

Покрывающая способность наночастиц сульфида серебра в сульфидных композитах

С. И. Садовников, И. И. Леонидов, А. А. Валеева, А. И. Гусев¹⁾

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 30 мая 2024 г.

После переработки 1 июля 2024 г.

Принята к публикации 3 июля 2024 г.

Методом химического соосаждения синтезированы сульфидные композиты ZnS/Ag₂S с разным содержанием сульфида серебра. Размер наночастиц ZnS и Ag₂S в композитах ZnS/Ag₂S, содержащих менее 1.0 мол. % Ag₂S, составляет ~4 и не более 3 нм соответственно. Введение наночастиц сульфида серебра в композиты ZnS/Ag₂S приводит к осаждению Ag₂S на поверхность наночастиц ZnS. Легирование наночастиц ZnS всего лишь 1 мол. % наночастиц Ag₂S достаточно для образования покрывающей оболочки сульфида серебра на поверхности наночастиц ZnS.

DOI: 10.31857/S0370274X24080036, EDN: WDTYRH

Сульфиды серебра Ag₂S и цинка ZnS используются в люминофорах, солнечных элементах, светодиодах, катализаторах. Композиты и гетеронаноструктуры на основе нанокристаллических полупроводниковых сульфидов Ag₂S и ZnS позволяют регулировать ширину запрещенной зоны и рассматриваются как перспективные наноматериалы для твердотельных ультрафиолетовых лазеров, быстродействующих переключателей сопротивления, для применения в фотокатализе [1–3].

Низкотемпературная полупроводниковая фаза сульфида серебра – акантит α -Ag₂S с моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) структурой существует при температуре ниже 450 К. Ширина запрещенной зоны сульфида серебра со структурой акантита α -Ag₂S равна 0.9–1.1 эВ [4].

Низкотемпературная кубическая (пр. гр. $F\bar{4}3m$) модификация α -ZnS имеет кубическую структуру сфалерита ZnS (тип B3) и стабильна при температуре ниже 1290 К. В нормальных условиях крупнокристаллический (bulk) сульфид цинка является широкзонным полупроводником. Ширина запрещенной зоны E_g кубического α -ZnS составляет 3.50–3.76 эВ [5, 6].

Одним из методов получения композитных структур ZnS/Ag₂S с высоким (10 мол. % и более) содержанием сульфида серебра является соосаждение из водных коллоидных растворов [3, 7].

В настоящее время проблема синтеза композитных структур на основе наноструктурированных сульфидов Ag₂S и ZnS еще не решена полностью.

В частности, отсутствуют работы по синтезу композитных структур ZnS/Ag₂S с малым (менее 1 мол. %) содержанием Ag₂S. Систематические исследования низкоконцентрированных композитов ZnS/Ag₂S, содержащих ~0.1–1.0 мол. % Ag₂S, отсутствуют. Имеются частные работы по синтезу кристаллов ZnS, допированных серебром [8], по получению нанокompозитов ZnS@Ag₂S в обратной микроэмульсии [9], по синтезу нанокompозитов ZnS/Ag₂S методом катионного обмена [10], наночастицы Ag₂S@ZnS типа ядро-оболочка получали в водных растворах с использованием микроволнового излучения [11].

В последнее время появились новые работы по получению и исследованию нанокompозитов ZnS/Ag₂S. *In situ* синтез нанодисперсной системы ZnS–Ag₂S с помощью катионного обмена, действующей как тепловой биомаркер, описан в работе [12]. Квантовые точки Ag₂S/ZnS типа ядро/оболочка с повышенным квантовым выходом синтезированы на границе раздела в капельном микрореакторе [13]. Сравнительный анализ синтеза и каталитической активности TiO₂ и композитов AgZnS [14] показал, что композит AgZnS (допированный серебром сульфид цинка) обладает повышенным выделением водорода из водных растворов. Повышение фотокаталитической активности композитов AgZnS, CuZnS, CoZnS, полученных катионным допированием ZnS добавками Ag, Cu и Co, в реакциях выделения водорода рассмотрено в работе [15].

