присутствуют при 82 cm^{-1} [22] и 95 cm^{-1} [25] соответственно. Оставшиеся полосы при 82 и 140 cm^{-1} , как отмечалось выше и в [22], возможно связаны с фотоокислительными процессами. На основании проведенных оценок можно заключить, что исследуемые эпитаксиальные пленки $\text{PbS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ по существующей классификации [31] могут быть отнесены к одномодовым смешанным кристаллическим материалам с поправкой на процессы спиноподобного распада.

Заключение

Данная работа завершает цикл исследований, посвященных изучению спектров КР для эпитаксиальных пленок халькогенидов свинца PbX ($X = \text{S, Se, Te}$) в условиях низкого уровня возбуждения. Показано, что применяемый подход, приводящий к значительному уменьшению фотодеградационных явлений в анализируемой области, позволил впервые для PbTe , PbSe , PbS экспериментально описать широкий набор полос КР с частотами, совпадающими с частотами обертонов и комбинационных тонов фононов материала в различных критических точках зоны Бриллюэна. Это оказалось возможным за счет использования эпитаксиальных монокристаллических пленок исследуемых материалов с высоким структурным совершенством. Применение других объектов, например поликристаллических пленок, привело бы к частичному искажению спектров за счет присутствия оксидных фаз на границах зерен. Важно отметить, что измерение спектров КР в условиях низкого уровня возбуждения не исключает полностью прохождения фотоокислительных реакций, кроме этого, приповерхностный слой образцов может быть частично окисленным уже перед проведением эксперимента. Поэтому в процессе идентификации полос обертонов и комбинационных тонов фононов PbX необходимо дополнительно принимать во внимание возможные полосы от оксидных фаз, имеющие по

частотам близкие значения и способные маскировать характеристические полосы PbX .

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0017 и инициативной НИР ЯрГУ. Авторы признательны С.В. Васильеву и В.В. Осокину за результаты анализа спиноподобного распада пленок $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ в центре коллективного пользования „Диагностика микро- и наноструктур“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (Наука, Москва, 1968).
- [2] T.Fu. *Sensors. Actuators B: Chemical*, **140** (1), 116 (2009). DOI: 10.1016/j.snb.2009.03.075
- [3] S. Kumar, Z.H. Khan, M.A. Majeed, K.M. Husain. *Curr. Appl. Phys.*, **5**, 561 (2005). DOI: 10.1016/j.snb.2009.03.075
- [4] F.W. Wise. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 773 (2000). DOI: 10.1021/ar970220q
- [5] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. *Наноструктурированные халькогениды свинца* (Изд-во ЯрГУ, Ярославль, 2011).
- [6] N. Sukharevska, D. Bederak, V.M. Goossens, J. Momand, H. Duim, D.N. Dirin, M.V. Kovalenko, B.J. Kooi, M.A. Loi. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 5195 (2021). DOI: 10.1021/acsami.0c18204
- [7] T. Blachowicz, A. Ehrmann. *Appl. Sci.*, **10**, 1743 (2020). DOI: 10.3390/app10051743
- [8] X. Zhang, Y. Chen, L. Lian, Z. Zhang, Y. Liu, L. Song, C. Geng, J. Zhang, S. Xu. *Nano Res.*, **14**(3), 628 (2021). DOI: 10.1007/s12274-020-3081-5
- [9] A. Abu-Hariri, A.K. Budniak, F. Horani, E. Lifshitz. *RSC Adv.*, **11**, 30560 (2021). DOI: 10.1039/d1ra04402h
- [10] H. Cao, G. Wang, S. Zhang, X. Zhang. *Nanotechnology*, **17**, 3280 (2006). DOI: 10.1088/0957-4484/17/13/034
- [11] J.-H. Chen, C.-G. Chao, J.-C. Ou, T.-F. Liu. *Surface Science*, **601**, 5142 (2007). DOI: 10.1016/j.susc.2007.04.228
- [12] J.-P. Ge, J. Wang, H.-X. Zhang, X. Wang, Q. Peng, Y.-D. Li. *Chem. Eur. J.*, **11**, 1889 (2005). DOI: 10.1002/chem.200400633
- [13] G.D. Smith, S. Firth, R.J.H. Clark, M. Cardona. *J. Appl. Phys.*, **92**, 4375 (2002). DOI: 10.1063/1.1505670
- [14] P. Yin, R. Zhang, Y. Zhang, L. Guo. *International J. Modern Physics B*, **24**(15), 3257 (2010). DOI: 10.1142/S0217979210066422
- [15] А.В. Баранов, К.В. Богданов, Е.В. Ушакова, С.А. Черевков, А.В. Федоров, S. Tschardtke. *Опт. и спектр.*, **109**(2), 301 (2010). [A.V. Baranov, K.V. Bogdanov, E.V. Ushakova, S.A. Cherevko, A.V. Fedorov, S. Tschardtke. *Opt. Spectrosc.*, **109**(2), 268 (2010). DOI: 10.1134/S0030400X10080199].

