

05;12

## Особенности кристаллической структуры индия и свинца в условиях ограниченной геометрии

© А.А. Набережнов,<sup>1</sup> А.Е. Совестнов,<sup>2</sup> А.В. Фокин<sup>1</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Петербург, Россия<sup>2</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,  
188000 Гатчина, Ленинградская область, Россия  
e-mail: asovest@pnpi.spb.ru

(Поступило в Редакцию 24 августа 2010 г.)

Приводятся результаты рентгенодифракционного исследования кристаллической структуры наночастиц индия и свинца, полученных при введении под давлением в пористые стекла со средним диаметром пор 7 нм. Показано, что в отличие от наночастиц свинца для подобных частиц индия наблюдается ярковыраженная аномальная асимметрия упругих пиков, которая может быть объяснена тем, что тетрагональная объемно-центрированная фаза в „ядре“ наночастицы по мере приближения к поверхности плавно переходит в гранецентрированную кубическую.

### Введение

Хорошо известно, что уменьшение характерного размера частиц твердых тел приводит к существенному изменению их макроскопических физических свойств, причем эти эффекты наиболее ярко выражены, когда характерный размер частиц становится порядка (или меньше) корреляционной длины для параметра порядка. Существуют различные методы получения частиц нанометровых размеров, и один из них — это введение веществ в ультрамалые поры природных и искусственных пористых матриц. В качестве исходных матриц используются пористые стекла, хризотилловые асбесты, искусственные опалы, цеолиты, мезопористые матрицы MCM-41, MCM-48, SBA-15, углеродные нанотрубки. На основе этих матриц были получены различные типы нанокомпозитных материалов (НКМ) с внедренными сегнетоэлектриками (сегнетова соль,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ), магнетиками ( $\text{MnO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), диэлектриками ( $\text{NaNO}_3$ ), легкоплавкими металлами ( $\text{Hg}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Pb}$ ) и другими материалами (например,  $\text{AgI}$ ,  $\text{InSb}$ ).

За последние годы хорошо исследованы макроскопические физические свойства и особенности различных типов фазовых переходов (магнитных [1–3], сегнетоэлектрических [4–9], „плавление–отвердевание“ [8–12], сверхпроводящих для металлов [13–15] и др.) для данных НКМ. Показано, что такие НКМ демонстрируют уникальные свойства, которые могут иметь важное практическое значение (например, гигантская диэлектрическая проницаемость [4,5]).

Естественно, что при уменьшении размеров частиц можно ожидать и изменений самой кристаллической структуры материалов, находящихся в условиях ограниченной геометрии. Действительно, для НКМ с  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KNO}_3$  показано [9,16], что фазы, метастабильные при обычных условиях, становятся стабильными при

ультрамалых размерах частиц. Что касается подобных частиц металлов в пористых матрицах, то, например, для галлия в пористом стекле с диаметром пор 4 нм было показано существование структур, отличающихся от объемных модификаций, и структуры, представляющей собой разупорядоченную  $\alpha$ -модификацию объемного галлия [17]. Для нанокристаллов Nb, полученных при механическом перемалывании массивного ниобия, было обнаружено появление необратимого полиморфного перехода из фазы ОЦК в фазу ГЦК при размере частиц менее 10 нм [18].

Исследования структуры наночастиц Pd (с характерными размерами 7, 12 и 23 нм), полученных при конденсации в гелиевой атмосфере, методами дифракции и поглощения рентгеновских лучей показали, что модификации структуры не наблюдается, но с уменьшением размера частиц происходит существенное уменьшение расстояния между ближайшими соседями [19]. Интересный результат для ультрамалых частиц индия, полученных с помощью конденсации в газовой фазе, приведен в работе [20], в которой показано, что при размере частиц менее 8 нм происходит переход от тетрагональной объемноцентрированной кристаллической структуры (характерной для массивного металла) к структуре-ГЦК. При этом в приготовленных с помощью химического синтеза наночастицах индий, независимо от размера, имеет тетрагональную кристаллическую структуру  $I4/mmm$ , как и в массивном образце (см., например, [21]). В работе [10] были проведены исследования акустических свойств индия, введенного в поры искусственных опалов, которые показали, что эффективная температура плавления и относительное изменение скорости продольного ультразвука сильно зависит от степени заполнения пор индием. В то же время проведенные нейтрон-дифракционные исследования структуры свинца, внедренного в пористые стекла с диаметром пор 7 нм [22], не показали никаких изменений

кристаллической структуры в диапазоне температур от комнатной до плавления.