Спектры комбинационного рассеяния света (рамановские спектры) нанокompозитов ZnS@Ag₂S и ZnS@Ag₂S/RGO (RGO – восстановленный оксид графена) с высокой каталитической активностью в ви-

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

димой области измерены в работе [16]. Химическое осаждение композитных наночастиц ZnS/Ag₂S и изучение их структуры и оптических свойств методом комбинационного рассеяния света (micro-Raman spectroscopy) описано в работе [17]. Zhang и соавторы [18] получили композитные электроды ZnS@Ag₂S на основе квантовых точек сульфидов серебра и цинка для фотоэлектрохимических датчиков.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) дает важную информацию о строении полупроводниковых наноструктур и является неразрушающим аналитическим методом идентификации различных соединений серебра и цинка, чьи колебательные частоты находятся в ближней инфракрасной области. Изучение комбинационного рассеяния света композитами ZnS/Ag₂S позволяет выявить особенности их строения и роль сульфида серебра в них.

Ранее осаждение сульфидов Ag₂S и ZnS с образованием гетероструктур ZnS/Ag₂S было промоделировано методом классической молекулярной динамики в работе [19], а в работе [20] было рассмотрено строение границы раздела в композитной структуре Ag₂/ZnS. В настоящей работе мы представляем экспериментальное исследование строения композитных структур ZnS/Ag₂S с помощью комплекса методов, включающих рентгеновскую дифракцию, электронную микроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния.

Гетеронаноструктуры ZnS/Ag₂S с содержанием 10 и более мол. % сульфида серебра получали двухстадийным соосаждением сульфидов Ag₂S и ZnS из водных коллоидных растворов в работах [3, 7]. В данной работе композиты ZnS/Ag₂S с низкой (от 0.1 до 4.0–10.0 мол. % Ag₂S) концентрацией сульфида серебра синтезировали модифицированным соосаждением Ag₂S и ZnS, экспериментально подбирая для синтеза сульфида серебра низкоконцентрированные составы реакционных смесей. Для этого на 100 мол. % сульфида цинка вводилось x мол. % сульфида серебра, поэтому конкретный состав синтезированных композитов представляли как ZnS/Ag₂S- (x) , где величина x – содержание Ag₂S в мол. % на 100 мол. % ZnS. Составы реакционных смесей и синтезированных композитных структур ZnS/Ag₂S- (x) приведены в табл. 1.

Осажденные сульфидные нанопорошки и композиты исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в Cu $\alpha_{1,2}$ -излучении. Рентгеновские измерения проводили в интервале углов $2\theta = 20\text{--}95^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем сканирования 10 с в каждой точке. Определение параметров кристаллической ре-

шетки и окончательное уточнение структуры синтезированных сульфидных порошков проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [21]. Средний размер D частиц в синтезированных сульфидах и композитах ZnS/Ag₂S определяли рентгенодифракционным методом по уширению дифракционных отражений, используя зависимость приведенного $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta]/\lambda$ от вектора рассеяния $s = (2 \sin \theta)/\lambda$.

Микроструктуру синтезированных композитов ZnS/Ag₂S изучали с применением просвечивающего электронного микроскопа ThemisZ (Thermo Fisher, USA). Наличие в нем двух корректоров aberrаций позволяет получать изображения микроструктуры наночастиц с разрешением по решетке до 0.07 нм как в прямом изображении, так и в режиме HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy), проводить EDX картирование практически с атомарной точностью и с определением позиций как тяжелых (Ag, Zn), так и легких (S) элементов. Микроструктуру композитов ZnS/Ag₂S изучали также методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Carl Zeiss EVO40 в режиме обратно отраженных электронов, а элементный состав определяли с помощью приставки для энергодисперсионного рентгеновского анализа EDAX.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) синтезированных сульфидов цинка и серебра и композитных структур ZnS/Ag₂S были зарегистрированы в интервале 50–3500 см⁻¹ на рамановском микроскопе Renishaw inVia Reflex, оснащенный конфокальным микроскопом Leica DML2700 и охлаждаемым CCD (cooled charge-coupled device detector) детектором. В области рамановских сдвигов более 1900 см⁻¹ интенсивность полос комбинационного рассеяния была на уровне фона, поэтому все представленные далее спектры КРС ограничены 1900 см⁻¹. Для съемки спектров КР использовали диодный лазер RL785 ближнего ИК диапазона с длиной волны 785 нм. Спектральное разрешение составляло 1 см⁻¹, мощность возбуждающего излучения на образце варьровалась от 0.5 до 1.0 мВт, время экспозиции составляло 100 с. Возможности КРС для изучения мелких кластеров серебра в различных композитах описаны в работах [22, 23].

