

УДК 546.65,661.691.4

## ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА $R_2O_2Se$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ( $R=La, Gd, Y$ )

© 2023 г. Т. А. Помелова<sup>1</sup>, М. С. Тарасенко<sup>1</sup>, \*, И. В. Юшина<sup>1</sup>,  
В. В. Малютина-Бронская<sup>2</sup>, В. Е. Федоров<sup>1</sup>, Н. Г. Наумов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской  
академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>2</sup>ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника”,  
пр. Независимости, 68, Минск, 220072 Беларусь

\*e-mail: tarasen@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

Отработаны методики синтеза оксоселенидов лантана, гадолиния и иттрия из оксидов методом нагревания в токе водорода и паров селена. Для лантана оптимальная температура селенирования составляет 700°C, для гадолиния 850°C, для иттрия 900°C. Последующий отжиг образцов в токе водорода при 1000°C позволяет удалить следы аморфного селена и примесных фаз, содержащих диселенидные группы.

**Ключевые слова:** оксоселенид, лантан, гадолиний, итрий

**DOI:** 10.31857/S0002337X23010165, **EDN:** OTWBIV

### ВВЕДЕНИЕ

Оксосульфиды  $P3Э-R_2O_2S$  – широко используются в промышленности и остаются объектами научных исследований [1–13]. Основное применение оксосульфидов гадолиния (GOS) и иттрия (YOS), активированных трехвалентными ионами Pr, Sm, Eu или Tb, – сцинтилляторы рентгеновского излучения в медицине и ядерной индустрии [3–8]. Оксоселениды  $P3Э-R_2O_2Se$  рассматриваются как перспективные сцинтилляционные материалы. У данных соединений возрастает коэффициент ослабления высокоэнергетичного излучения  $Z_{eff}$  [14] по сравнению с  $R_2O_2S$ , а высокие хемо- и термостойкость, присущие неорганическим сцинтилляторам, сохраняются [15–17]. Для промышленного применения требуются материалы в т.ч. и в виде наноразмерных порошков или тонких пленок. Например, наночастицы оксосульфидов  $P3Э$  рассматриваются в медицинской области в качестве люминесцентных меток [9], апконверторов [10] и контраста для МРТ [11, 12]. Получение тонких порошков оксосульфидов  $P3Э$  возможно путем сульфидирования исходных оксидов требуемого гранулометрического состава [18, 19].

Оксоселениды, получаемые ампульным синтезом в расплаве хлорида цезия [15–17], имеют размеры кристаллитов от десятков микрон до нескольких миллиметров. Кроме того, ампульный синтез имеет ограничения по массе получаемого

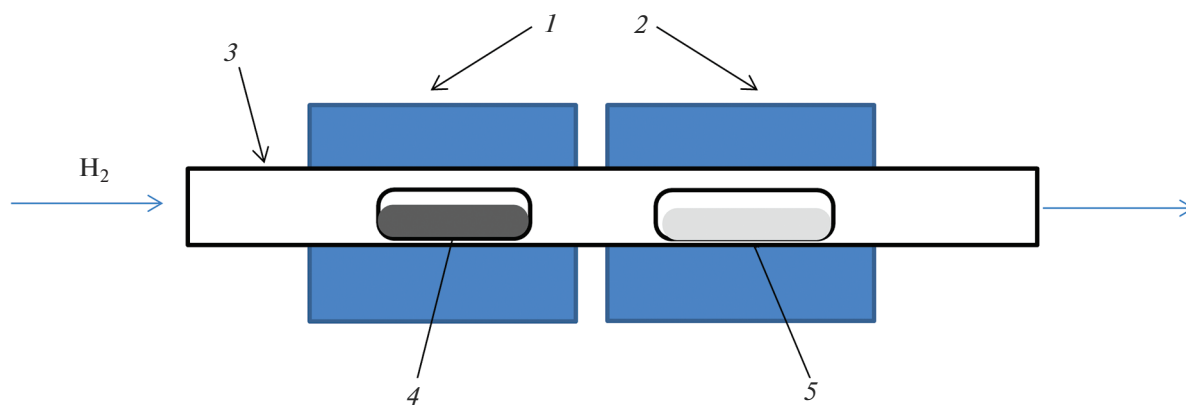
продукта (как правило, не более 10 г). Мы обратили внимание на способ синтеза, предложенный одними из первых исследователей данных соединений: нагревание в токе водорода с парами селена [20, 21]. В процессе указанного синтеза продукты сильно загрязняются селеном, который гасит люминесценцию, что затрудняет их использование в качестве оптических материалов.

Цель данной работы – оптимизация способа получения оксоселенидов лантана, гадолиния и иттрия для получения порошков достаточной чистоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез  $R_2O_2Se$ .** В качестве исходных соединений использовали  $La_2O_3$  (99.99%),  $Gd_2O_3$  (99.99%),  $Y_2O_3$  (99.99%) и серый селен квалификации “о.с.ч.”.

Синтез проводился в двузонной печи, схема установки приведена на рис. 1. Навеску оксида  $P3Э$  и селена помещали в кварцевые лодочки. Лодочки размещали в реакторе согласно рис. 1. После продувки реактора аргоном (20 мин) и водородом (25 мин) печь нагревали. Температура зоны с селеном составляла 350°C, температуру второй зоны подбирали в зависимости от оксида  $P3Э$ : 700°C для  $R_2O_3$ , 850°C для  $Gd_2O_3$  и 900°C для  $Y_2O_3$ . Процесс селенирования протекает в течение нескольких часов. Для удаления следов селена образцы  $R_2O_2Se$  нагревали в однозонной печи, темпера-



**Рис. 1.** Установка для получения оксоселенидов РЗЭ: 1 – холодная зона печи, 2 – горячая зона печи, 3 – проточный реактор, 4 – кварцевая лодочка с селеном, 5 – кварцевая лодочка с оксидом РЗЭ.