Таким образом, видно, что однозначный вывод о влиянии ограниченной геометрии или размерного эффекта на кристаллическую структуру металла сделать трудно, поскольку исходные образцы приготовлены различными методами и исследовались разными методами. Именно поэтому целью данной работы было проведение сравнительных исследований структуры свинца и индия, введенных в одинаковые матрицы (пористые стекла со средним диаметром пор 7 нм), в одних и тех же экспериментальных условиях.

## Приготовление образцов и процедура измерений

Для приготовления образцов нанокompозитных материалов (НКМ) использовались пластины пористого стекла со средним диаметром пор  $7 \pm 1$  нм, которые занимали 23–25% общего объема образцов. Средний диаметр пор был определен из данных ртутной порометрии. Поры в этих стеклах образуют сложную много-связную дендритную систему взаимосвязанных каналов. Металлы в пористые стекла вводились из расплава под давлением (индий  $\sim 6$  kbar, свинец  $\sim 10$  kbar), степень заполнения металлами была порядка 90% от общего объема пор. После охлаждения расплава образцы извлекались, их поверхности тщательно очищались от остатков массивного материала. Далее свежеччищенные пластины исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2М с применением излучения  $K_{\alpha}$  меди ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) при комнатной температуре.

## Экспериментальные результаты и обсуждение

### Свинец

Экспериментальные дифрактограммы для массивного и наноструктурированного Pb приведены на рис. 1. Хорошо видно, что они очень похожи и отвечают одинаковой кристаллической структуре — кубической  $Fm\bar{3}m$ , дополнительных пиков не обнаружено. Анализ дифракционных спектров с помощью программы FULLPROF [23] по методу Ритвельда показал, что параметр элементарной ячейки наноструктурированного Pb ( $a = 4.951 \text{ \AA}$ ) практически такой же, как для массивного свинца ( $a = 4.950 \text{ \AA}$ ), и согласуется с данными, приведенными в работах [22,24]. В то же время, как видно из вставки на рис. 1, пики для Pb, внедренного в пористое стекло, существенно шире, чем для массивного Pb, как и следует ожидать для ультрамалых частиц. Их средний „дифракционный“ размер, оцененный из ширины рефлексов по формуле Шеррера, получился около 15 нм (для пиков [111] и [222]) и около 11 нм (для остальных пиков), что согласуется с данными работы [22].

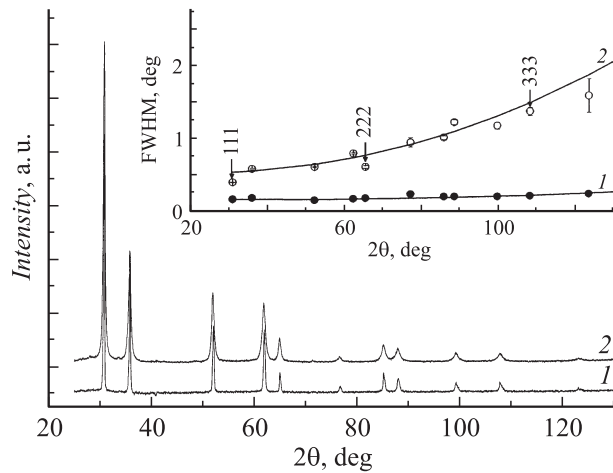
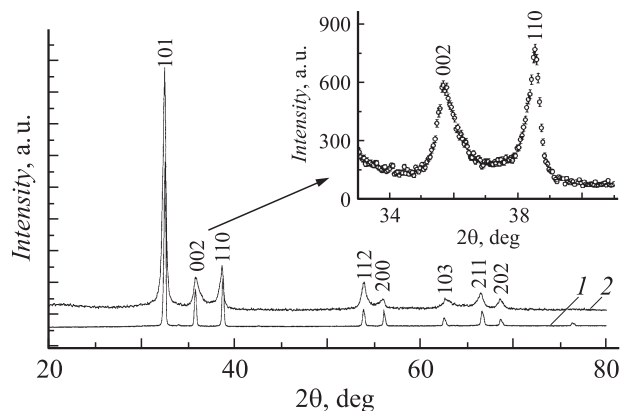


Рис. 1. Дифрактограммы для массивного (1) и наноструктурированного (2) свинца; на вставке — полной ширины на половине высоты (FWHM)  $K_{\alpha 1}$ -компонент рефлексов для массивного значения (1) и наноструктурированного (2) свинца. Ошибки, если не указаны, не превышают размера символа.