Рентгенограммы синтезированных нанопорошков сульфида серебра Ag₂S, сульфида цинка ZnS и композитов ZnS/Ag₂S, осажденных из разных реакционных смесей (табл. 1), показаны на рис. 1.

Дифракционные отражения нанопорошка ZnS и композитных структур ZnS/Ag₂S- (x) с содержа-

Таблица 1. Состав реакционных смесей (ммоль · л⁻¹), состав x синтезированных композитных структур ZnS/Ag₂S-(x) и период решетки a_{B3} сульфида цинка в полученных композитах

| # | Синтез Ag ₂ S | | | Синтез ZnS | | | Состав x (мол. % Ag ₂ S) композитных структур ZnS/Ag ₂ S-(x) | a_{ZnS} (B3 type) (нм) |
|---|-----------------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|--|-----------------------------|
| | Ag(NO ₃) ₂ | Na ₂ S | Na ₃ Cit | ZnSO ₄ | Zn(NO ₃) ₂ | Na ₂ S | | |
| 1 | – | – | – | – | 50 | 50 | 0 (ZnS) | 0.53576 |
| 2 | 0.1 | 0.05 | 1.0 | – | 50 | 50 | 0.1 | 0.53576 |
| 3 | 0.9 | 0.45 | 0.36 | 50 | – | 50 | 0.9 | 0.53764 |
| 4 | 4.0 | 2.0 | 1.6 | – | 50 | 50 | 4.0 | 0.53981 |
| 5 | 10 | 5.0 | 1.0 | – | 50 | 50 | 10.0 | 0.53974 |
| 6 | 25 | 12.5 | 5.0 | – | 50 | 50 | 25.0 | 0.53664 |
| 7 | 0.1 | 0.05 | 1.0 | – | – | – | 100 (Ag ₂ S) | – |

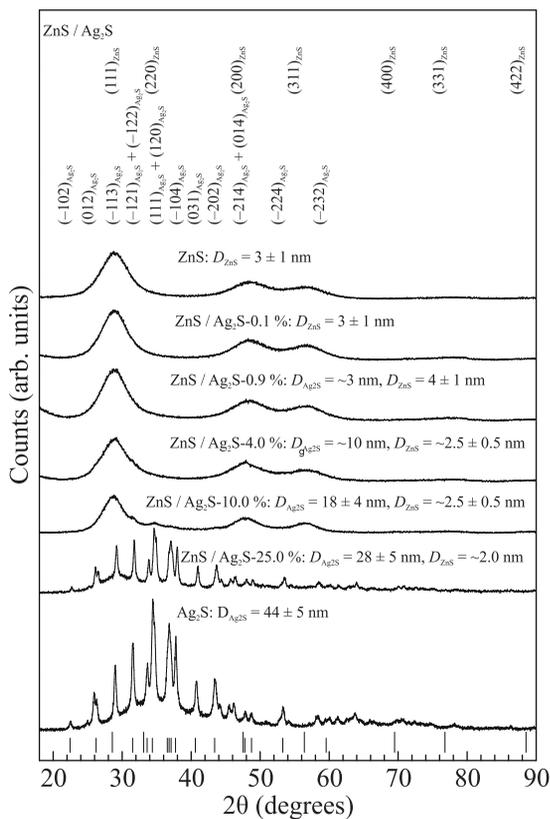


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных нанопорошков сульфида цинка ZnS, сульфида серебра Ag₂S и композитных структур ZnS/Ag₂S-(x), осажденных из разных реакционных смесей (табл. 1). Положения дифракционных отражений ZnS и Ag₂S отмечены длинными и короткими вертикальными штрихами соответственно