тура отжига в токе водорода составляла 800, 900 или 1000°C для лантана, гадолиния и иттрия соответственно. Было показано, что данная методика синтеза хорошо масштабируется. Навеска 10 г оксида иттрия при 900°C полностью превращается в  $Y_2O_2Se$  за 3 ч.

**Методы исследования.** Порошковые дифрактограммы регистрировали на дифрактометре Philips PW 1820 с использованием излучения  $CuK_{\alpha_{cp}}$  (1.5418 Å). Условия съемки были следующими: шаг по  $2\theta$  составлял 0.05°, время выдержки 2 с, диапазон измерений  $2\theta$  от 10° до 70°.

Рентгеновский микронзондовый анализ поверхностей кристаллов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TM 3000 (Hitachi) с системой микроанализаторов EDS System QUANTAX 70 (Bruker). Приготовление заключалось в выборе и нанесении кристаллитов на кюветы с углеродной липкой лентой. Важно было расположить кристаллит горизонтально в соответствии с геометрией прибора.

Спектры диффузного отражения регистрировали с помощью спектрометра UV/VIS/NIR Shimadzu 3101 PC.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) получены на спектрометре LabRAM HR Horiba с возбуждением линией 488 нм  $Ar^+$ -лазера, мощность света, сфокусированного в пятно диаметром ~2 нм на поверхности образца составляла 0.8 мВт, исследования проводились при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено, синтез проводили в двухзонной печи. Температура зоны 1 определяет давление паров селена, температура зоны 2 определяет температуру реакции, а значит, скорость и глубину селенирования оксида РЗЭ. Экспериментально

найден, что температура зоны с селеном должна составлять 350°C для всех трех оксидов (температура плавления селена 221°C). При более высоких температурах скорость получения целевого продукта возрастает незначительно, но при этом аморфный селен начинает серьезно загрязнять получаемое вещество.

Оптимальная температура второй зоны подбиралась для каждого оксида. Однофазный оксоселенид гадолиния образуется при температуре 850°C, а для оксоселенида иттрия процесс не идет ниже 900°C. В обоих случаях полученный продукт имеет серо-розовую окраску, а дифрактограммы показывают наличие только одной фазы –  $R_2O_2Se$  (рис. 2).

Реакция селенирования  $La_2O_3$  при 800°C приводит к получению образцов темно-коричневого или даже черного цвета. Согласно данным порошковой дифракции, такие образцы содержат сложную смесь фаз, одной из которых является  $La_3Se_4$  [22] (рис. 3а), что говорит о слишком быстром и глубоко протекающем процессе селенирования. При температуре 700°C образуется смесь соединений  $La_4O_4Se_3$  [23] и  $La_2O_2Se$  [20], как видно из дифрактограммы на рис. 3б. Образец имеет насыщенный темно-красный цвет, обусловленный наличием фазы  $La_4O_4Se_3$ . При температуре 600°C реакция селенирования идет медленнее и, при равном времени процесса, остается большое количество исходного оксида наряду с  $La_4O_4Se_3$  и  $La_2O_2Se$ .

Следует отметить, что структура обоих соединений представляет собой слои  $(R_2O_2)^{2+}$  и компенсирующие заряд селенид- или диселенид-ионы, расположенные между слоями (рис. 4). Слоистость соединений позволяет предположить, что существуют возможности устранения избыточных атомов селена из межслоевых пространств.

По результатам рентгенофазового анализа порошков, образцы оксоселенидов гадолиния и ит-

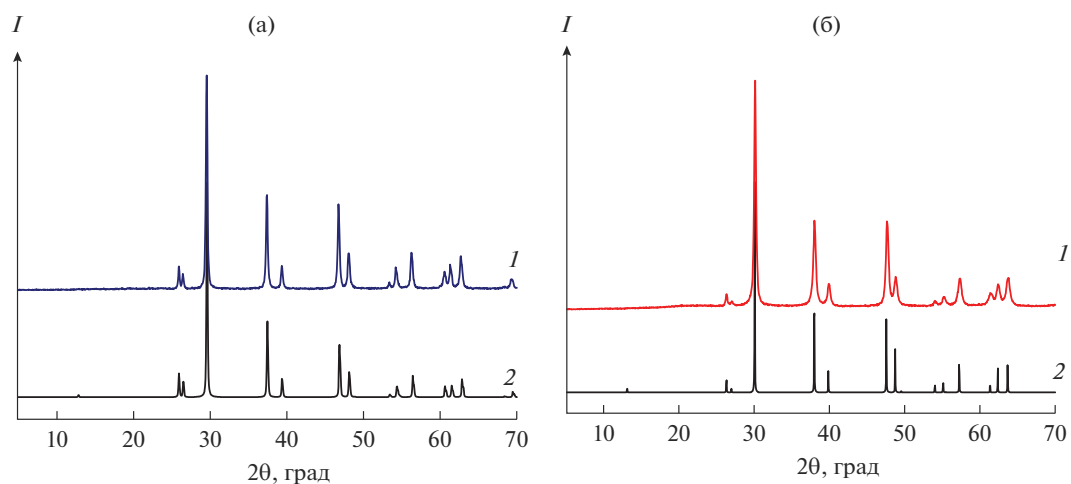


Рис. 2. Экспериментальные (1) и расчетные (2) дифрактограммы оксоселенидов гадолиния (а) и иттрия (б).