Здесь следует отметить, что средний размер наночастиц заметно больше среднего диаметра пор исходной матрицы: такой эффект хорошо известен для различных материалов, внедренных в пористое стекло (например, работы [1,6,16]), т. е. наночастица внедренного материала имеет дендритную форму и как бы „прорастает“ в несколько соседних пор. При этом в целом в образце образуется сложная система наночастиц, связанных между собой развитой системой слабых связей, так как все образцы обладают хорошей проводимостью на постоянном токе. На вставке также хорошо видно, что ширина отражений [111] и [222] для наноструктурированного Pb несколько меньше систематически (кривая на вставке) для других пиков. Аналогичное уменьшение ширины должно быть и для пика [333], однако в этом же месте (при том же угле дифракции) находится и „нормально“ уширенный пик [511] втрое большей интенсивности, что, наряду с относительно малой (общей) интенсивностью пика [333], нивелирует ожидаемое отклонение от имеющейся систематики ширин для наноструктурированного Pb. Такие же отклонения наблюдались и в работе [22], что было объяснено существованием анизотропии формы наночастиц Pb: большим размером в направлении [111] по сравнению с перпендикулярным ему. Как показано в работе [25], это связано с ростом наноразмерных кристаллов Pb именно вдоль направления [111].

### Индий

На рис. 2 приведены дифрактограммы для массивного и наноструктурированного индия. Хорошо видно, что эти спектры, как и в предыдущем случае Pb, на первый взгляд похожи, что позволяет предположить, что симметрия их кристаллических решеток одинакова, т. е. объемноцентрированная тетрагональная  $I4/mmm$ . Тем не



**Рис. 2.** Рентгенодифракционные спектры массивного (1) и наноструктурированного (2) индия. На вставке — дифрактограмма в окрестности отражений (002) и (110) в увеличенном масштабе.

менее, при внимательном рассмотрении, в спектре НКМ с In по сравнению с массивным металлом наблюдается ряд отличий, не наблюдаемых в паре „массивный Pb–НКМ, содержащий свинец“.

Во-первых, положения максимумов упругих отражений на дифрактограмме для НКМ несколько отличаются от положений, характерных для массивного материала.

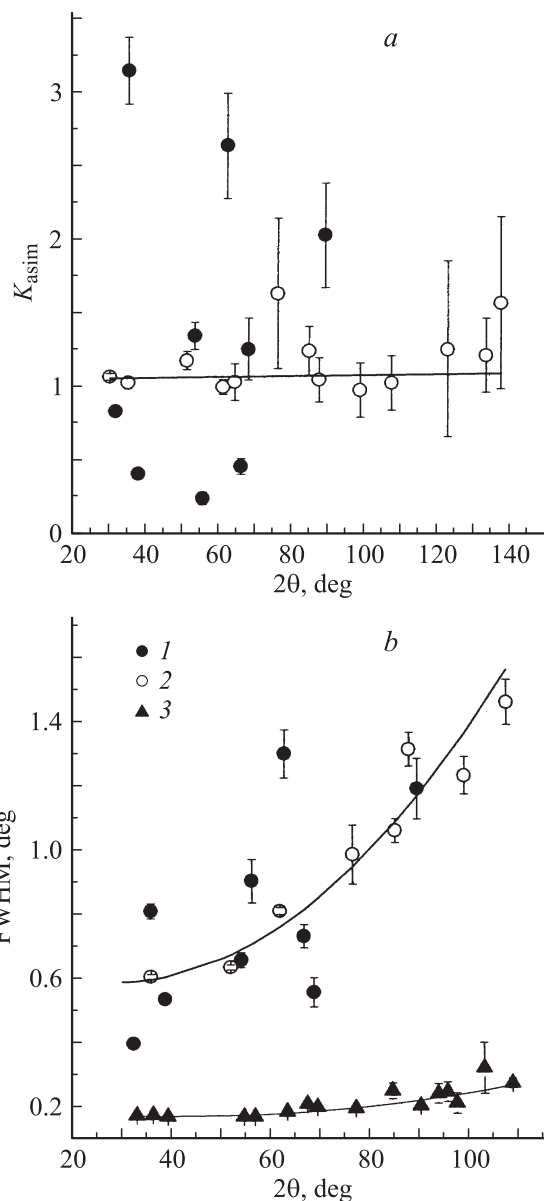
Во-вторых, большинство брэгговских пиков для НКМ с индием аномально асимметричны. На рис. 3, *a* приведены индексы асимметрии  $K_{asim}$  (отношения правых полуширин к левым), откуда хорошо видно, что эти индексы бывают как больше, так и меньше единицы. Очевидно, что такая асимметрия не может быть обусловлена расщеплением  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\alpha 2}$ -линий меди, которое мало по сравнению с размерным уширением рефлексов для наноструктурированных металлов и „тонет“ в экспериментальной точности. Из-за дублетного характера рефлексов рентгенограмм они могут иметь индекс асимметрии только больше единицы. Следует заметить, что вследствие аномальной асимметрии форма пиков дифрактограмм для наноструктурированного индия, в отличие от аналогичного свинца, может быть описана только эмпирически. Именно к такому описанию и относятся данные рис. 3.