ем $x \leq 4.0$ мол. % сульфида серебра, значительно уширены вследствие малого размера частиц ZnS. Размер D наночастиц ZnS, определенный по уширению дифракционных отражений, составляет до ~ 4 нм (рис. 1). Проведенный количественный ана-

лиз и сравнение с данными [24] показали, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует однофазному сульфиду цинка с кубической (пр. гр. $F\bar{4}3m$) структурой типа сфалерита (тип B3). Период кристаллической решетки a_{ZnS} наночастиц ZnS равен 0.5358–0.5398 нм (табл. 1). Согласно результатам энерго-дисперсионного рентгеновского анализа содержание цинка Zn и серы S в синтезированных нанопорошках сульфида цинка и композитах со средним размером наночастиц ZnS 3–4 нм составляет 67.1 ± 0.3 и 32.7 ± 0.2 вес. % (или 50.2 ± 0.1 и 49.9 ± 0.1 ат. %), что соответствует стехиометрическому сульфиду ZnS.

Количественный анализ рентгенограмм синтезированных композитов ZnS/Ag₂S и сравнение с данными [24, 25] показали присутствие дифракционных отражений моноклинного Ag₂S и кубического ZnS (рис. 1). Размер наночастиц сульфида серебра в композитах ZnS/Ag₂S-(x) с $x \leq 4.0$ мол. % Ag₂S меньше 10 нм, а в композитах ZnS/Ag₂S-(x) с $x > 4.0$ мол. % Ag₂S составляет от 10 до 28 нм.

На рисунке 2 показаны HAADF изображение композитной структуры ZnS/Ag₂S, содержащей 10 мол. % Ag₂S, и EDX карты распределения основных элементов Zn, Ag и S, а также общий спектр EDX.

Как видно из рис. 2а, композитная частица размером ~ 500 нм является агломератом множества мелких сульфидных наночастиц, размер которых по данным рентгеновской дифракции не превышает ~ 18 нм. По данным EDX частицы содержат Zn, Ag и S (рис. 2б, с и д). Содержание Zn, Ag и S в композите ZnS/Ag₂S-10.0% составляет ~ 44.1 , ~ 8.2 и ~ 47.2 ат. % соответственно (рис. 2е). Соотношение содержаний Zn и Ag составляет 1:0.18, что почти совпадает с заданным при синтезе соотношением 1:0.20.