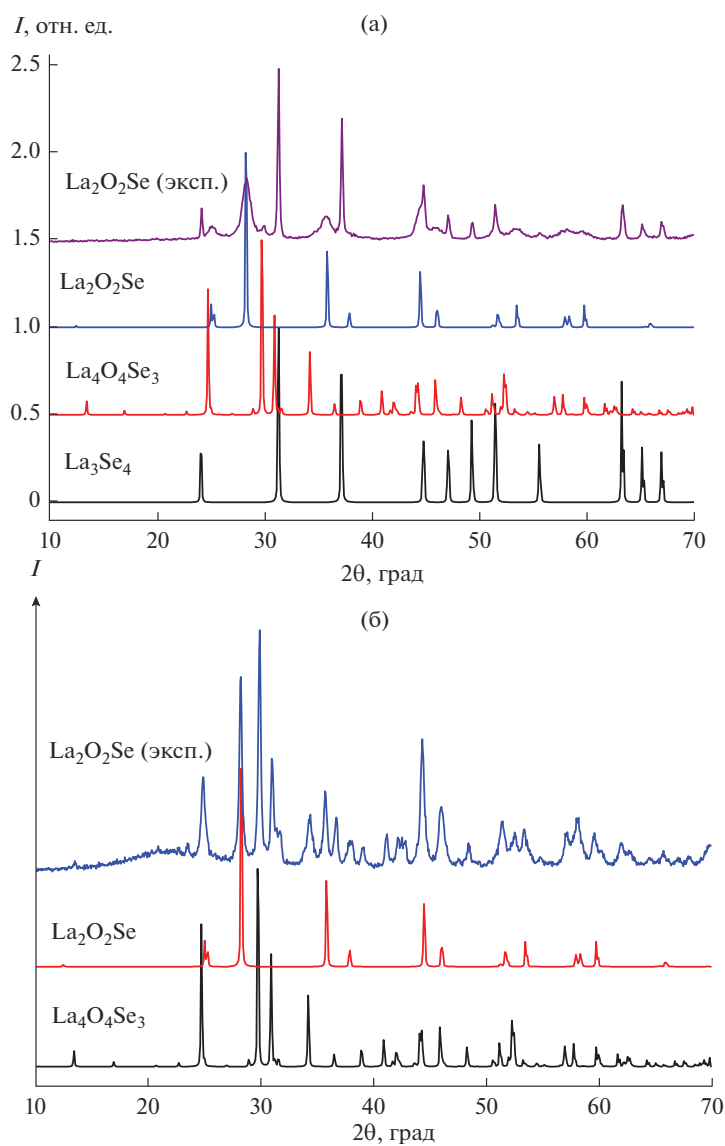
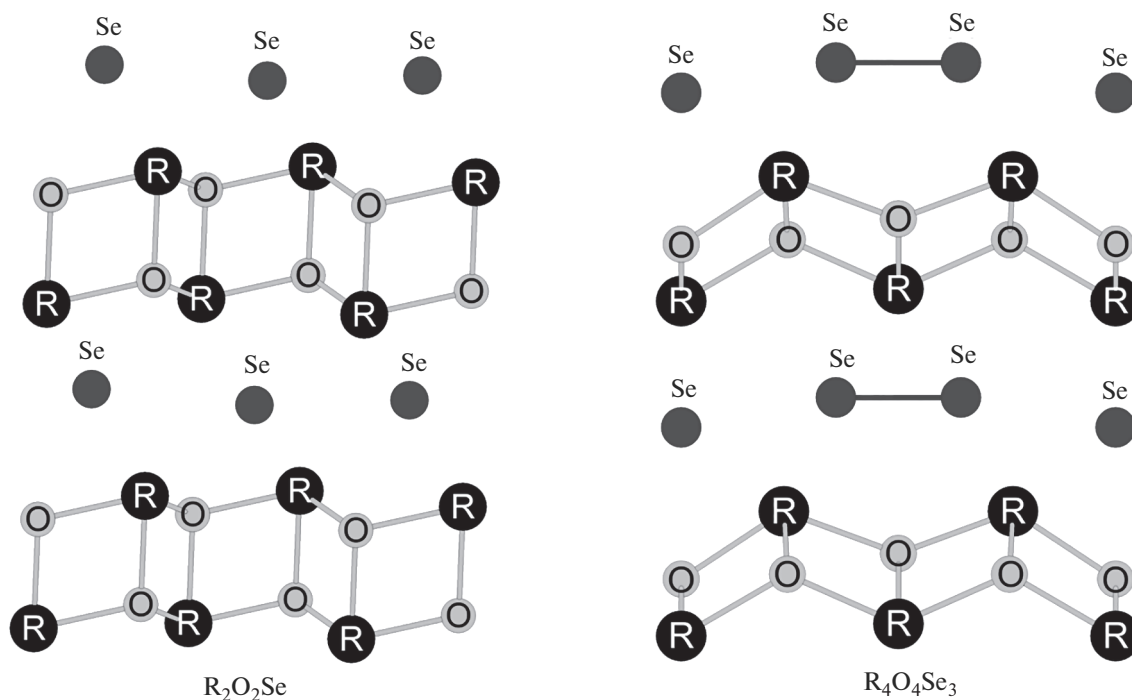
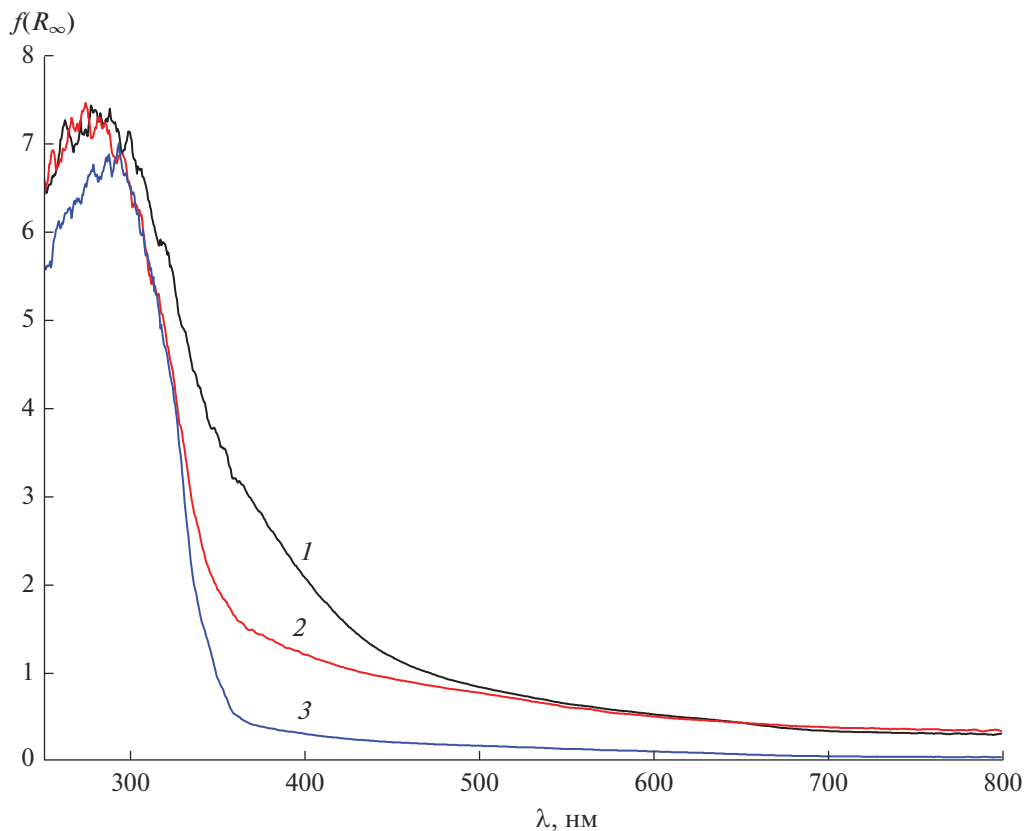