В-третьих, как видно из рис. 3, *b*, полная ширина на полувысоте (FWHM) для рефлексов наноструктурированного индия, в отличие от ширины рефлексов для наноструктурированного свинца, не имеет монотонной зависимости от  $2\theta$  и разбросана в широких пределах. Естественно предположить, что аномальная ширина рефлексов индия имеет не (и/или не только) размерную, как в случае свинца, а иную природу.

Такая аномальная форма, угловая зависимость параметров асимметрии и ширины рефлексов не позволяют воспользоваться обычным профильным анализом типа Ритвельда и определить соответствующие параметры ячейки. Поэтому проведем анализ на качественном

уровне, полагая, что нерегулярное поведение индексов асимметрии и полной ширины рассматриваемых рефлексов взаимосвязаны. Обсудим возможные причины появления такой аномалии.

В первую очередь рассмотрим возможность связи этих аномалий с аппаратными эффектами. На рис. 3 приведены индексы асимметрии и полная ширина рефлексов для НКМ со свинцом, полученные таким же эмпирическим путем, как и для НКМ с индием. На этих рисунках какой-либо заметной аномалии для НКМ со свинцом не видно — оба параметра монотонно зависят от угла дифракции, как это и должно быть. Так как измерения образцов с индием и свинцом проводились в одинаковых экспериментальных условиях, то можно



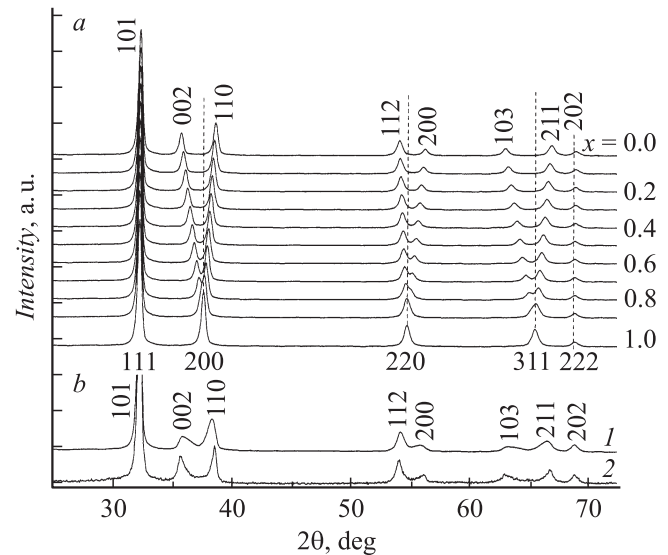
**Рис. 3.** Индексы асимметрии (*a*) и полной эмпирической ширины (*b*) рефлексов дифрактограмм наноконпозитов индия (1) и свинца (2), а также массивного индия (3).

утверждать, что наблюдаемая нормальная форма рефлексов для наноструктурированного индия не связана с аппаратными эффектами.