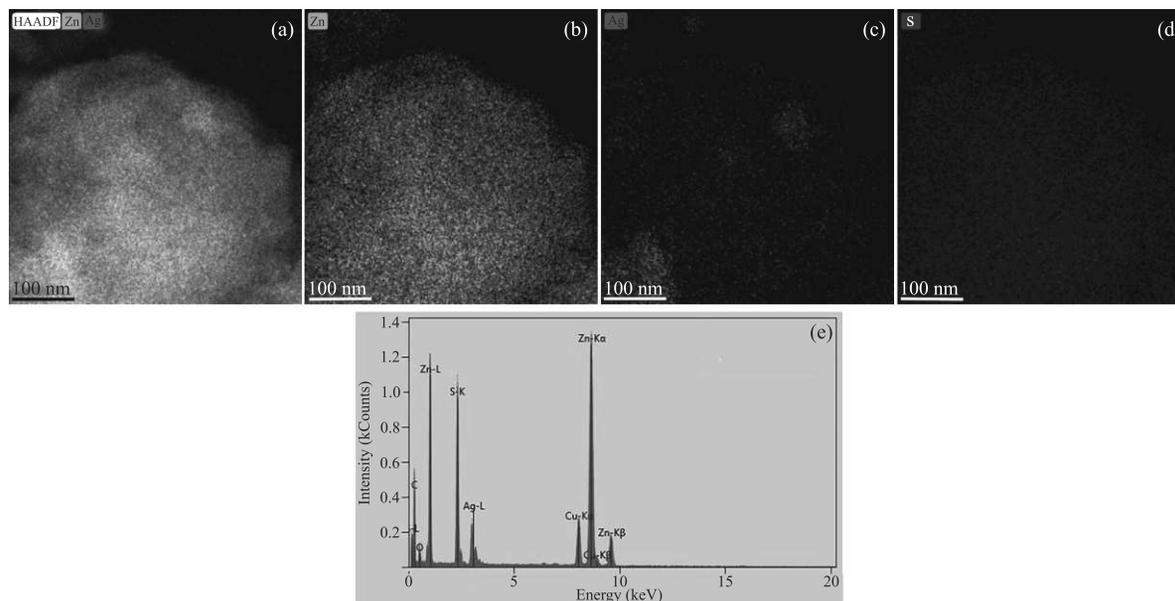


Рис. 2. (Цветной онлайн) HAADF изображение композита ZnS/Ag₂S-10.0%. Верхний ряд, слева направо: (a) – HAADF-STEM изображение агломерированной наночастицы, EDX карты распределения (b) цинка Zn, (c) – серебра Ag и (d) – серы S. Нижний ряд: (e) – общий EDX спектр композита ZnS/Ag₂S-10.0%

Спектры КРС сульфидов ZnS и Ag₂S и композитов ZnS/Ag₂S, полученные при 1% мощности излучения с длиной волны 785 нм, показаны на рис. 3, а характерные полосы комбинационного рассеяния света наносульфидами ZnS и Ag₂S и нанокompозитами ZnS/Ag₂S-(x) приведены в табл. 2.

В спектре КРС нанопорошка кубического сульфида цинка α-ZnS присутствуют три уширенные полосы в диапазонах 140–180, 254–270 и 345–355 см⁻¹ (рис. 3). Согласно [26–28] пик, наблюдаемый при 348–350 см⁻¹, соответствует продольной оптической фононной моде, а пик при 275–278 см⁻¹ соответствует поперечной оптической фононной моде. Эти пики обусловлены, в основном, колебаниями связей Zn–S. Широкая полоса в области ~254–270 см⁻¹ спектра КР относится к поперечной оптической фононной моде второго порядка. Действительно, пики при ~175–180 и ~265 см⁻¹ наблюдались в спектрах КРС наночастиц ZnS [29] и крупнокристаллического (bulk) кубического сульфида цинка ZnS [30].

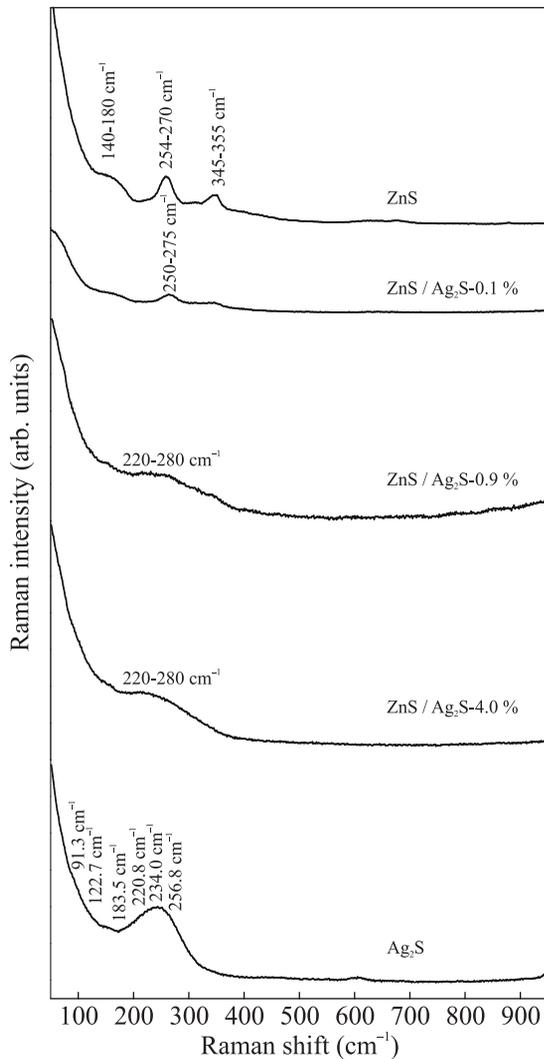
Спектр КРС композита ZnS/Ag₂S-0.1%, содержащего 0.1 мол.% Ag₂S (рис. 3), почти не отличим от спектра КРС нанопорошка ZnS. Добавление 0.1 мол.% Ag₂S к ZnS привело лишь к дополнительному уширению пиков, наблюдаемых для ZnS. Спектр КРС композита ZnS/Ag₂S-0.9%, содержащего 0.9 мол.% Ag₂S, существенно отличается от спектра нанопорошка сульфида ZnS (см. рис. 3). В этом спектре практически отсутствуют