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов селенирования  $\text{La}_2\text{O}_3$  в течение 2 ч при 800 (а) и 700°C (б) в сравнении с литературными данными.



**Рис. 4.** Фрагменты структур  $R_2O_2Se$  ( $R = Y, La-Nd, Sm-Lu$ , пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) [16, 17, 20] и  $R_4O_4Se_3$  ( $R = La-Nd, Sm$ , пр. гр.  $Amm2$ ) [23, 24]; связи R–Se не приведены.



**Рис. 5.** Спектры поглощения образцов  $Gd_2O_2Se$ , полученные преобразованием по методу Кубелки–Мунка  $F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty$  [27]: синтезированного при  $850^\circ C$  (1), с дополнительным отжигом в водороде при  $950^\circ C$  (2) и синтезированного в ампуле [17] (3).

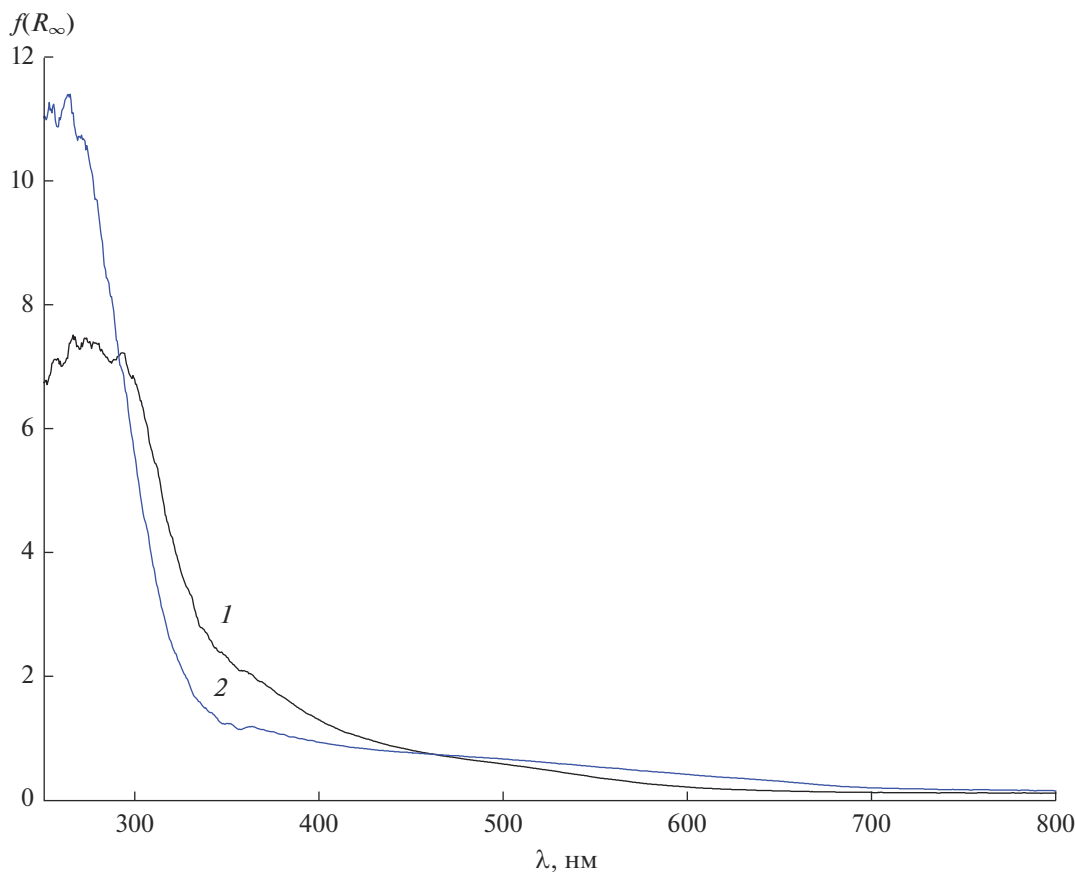


Рис. 6. Спектры диффузного отражения образцов  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}$ , отожженных 1 ч в водороде при 800 (1), 1000°C (2).