Искажения формы линии („зуб пилы“), как было показано еще в работах [25,26], могут наблюдаться при дифракции на двумерных объектах, при этом происходит сдвиг максимумов отражений из брэгговских положений в сторону больших углов рассеяния (сдвиг Warren). Однако, во-первых, в случае практически полного заполнения объема пор при введении из расплава под давлением двумерные агломераты (хотя и частично смачивающего стекло) индия в данных пористых матрицах образовываться не могут. Во-вторых, для НКМ с индием для разных отражений „зуб пилы“ оказывается уширен (а сдвиг направлен) как в сторону больших углов рассеяния, так и в сторону меньших, что для двумерных объектов ранее никогда не наблюдалось. Таким образом, можно утверждать, что и возможное проявление двумерности объекта к искажению формы линии, наблюдаемому на эксперименте, отношения не имеет.

Последней известной нам причиной этого искажения могут быть различия кристаллической структуры для индия внутри наночастицы и на ее поверхности. Действительно, в работах [20,27] для наночастиц индия размером менее 8 нм наблюдали изменение симметрии кристаллической структуры от тетрагональной к ГЦК. Здесь следует обратить внимание на то, что асимметричные пики наших дифрактограмм для НКМ с индием можно рассматривать парами как бы „вытянутых“ друг к другу пиков. Согласно рис. 2, такими парами являются пики: [002]–[110], [112]–[200] и [103]–[211]. Для понимания природы специфики формы рефлексов ключевую роль играет первая пара [002]–[110], более крупно представленная на вставке рис. 2. Поскольку угловые положения рефлексов [002] и [110] зависят только от одного параметра решетки ( $c$  и  $a$  соответственно), то можно предположить, что наш экспериментальный спектр состоит из набора спектров кристаллических решеток симметрии  $I4/mmm$ , как в металлическом индии, но с иными (разными) параметрами элементарной ячейки. Так как рефлекс [002] вытянут в сторону больших углов дифракции, а [110] — в сторону меньших, то в наноструктурированном индии должен присутствовать набор элементарных ячеек, у которых параметр  $a$  больше, чем у массивного индия, а параметр  $c$  — меньше. В нанометровых частицах решетка индия растянута по оси  $a$  (и  $b$ ) и сжата — по оси  $c$  по сравнению с аналогичными параметрами массивного индия.

Рассмотрим простую качественную модель, которая описывает плавное изменение объемноцентрированной тетрагональной структуры  $I4/mmm$  с исходными параметрами решетки, характерными для массивного индия при сжатии вдоль оси  $c$ , и растяжение вдоль осей  $a$  (и  $b$ ) при сохранении объема ячейки. Поскольку любую объемноцентрированную ячейку можно заменить гранецентрированной ячейкой удвоенного объема, то объемно-



**Рис. 4.** *a* — эволюция дифракционного спектра при плавном превращении кристаллической решетки  $I4/mmm$  в  $Fm3m$ . Величина параметра указана на рисунке. Вертикальные пунктирные линии указывают положения упругих пиков для кубической решетки, *b* — сравнение модельного (кривая 1) и экспериментального спектров (2).

центрированной тетрагональной ячейке массивного индия ( $a_0 = 3.251 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 4.947 \text{ \AA}$  и  $V_0 = a_0^2 c_0 = 52.3 \text{ \AA}^3$ ) будет соответствовать гранецентрированная (fc) тетрагональная ячейка с параметрами  $a_{fc} = a_0 \sqrt{2} = 4.598 \text{ \AA}$ ,  $c_{fc} = c_0 = 4.947 \text{ \AA}$  и  $V_{fc} = 2V_0 = 104.6 \text{ \AA}^3$ . Несложно видеть, что в нашем НКМ такая гранецентрированная тетрагональная структура ( $a_{fc} < c_{fc}$ ) вследствие указанных выше деформаций решетки (сближения параметров  $a_{fc}$  и  $c_{fc}$ ) в конечном счете превратится в гранецентрированную (fcc) кубическую структуру  $Fm3m$  ( $a_{cub} = (2V_0)^{1/3} = 4.711 \text{ \AA}$ ), которая более характерна для металлов, чем тетрагональная  $I4/mmm$ . Такое же превращение кристаллической решетки  $I4/mmm$  в  $Fm3m$ , но при уменьшении размеров наночастиц индия от 8 до 3 нм, наблюдалось в работах [20,27].