явно выраженные пики, лишь в диапазоне от 220 до 280 см⁻¹ возникает размытая и уширенная полоса, характерная для Ag₂S. Причина этого становится понятной при совместном рассмотрении результатов КРС, рентгеноструктурных и электронно-микроскопических данных. Размер частиц ZnS и Ag₂S в композите ZnS/Ag₂S-0.9% равен ~4 и ~3 нм соответственно. Рамановские спектры снимаются с поверхности, поэтому при наличии отдельных частиц ZnS и Ag₂S в спектре наблюдались бы полосы ZnS и Ag₂S. Наблюдается же только формирование полосы, характерной для сульфида серебра. Это возможно, если мелкие наночастицы Ag₂S покрыли поверхность более крупных частиц ZnS. Поэтому пики от сульфида цинка отсутствуют. Подтверждением служит сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) коллоидного раствора 3 с композитными частицами ZnS/Ag₂S-0.9% (рис. 4): видно, что Ag₂S преимущественно находится на поверхности наночастиц ZnS. Однако наночастиц сульфида серебра в количестве 0.9–1.0 мол.% недостаточно, чтобы в спектре сформировался явный пик Ag₂S.

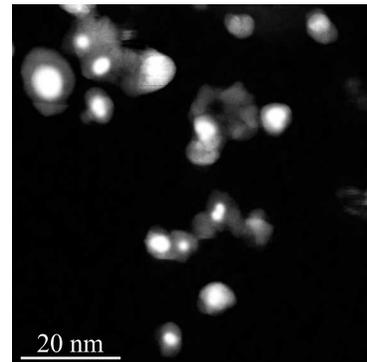
В спектре КРС сульфида серебра Ag₂S (см. рис. 3) присутствует серия полос в диапазоне 90–280 см⁻¹, обусловленных, в основном, связями Ag–S. Это согласуется с данными [31, 32], согласно которым спектр КР акантита α-Ag₂S характеризуется интенсивными полосами при ~93, ~122, ~188 и 225–253 см⁻¹. В измеренном спектре КРС нанопорош-

Таблица 2. Характерные полосы КРС для нанокристаллических сульфидов ZnS и Ag₂S и нанокompозитов ZnS/Ag₂S-(*x*)

| # | Состав <i>x</i> (мол. % Ag ₂ S) | Характерные полосы КРС (см ⁻¹) |
|---|--|---|
| 1 | ZnS (<i>x</i> = 0) | 140–180, 254–270, 345–355 |
| 2 | ZnS/Ag ₂ S-0.1 % | 250–275 |
| 3 | ZnS/Ag ₂ S-0.9 % | размытая полоса в области 220–280 |
| 4 | ZnS/Ag ₂ S-4.0 % | формирование в области 220–280 полосы, характерной для Ag ₂ S |
| 5 | Ag ₂ S (<i>x</i> = 100 %) | размытая уширенная полоса 210–280, образованная перекрытием пиков, характерных для крупнокристаллического Ag ₂ S |

Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния сульфидов ZnS и Ag₂S и композитных структур ZnS/Ag₂S-(*x*) с разным содержанием *x* сульфида серебра Ag₂S

ка α -Ag₂S в низкочастотной области 210–280 см⁻¹ наблюдается размытый и уширенный пик, образованный перекрытием широких пиков, характерных для крупнокристаллического акантита Ag₂S. Наличие широкой полосы в области 210–260 см⁻¹, центрированной около 240 см⁻¹, согласуется также с данными работы [33], в которой пик от наночастиц Ag₂S наблюдался около 220 см⁻¹. В структуре акантита α -

Рис. 4. Сканирующая электронная микроскопия коллоидного раствора 3 с композитными частицами ZnS/Ag₂S-0.9%: поверхность более светлых наночастиц ZnS покрыта более темной оболочкой из сульфида серебра

Ag₂S трехатомные цепочки Ag–S–Ag являются нелинейными, поэтому полосы спектра связаны с симметричными Ag–S–Ag продольными колебательными модами. В работе [33] наночастицы Ag₂S моделировали совокупностью кластеров (AgS)_{*n*} с *n* = 1–9, имеющих минимальную энергию. В результате моделирования было показано, что полосы, наблюдаемые в спектре КРС наночастиц Ag₂S в области около 250 см⁻¹, преимущественно обусловлены радиальными колебаниями кластера (AgS)₇, а также кластеров (AgS)₆ и (AgS)₈ [33]. Согласно [34], фундаментальные моды, которые наблюдаются при ~220 см⁻¹, соответствуют продольным оптическим фоннным колебаниям первого и второго порядков в Ag₂S соответственно.

Следы пиков, характерных для ZnS, полностью отсутствуют в спектре КРС композитной структуры ZnS/Ag₂S-4.0% (рис. 3). По сравнению со спектром КРС композита ZnS/Ag₂S-0.9% в спектре композита ZnS/Ag₂S-4.0% в диапазоне 220–280 см⁻¹ наблюдается формирование полосы, характерной для сульфида серебра Ag₂S. Это означает, что введение в композитные структуры ZnS/Ag₂S-(*x*) всего лишь 1 мол. % наночастиц Ag₂S приводит к возникновению на поверхности наночастиц ZnS оболочки из сульфида серебра.

Таким образом, в композитных структурах $ZnS/Ag_2S(x)$ с малым содержанием Ag_2S сульфид серебра служит покрывающим агентом для наночастиц сульфида цинка. Мы установили, что для возникновения на наночастицах ZnS покрывающей оболочки из сульфида серебра достаточно допирования ZnS всего лишь 1 мол. % наночастиц Ag_2S .