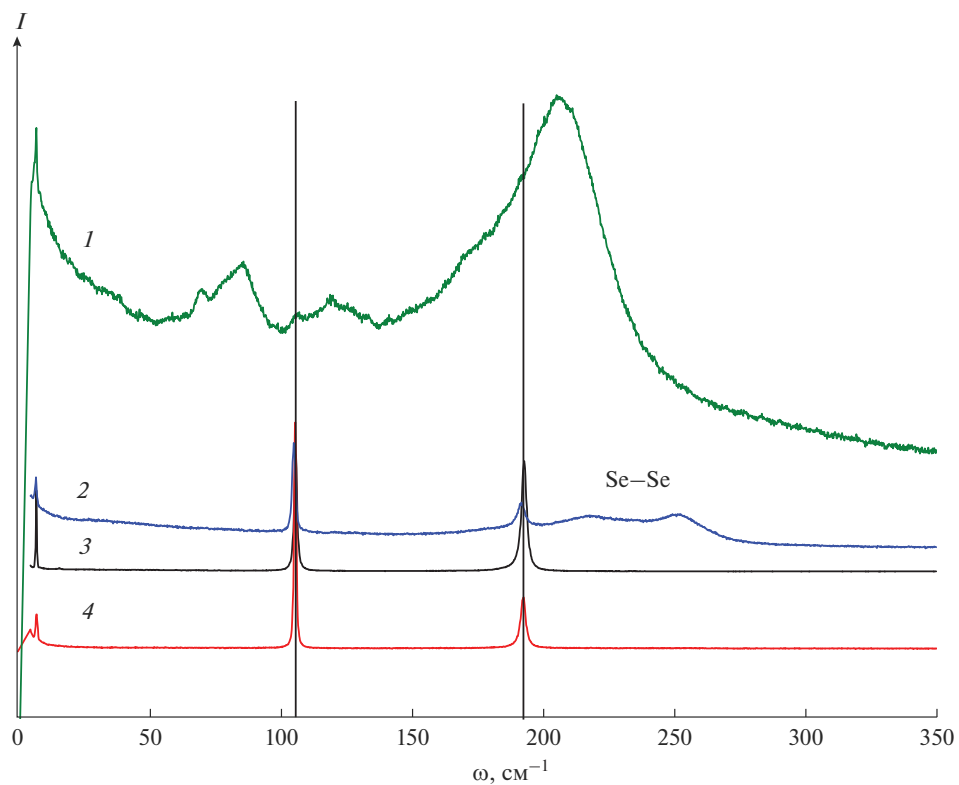
трия однофазны и имеют серую окраску. Образец с лантаном содержит смесь двух фаз –  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}$  и  $\text{La}_4\text{O}_4\text{Se}_3$  – и окрашен в серо-коричневый цвет. Для осветления образцов применялись отжиги. Отжиг на воздухе при 400°C течение 3 ч не приводит к осветлению, а при 500°C частично образуется оксид соответствующего РЗЭ. Отжиг в статическом вакууме при градиенте температур 900–25°C не привел к осветлению образца, но небольшое количество селена отлетело в холодный конец ампулы.

Отжиг в токе водорода при температурах 800–1000°C позволил получить светлые образцы. Осветление образцов контролировали по изменению поглощения в спектрах диффузного отражения. На рис. 5 приведены спектры поглощения для оксоселенида гадолиния, синтезированного при 850°C, после отжига и образца после ампульного синтеза [17]. Видно, что у отожженного в водороде образца снижается поглощение в синей области спектра, однако полностью избавиться от поглощения не удалось (кривая 2 приближается к оси абсцисс при длинах волн больше 380 нм), цвет образца остается розоватым. Для образцов оксоселенидов иттрия [16] и гадолиния [17] с размерами частиц около 0.25 мкм отмечалось наличие розового оттенка

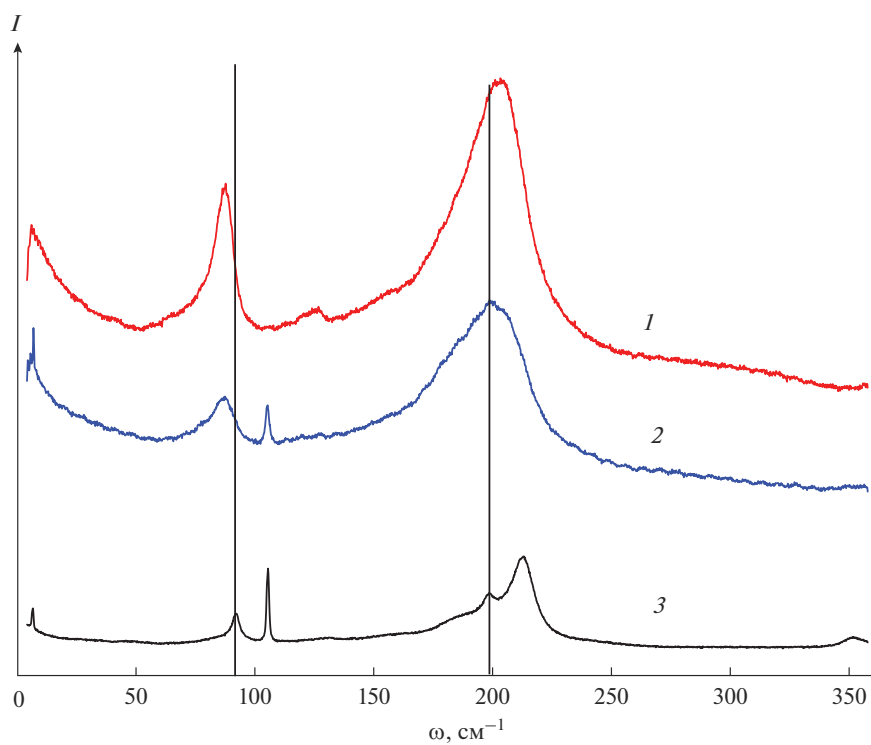
вследствие окисления селенид-иона до аморфного селена кислородом воздуха на поверхности кристаллов. У меньших частиц удельная поверхность больше и окраска образца, обусловленная аморфным селеном, темнее. Наночастицы селена демонстрируют поглощение во всей области видимого спектра, наиболее интенсивное в области 250–550 нм [25, 26].