Эволюция рентгенодифракционного спектра кристаллической решетки симметрии  $I4/mmm$  при таком плавном изменении параметров ячейки ( $c(x) = c_0 - 0.236x$ , где  $x$  — параметр, а  $0.236 = c_0 - a_{cub}$ ) представлена на рис. 4, *a*. Из рисунка видно, что с ростом  $x$  указанные выше пары рефлексов сближаются и при  $x = 1$  сливаются, как и должно быть для системы большей симметрии. Очевидно, что в нашей пористой матрице образуются наночастицы, не строго одинаковые по размеру, а в относительно широком диапазоне, причем концентрация частиц разного размера, скорее всего, разная, т.е. и вклад в рентгенодифракционный спектр частиц разного размера различен.

Обратите внимание на тот факт, что пики [002] и [110] имеют форму, напоминающую прямоугольные треугольники, вытянутые друг к другу. Отсюда, по-видимому,

можно предположить, что слабо модифицированных ячеек наноструктурированного индия больше, чем сильно модифицированных. Чтобы хоть как-то учесть неоднородность наночастиц по размеру, в простейшем случае можно просуммировать вышеприведенные субспектры рис. 4, *a*, например, с интенсивностями  $I(x) = I_0(1 - x)$ . Такой модельный спектр в сравнении с экспериментальным приведен на рис. 4, *b*. Из рисунка видно, что даже в таком простейшем варианте модели удастся получить спектр, удовлетворительно согласующийся с экспериментальным. При этом „эмпирические“ параметры асимметрии и полная ширина на полувысоте для пиков модельного спектра имеют высокий коэффициент корреляции ( $K_{\text{corr}} = 0.95$ ) с аналогичными параметрами экспериментального спектра. Однако даже на глаз видно, что пики модельного спектра шире экспериментальных, что свидетельствует о грубости модели и переоценке вклада ячеек с модифицированными параметрами.

По-видимому, согласие модельных и экспериментальных рентгенограмм можно бы улучшить, если нашу многосвязную дендритную систему аппроксимировать спектром наночастиц (кластеров) разного размера, причем каждому размеру соответствуют (по крайней мере, на поверхности) свои параметры кристаллической решетки. Однако корректного способа нахождения спектра кристаллитов из рентгенодифракционных измерений нам не известно.

То, что наш нанокомпозитный материал с индием является многофазной системой, не позволяет использовать общепринятый способ определения размеров наночастиц (кластеров). Тем не менее некоторую оценку, по-видимому, сделать можно. Как видно из рис. 3, *b*, пики [101] и [202] для наноструктурированного индия не только самые узкие, но и такие же узкие, как аномально узкие пики [111] и [222] наноструктурированного свинца. Отметим, что (см. рис. 4, *a*) пики [101] и [202] решетки  $I4/mmm$  эквивалентны (взаимно однозначно соответствуют) пикам [111] и [222] решетки  $Fm\bar{3}m$  соответственно, причем ширина и положение этих пиков не изменяются и в рассмотренной выше модели эволюции кристаллической решетки. Это дает основания предположить, что размеры и форма наночастиц индия близки к форме и размерам наночастиц свинца, т.е. нанокластеры индия также слегка анизотропны, а их „дифракционные“ размеры поперек и вдоль каналов составляют  $\sim 11$  и  $\sim 15$  nm соответственно.

## Заключение

Проведены рентгенодифракционные исследования структуры наночастиц свинца и индия, внедренных в пористые стекла со средним диаметром пор 7 nm при комнатной температуре. Показано, что для наноструктурированного свинца не наблюдается каких-либо искажений формы линии упругих отражений и сохраняется кубическая симметрия решетки, в то время как для на-

нокластеров индия для ряда упругих пиков наблюдается аномальная угловая зависимость асимметрии и ширины рефлексов индия. Эти аномалии можно объяснить наличием двух принципиально разных по структуре фаз индия в условиях искусственно ограниченной геометрии: „ядра“ частицы, в котором сохраняется тетрагональная  $I4/mmm$  структура массивного материала и достаточно развитого поверхностного слоя, в котором происходит искажение тетрагональной симметрии в процессе плавного перехода к кубической  $Fm\bar{3}m$  симметрии, характерной для ультрамалых частиц. Получены оценки „дифракционного“ размера нанокластеров.

Авторы считают своим долгом поблагодарить И.В. Голосовского и Ю.П. Черненкова за полезные обсуждения, В.В. Федорова — за интерес к работе, Э.В. Фомина — за помощь в измерениях.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-00329).