Финансирование работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект #19-73-20012-П, <https://rscf.ru/en/project/19-73-20012/>) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН. Авторы благодарят Е. Ю. Герасимова за помощь в HAADF-STEM исследовании.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. X. Wang, H. Huang, B. Liang, Z. Liu, D. Chen and G. Shen, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **38**, 57 (2013).
2. G. Murugadoss, R. Jayavel, M. Rajesh Kumar and R. Thangamuthu, *Appl. Nanosci.* **6**, 503 (2016).
3. S. I. Sadovnikov, A. V. Ishchenko, and I. A. Weinstein, *J. Alloys Compd.* **831**, 54846 (2020).
4. R. Zamiri, H. A. Ahangar, A. Zakaria, G. Zamiri, M. Shabani, B. Singh, and J. M. F. Ferreira, *Chem. Cent. J.* **9**, 28 (2015).
5. M. Cardona and G. Harbeke, *Phys. Rev. A* **137**, 1467 (1965).
6. M. Sharma, S. Singh, and O. P. Pandey, *J. Appl. Phys.* **107**, 104319 (2010).
7. С. И. Садовников, И. Д. Попов, *ФТТ* **62**, 1787 (2020).
8. T. V. Butkhuzi, T. G. Tchelidze, E. G. Chikoidze, and N. P. Kekelidze, *Phys. Stat. Sol (b)* **229**, 365 (2002).
9. И. В. Сурикова, Д. Р. Яхьяева, Е. В. Гуляева, М. Ю. Королева, *Усп. химии хим. технол.* **24**, 110 (2010).
10. H. Zhang, B. Wei, L. Zhu, J. Yu, W. Sun and L. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **270**, 133 (2013).
11. M. Karimipour, N. Moradi, and M. Molaei, *J. Luminesc.* **182**, 91 (2017).
12. T. Dai, Y. Wan, R. Tian, S. Wang, T. Han, and G. Wang, *ACS Appl. Bio Mater.* **3**, 3260 (2020).
13. Y.-M. Zeng, L.-J. Pan, J. Wang, Y.-L. Fan, Y. Shu, D.-W. Pang, and Z.-L. Zhang, *ChemistrySelect* **5**, 5889 (2020).
14. J. Zhao, Md. N. Rafat, C.-M. Yoon, and W.-C. Oh, *Nanomaterials* **12**, 3639 (2022).
15. L. Bao, X. Ren, C. Liu, X. Liu, C. Dai, Y. Yang, M. Bououdina, S. Ali, and C. Zeng, *Chem. Commun.* **59**, 11280 (2023).
16. Z. M. Fard, M. Bagheri, S. Rabieh, and H. Z. Mousavi, *New J. Chem.* **44**, 14670 (2020).
17. N. S. Babu, *Mater. Today: Proc.* **45**, 3976 (2021).
18. L. Zhang, P. Li, L. Feng, X. Chen, J. Jiang, S. Zhang, C. Zhang, A. Zhang, G. Chen, and H. Wang, *J. Hazard Mater.* **387**, 121715 (2020).
19. S. I. Sadovnikov and I. A. Balyakin, *Comput. Mater. Sci.* **184**, 109821 (2020).
20. С. И. Садовников, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **113**, 733 (2021).
21. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). © 2009 PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
22. G. Cardini, M. Muniz-Miranda, M. Pagliai, and V. Schettino, *Theor. Chem. Acc.* **117**, 451 (2007).
23. A. A. Mosquera, J. M. Albella, V. Navarro, D. Bhattacharyya, and J. L. Endrino, *Sci. Rep.* **6**, 32171 (2016).
24. JCPDS card # 005-0566
25. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 12466 (2015).
26. W. G. Nilsen, *Phys. Rev.* **182**, 838 (1969).
27. Y. C. Cheng, C. Q. Jin, F. Gao, X. L. Wu, W. Zhong, S. H. Li, and P. K. Chu, *J. Appl. Phys.* **106**, 123505 (2009).
28. M. Dimitrievska, H. Xie, A. J. Jackson, X. Fontané, M. Esp7'ndola-Rodriguez, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez, A. Walsh, and V. Izquierdo-Roca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 7632 (2016).
29. J. Trajić, R. Kostić, N. Romčević, M. Romčević, M. Mitrić, V. Lazović, P. Balaž, and D. Stojanović, *J. Alloys Compd.* **637**, 401 (2015).
30. S. Jimenez-Sandoval, A. Lopez Rivera, and J. C. Irwin, *Phys. Rev. B* **68**, 054303 (2003).
31. I. Martina, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simburger, and M. Schreiner, *E-Preserv. Sci.: Morana RTD* **9**, 1 (2012).
32. J. I. Lee, S. M. Howard, J. J. Kellar, K. N. Han, and W. Cross, *Metall. Mater. Trans. B* **32**, 895 (2001).
33. Y. Delgado-Beleno, M. Cortez-Valadez, C. E. Martinez-Nuñez, R. Britto Hurtado, A. B. Alvarez Ramón, O. Rocha-Rocha, H. Arizpe-Chávez, A. Perez-Rodríguez, and M. Flores-Acosta, *Chem. Phys.* **463**, 106 (2015).
34. L. Hashmi, P. Sana, M. M. Malik, A. H. Siddiqui, and M. S. Qureshi, *Nano Hybrids* **1**, 23 (2012).