Коричневая смесь оксоселенидов  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se} + \text{La}_4\text{O}_4\text{Se}_3$  после отжига в водороде при 800°C в течение 1 ч приобретает светлую окраску и, по данным порошковой дифракции, соответствует фазе  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}$ . Отжиг в водороде при 1000°C позволяет получить порошок светло-розового цвета. Спектры диффузного отражения показывают очень слабое поглощение в видимой области (рис. 6).

Спектры КР образцов (рис. 7) свидетельствуют о том, что образец без дополнительного отжига в водороде имеет небольшой сдвиг пиков и дополнительные широкие линии в области 210–270 нм, которые можно отнести к различным модификациям селена (треугольные, цепочечные) или аморфному стеклоподобному селену [28]. После отжига в водороде дополнительные пики пропадают и спектр совпадает с записанным для оксоселенида гадолиния, полученного в ампулах.



**Рис. 7.** КР-спектры образцов  $Gd_2O_2Se$ : синтезированного в смеси  $H_2 + Se$  при 700 (1), при 850°C (2), при 850°C с последующим отжигом в водороде при 950°C (3) и полученного ампульным синтезом [17] (4).



**Рис. 8.** КР-спектры синтезированной смеси  $La_2O_2Se + La_4O_4Se_3$  (1) и образцов, полученных после отжига в водороде при 800 (2), при 1000°C ( $La_2O_2Se$ ) (3).



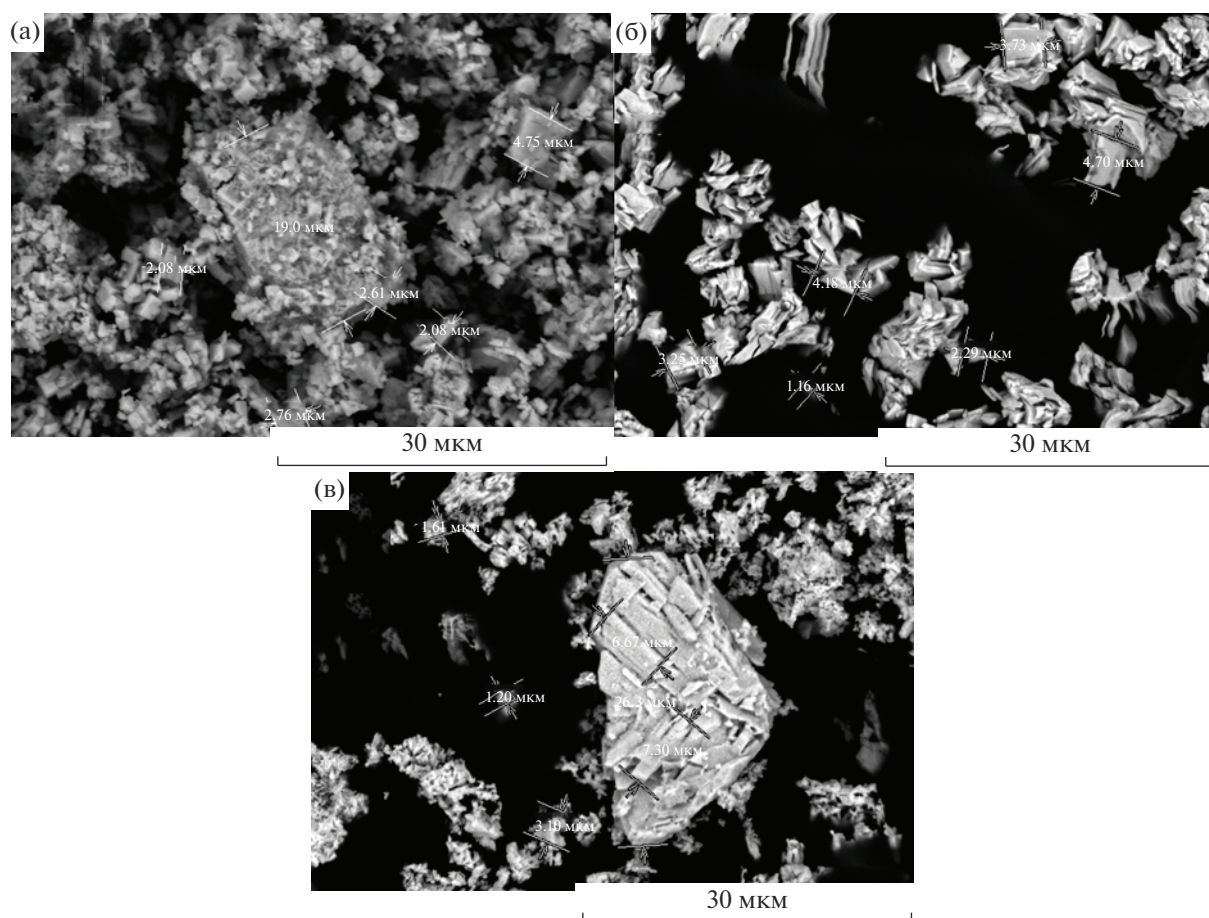
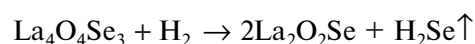


Рис. 9. СЭМ-изображения образцов  $Y_2O_2Se$  (а),  $Gd_2O_2Se$  (б) и  $La_2O_2Se$  (в).