- [16] Z. Peng, Y. Jiang, Y. Song, C. Wang, H. Zhang. *Chem. Mater.*, **20** (9), 3153 (2008). DOI: 10.1021/cm703707v
- [17] J.G. Shapter, M.H. Brooker, W.M. Skinner. *International J. Mineral Processing*, **60**, 199 (2000). DOI: 10.1016/S0301-7516(00)00017-X
- [18] G. Giudici, P. Ricci, P. Lattanzi, A. Anedda. *American Mineralogist*, **92**, 518 (2007). DOI: 10.2138/am.2007.2181
- [19] K. Stadelmann, A. Elizabeth, N.M. Sabanés, K.F. Domke. *Vibrational Spectroscopy*, **91**, 157 (2016). DOI: 10.1016/j.vibspec.2016.08.008
- [20] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, Н.В. Гладышева, В.В. Наумов, В.Ф. Гременок, Х.Г. Сейди. *Опт. и спектр.*, **115** (1), 67 (2013). DOI: 10.7868/S0030403413110263 [S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, N.V. Gladysheva, V.V. Naumov, V.F. Gremenok, H.G. Seidi. *Opt. Spectrosc.*, **115** (1), 679 (2013). DOI: 10.1134/S0030400X1311026X].
- [21] Y. Batonneau, C. Brémard, J. Laureyns, J.C. Merlin. *J. Raman Spectroscopy*, **31** (12), 1113 (2000). DOI: 10.1002/1097-4555(200012)31:12<1113::aid-jrs653>3.0.co;2-e
- [22] М.О. Кузиванов, С.П. Зимин, А.В. Федоров, А.В. Баранов. *Опт. и спектр.*, **119** (6), 925 (2015). DOI: 10.7868/S0030403415120156 [M.O. Kuzivanov, S.P. Zimin, A.V. Fedorov, A.V. Baranov. *Opt. Spectrosc.*, **119** (6), 938 (2015). DOI: 10.1134/S0030400X15120140].
- [23] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, А.В. Баранов, С.А. Черевков, Е. Абрамof, Р.Н.О. Рапл. *Опт. и спектр.*, **117** (5), 770 (2014). DOI: 10.7868/S0030403414110245 [S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, A.V. Baranov, S.A. Cherevков, E. Abramof, P.H.O. Rappl. *Opt. Spectrosc.*, **117** (5), 748 (2014). DOI: 10.1134/S0030400X14110241].
- [24] M. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, S. Labidi, F. El Haj Hassan. *Modern Physics Letters*, **25** (7), 473 (2011). DOI: 10.1142/S0217984911025729
- [25] K.S. Upadhyaya, M. Yadav, G.K. Upadhyaya. *Phys. Stat. Sol. B*, **229**, 1129 (2002). DOI: 10.1002/1521-3951(200202)229:3<1129::AID-PSSB1129>3.0.CO;2-6
- [26] T.D. Krauss, F.W. Wise. *Phys. Rev. B*, **55**, 9860 (1977). DOI: 10.1103/PhysRevB.55.9860
- [27] P.G. Etchegoin, M. Cardona, R. Lauck, R.J.H. Clark, J. Serrano, A.H. Romero. *Phys. Stat. Sol. B*, **245** (6), 1125 (2008). DOI: 10.1002/pssb.200743364
- [28] O. Kilian, G. Allan, L. Wirtz. *Phys. Rev. B*, **80**, 245208 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.245208
- [29] O. Semeniuk, A. Csik, S. Kökényesi, A. Reznik. *J. Mater. Sci.*, **52** (13), 7937 (2017). DOI: 10.1007/s10853-017-0998-5
- [30] G. Shao, G. Chen, J. Zuo, M. Gong, Q. Yang. *Langmuir*, **30**, 7811 (2014). DOI: 10.1021/la501267f.1
- [31] G.R. Wilkinson. Raman spectra of ionic, covalent, and metallic crystals. In: *The Raman effect, V. 2: Applications*, ed. A. Anderson. Chapter 5. (Marcel Dekker, New York, 1973).