## Список литературы

- [1] Golosovsky I., Mirebeau I., Andre G., Kurdyukov D.A., Kumzerov Y.A., Vakhrushev S.B. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86. P. 5783.
- [2] Golosovsky I.V., Tovar M., Hoffman U., Mirebeau I., Fauth F., Kurdyukov D.A., and Kumzerov Yu.A. // JETP Lett. 2006. Vol. 83. P. 298.
- [3] Golosovsky I.V., Mirebeau I., André G., Tovar M., Tobbens D.M., Kurdyukov D.A., and Kumzerov Yu.A. // Phys. Solid State. 2006. Vol. 48. P. 2130.
- [4] Pan'kova S.V., Poborchii V.V., and Solov'ev V.G. // J. Phys.: Cond. Matter. 1996. Vol. 8. P. L203.
- [5] Colla E.V., Koroleva E.Yu., Kumzerov Yu.A., and Savenko B.N. // Ferroelectr. Lett. 1996. Vol. 20. P. 143.
- [6] Naberezhnov A., Fokin A., Kumzerov Yu., Sotnikov A., Vakhrushev S., and Dorner B. // Europ. Phys. J. E. 2003. Vol. 12. P. s21.
- [7] Kutnjak Z., Vodopivec B., Blinc R., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A., and Vakhrushev S.B. // J. Chem. Phys. Vol. 123. P. 084708.
- [8] Colla E.V., Fokin A.V., Koroleva E.Yu., Kumzerov Yu.A., Vakhrushev S.B., and Savenko B.N. // Nanostruct. Mater. 1999. Vol. 12. P. 963.
- [9] Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Sieradzki A., Ciżman A., Polańska J. // J. Non-Crystalline Solids. 2007. Vol. 353. P. 4457.
- [10] Borisov B.F., Gartvik A.V., Charnaya E.V., and Kumzerov Yu.A. // Acoust. Phys. 2009. Vol. 55. N 6. P. 816.
- [11] Dereppe J.M., Борисов Б.Ф., Чарная Е.В., Шеляпин А.В., Наскап М.М., Кумзеров Ю.А. // ФТТ. 2000. Vol. 42. № 1. P. 184.
- [12] Kumzerov Yu.A., Naberezhnov A.A., Savenko B.N., and Vakhrushev S.B. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. P. 4772.
- [13] Charnaya E.V., Tien C., Lin K.J., Wur C.S., Kumzerov Yu.A. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. P. 467.
- [14] Bogomolov V.N., Colla E.V., Kumzerov Yu.A., Okuneva N.M., Prigodin V.N. // Solid State Comm. 1980. Vol. 35. P. 363.

- [15] Паиова Г.Х., Набережнов А.А., Фокин А.В. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 7. С. 1317.
- [16] Doner B., Golosovsky I., Kumzerov Yu., Kurdukov D., Naberezhnov A., Sotnikov A., Vakhrushev S. // *Ferroelectrics*. 2003. Vol. 286. P. 213.
- [17] Сорина И.Г., Тien C., Чарная Е.В., Кумзеров Ю.А., Смирнов Л.А. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 8. С. 1552.
- [18] Chattopadhyay P.P., Nambissan P.M.G., Pabi S.K., Manna I. // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 63. P. 054107.
- [19] Chin-Ming Lin, Tsu-Lien Hung, Yen Heng Huang, Kung Te Wu, Mau-Tsu Tang, Chih-Hao Lee, Chen C.T., and Chen Y.Y. // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75. P. 125426.
- [20] Balamurugan B., Kruis F.E., Shivaprasad S.M., Dmitrieva O., Záhres H. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 083102.
- [21] Soulantica K., Frades L., Sauvan M., Senocq F., Maisonnat A., and Chaudret B. // *Adv. Funct. Mater.* 2003. Vol. 13. P. 553.
- [22] Golosovsky I.V., Delaplane R.G., Naberezhnov A.A., and Kumzerov Y.A. // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. P. 132301.
- [23] Rodriguez-Carvajal J. Program FULLPROF. Version 2000, LLB CEA (Saclay).
- [24] Yanbao Zhao, Zhijun Zhang, and Hongxin Dang // *J. Nanoparticle Res.* 2004. Vol. 6. P. 47.
- [25] Rottman C., Wortis M., Heyraud J.C., and Metois J.J. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 52. P. 1009.
- [26] Warren B.E. // *Phys. Rev.* 1941. Vol. 59. P. 693.
- [27] Tanaka M., Takeguchi M., and Furuya K. // *Surf. Sci.* 1999. Vol. 435. P. 491.