Спектры КР, приведенные на рис. 8, показывают, что, несмотря на однофазность  $La_2O_2Se$  по данным порошковой дифракции, колебания, соответствующие Se–Se, присутствуют и после отжига при  $800^\circ C$ , а также остаются после отжига при  $1000^\circ C$ . Достаточно широкие линии говорят о несовершенной кристалличности (ближний порядок), это позволяет предположить, что фаза со связями Se–Se или рентгеноаморфна, или содержится в количестве менее 3%. Широкий пик  $\sim 203\text{ см}^{-1}$ , характерный для фазы  $La_4O_4Se_3$ , связанный с колебаниями связи Se–Se, несколько сдвинут в область меньших энергий по сравнению с данными [24]; в случае гадолиния данный эффект еще более заметен (рис. 7, кривая 1). В статье [24] приводятся следующие данные относительно колебаний Se–Se в фазах  $R_4O_4Se_3$ : 211 (La), 213 (Ce), 216 (Nd) и  $220\text{ см}^{-1}$  (Sm), которые ниже по энергии, чем колебания связей Se–Se в  $K_2Se_2$ ,  $Rb_2Se_2$  и  $K_2Gd_3Sb_2Se_9$ , обнаруженные в интервале  $253\text{--}266\text{ см}^{-1}$ . Такой эффект авторы приписывают более слабой связи Se–Se за счет изменения кристаллографического окружения. С этой точки зрения связи Se–Se в смеси оксоселенидов лантана еще более слабые

и, соответственно, образование фазы  $La_2O_2Se$ , в которой нет диселенидных групп, должно протекать достаточно легко:



Оценка размера получаемых частиц проводилась по формуле Шеррера [29]

$$d_{\text{ОКР}} = \frac{0.93\lambda}{b \cos \theta},$$

где  $\lambda$  – длина монохроматической волны,  $b$  – уширение пика на половине высоты в радианах,  $\theta$  – угол дифракции.

В образце  $La_2O_2Se$ , полученном при  $800^\circ C$ , область когерентного рассеяния (ОКР), оцененная по уширению пика 011 ( $2\theta = 28.30^\circ$ ), составляет около 13 нм. ОКР частиц оксоселенидов иттрия и гадолиния, оцененные по уширению пика 011 ( $2\theta = 30.04^\circ$  для Y и  $29.6^\circ$  для Gd), близки и составляют 56 нм. Согласно рис. 9, агломераты частиц достигают нескольких микрон.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе отработана и оптимизирована методика синтеза оксоселенидов РЗЭ. Так, при проведении синтеза в двузонной печи в токе водорода оптимальная температура в холодной зоне с элементарным селеном составляет 350°C. Для лантановых образцов оптимальная температура в горячей зоне составляет 700, для гадолиниевых — 850, для иттриевых — 900°C. Последующий отжиг в токе водорода при 1000°C позволяет практически полностью удалить избыток элементарного селена и перевести сопутствующие соединения R<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> в целевой продукт R<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se.

Размеры частиц, оцененные по формуле Шерпера, составили несколько десятков нанометров, а СЭМ-изображения выявили агломераты с размерами в несколько микрон.

Синтезом в хлориде цезия [15, 17] получены кристаллические частицы размером до сотен микрон, т.к. условия спонтанной кристаллизации не позволяли регулировать размер.

Способ получения оксоселенидов в токе водорода может быть применен для получения частиц нанометровых размеров.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-53-00036 Бел\_а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ropp R.C. The Chemistry of Artificial Lighting Devices: Lamps, Phosphors and Cathode Ray Tubes // Studies in inorganic chemistry N.Y. Elsevier, 1993.
2. Shionoya S., Yen W.M., Yamamoto H. Phosphor Handbook // Laser and Optical Science and Technology / Ed. Weber M.J. Boca Raton: CRC, 2006. V. 21.
3. Bugby S.L., Jambi L.K., Lees J.E. A Comparison of CsI: Tl and GOS in a Scintillator-CCD Detector for Nuclear Medicine Imaging // J. Instrum. 2016. V. 11. P. P09009. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/11/09/p09009>
4. Hussey D.S., LaManna J.M., Baltic E., Jacobson D.L. Neutron Imaging Detector with 2 μm Spatial Resolution Based on Event Reconstruction of Neutron Capture in Gadolinium Oxysulfide Scintillators // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2017. V. 866. P. 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.05.035>
5. Jiang X.F., Xiu Q.L., Zhou J.R., Yang J.Q., Tan J.H., Yang W.Q., Zhang L.J., Xia Y.G., Zhou X.J., Zhou J.J., Zhu L., Teng H.Y., Yang G.A., Song Y.S., Sun Z.J., Chen Y.B. Study on the Neutron Imaging Detector with High Spatial Resolution at China Spallation Neutron Source // Nucl. Eng. Technol. 2021. V. 53. № 6. P. 1942–1946. <https://doi.org/10.1016/j.net.2020.12.009>
6. Kertzscher G., Beddar S. Inorganic Scintillation Detectors Based on Eu-Activated Phosphors for Ir-192 Brachytherapy // Phys. Med. Biol. 2017. V. 62. № 12. P. 5046–5075. <https://doi.org/10.1088/1361-6560/aa716e>
7. Tisseur D., Eck D., Estre N., Kistler M., Payan E., Tagmago L. Detector Upgrade for Fast MeV X-Ray Imaging for Severe Accidents Experiments // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2020. V. 67. № 7. P. 1715–1721. <https://doi.org/10.1109/tns.2020.2995969>
8. Yoneyama A., Baba R., Kawamoto M. Quantitative Analysis of the Physical Properties of CsI, GAGG, LuAG, CWO, YAG, BGO, and GOS Scintillators Using 10-, 20- and 34-keV Monochromated Synchrotron Radiation // Opt. Mater. Express. 2021. V. 11. № 2. P. 398–411. <https://doi.org/10.1364/ome.409161>
9. Santelli J., Lechevallier S., Baaziz H., Vincent M., Martinez C., Mauricot R., Parini A., Verelst M., Cussac D. Multimodal Gadolinium Oxysulfide Nanoparticles: a Versatile Contrast Agent for Mesenchymal Stem Cell Labeling // Nanoscale. 2018. V. 10. № 35. P. 16775–16786. <https://doi.org/10.1039/c8nr03263g>
10. Jiao J.X., Liu Y.W., Wang H., Yin X.M., Xing M.M., Luo X.X., Tian Y. Enhancing Upconversion Luminescence and Thermal Sensing Properties of Er/Yb Co-Doped Oxysulfide Core-Shell Nanocrystals // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 2. P. 985–994. <https://doi.org/10.1111/jace.17509>
11. Larquet C., Klein Y., Hrabovsky D., Gauzzi A., Sanchez C., Carenco S. Tunable Magnetic Properties of (Gd,Ce)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S Oxysulfide Nanoparticles // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. № 6. P. 762–765. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801466>
12. Huang J., Tang Z.Y., Guo M., Wang Y., Wang Z.L., Wu Z., Zhang P.B. Incorporation of Gadolinium Oxide and Gadolinium Oxysulfide Microspheres: MRI/CT Monitoring and Promotion of Osteogenic/Chondrogenic Differentiation for Bone Implants // Chemnanomat. 2020. V. 6. № 12. P. 1819–1832. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000476>
13. Белая С.В., Баковец В.В., Рахманова М.И., Максимовский Е.А., Юшина И.В., Шаяпов В.Р., Корольков И.В. Пленки твердых растворов (Gd<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, полученные сульфидированием оксидов в парах NH<sub>4</sub>SCN, и их оптические свойства // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 882–892. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20080035>
14. Knoll G.F. Radiation Detection and Measurement / 4 изд. N.Y.: Wiley, 2010.
15. Тарасенко М.С., Рядун А.А., Оразов Ж.К., Помелова Т.А., Залесский В.Б., Малютина-Бронская В.В., Федоров В.Е., Wang H.-Ch., Наумов Н.Г. Определение концентрации тушения фотолюминесценции и квантовых выходов твердых растворов (Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 872–877. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21080315>
16. Tarasenko M.S., Kiryakov A.S., Ryadun A., Kuratieva N.V., Plyusnin P.E., Naumov N.G. Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se as a Potential Matrix for Optical Materials: A Novel Preparation Method and Optical Properties // Mater. Today Commun. 2019. V. 21. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100665>
17. Tarasenko M.S., Kiryakov A.S., Ryadun A.A., Kuratieva N.V., Malyutina-Bronskaya V.V., Fedorov V.E., Wang H.-C., Naumov N.G. Facile Synthesis, Structure, and Properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se // J. Solid State Chem.



2022. V. 312. P. 123224.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123224>
18. Супоницкий Ю.Л., Елисеев А.А., Кузьмичева Г.М. Оксосульфиды редкоземельных элементов // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 3. С. 367–384.
  19. Larquet C., Carenco S. Metal Oxysulfides: From Bulk Compounds to Nanomaterials // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 179.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00179>
  20. Eick H.A. The Crystal Structure and Lattice Parameters of Some Rare Earth Mono-Seleno Oxides // Acta Crystallogr. 1960. V. 13. № 2. P. 161.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X60000339>
  21. Guittard M., Flahaut J., Domange L. The Complete Series of Oxyselenides of the Rare-Earths and Y // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. № 5. P. 832.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X66003967>
  22. Dernier P.D., Bucher E., Longinotti L.D. Temperature Induced Symmetry Transformation in the Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> type Compounds La<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, Pr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> and Pr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. № 2. P. 203–207.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90247-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90247-9)
  23. Dugue J., Adolphe C., Khodadad P. Structure Cristalline de L'oxysélénure de Lanthane La<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> // Acta Crystallogr., Sect. B. 1970. № 26. P. 1627–1628.  
<https://doi.org/10.1107/S0567740870004582>
  24. Strobel S., Choudhury A., Dorhout P.K., Lipp C., Schleid T. Rare-Earth Metal(III) Oxide Selenides M<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se[Se<sub>2</sub>] (M = La, Ce, Pr, Nd, Sm) with Discrete Diselenide Units: Crystal Structures, Magnetic Frustration, and Other Properties // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 11. P. 4936–4944.  
<https://doi.org/10.1021/ic800233c>
  25. Mehta S.K., Chaudhary S., Kumar S., Bhasin K.K., Torrigoe K., Sakai H., Abe M. Surfactant Assisted Synthesis and Spectroscopic Characterization of Selenium Nanoparticles in Ambient Conditions // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 29. P. 295601.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/29/295601>
  26. Van Overschelde O., Guisbiers G., Snyders R. Green Synthesis of Selenium Nanoparticles by Excimer Pulsed Laser Ablation in Water // APL Mater. 2013. V. 1. № 4. P. 042114.  
<https://doi.org/10.1063/1.4824148>
  27. Kubelka P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I // J. Opt. Soc. Am. 1948. V. 38. № 5. P. 448–457.  
<https://doi.org/10.1364/JOSA.38.000448>
  28. Yannopoulos S.N., Andrikopoulos K.S. Raman Scattering Study on Structural and Dynamical Features of Noncrystalline Selenium // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. № 10. P. 4747–4758.  
<https://doi.org/10.1063/1.1780151>
  29. Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 978–982.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>