

# Атомная структура наночастиц сульфида кадмия

© А.С. Ворох, А.А. Ремпель

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: rempel@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 21 марта 2006 г.)

В рамках кинематической теории рассеяния предложен метод расчета рентгеновских дифракционных спектров наночастиц сульфида кадмия с неупорядоченной внутренней структурой, реальной поверхностью, формой и размерами. С помощью компьютерного анализа установлено, что характерный вид экспериментальных рентгеновских спектров от пленок и порошков CdS обусловлен особой разупорядоченной структурой наночастиц, отличной от кристаллических структур вюрцита и сфалерита. Согласно компьютерному анализу, наночастицы сульфида кадмия, синтезированные методом химического осаждения, имеют форму, близкую к форме гексагональной призмы с характерными размерами около 5 нм.

Авторы благодарят РФФИ (грант № 06-03-32051) за финансовую поддержку.

PACS: 61.46.-w, 81.05.Dz, 61.43.Bn

## 1. Введение

В настоящее время неизвестно, является ли атомная структура наночастиц сульфида кадмия не зависящей от методов синтеза [1–4]. Тем не менее детали атомной структуры играют важную роль при формировании их функциональных свойств в таких приложениях, как современные солнечные батареи [5] или квантовые точки [6]. Для выбора оптимального способа синтеза наночастиц необходим метод, позволяющий точно устанавливать структуру CdS в наносостоянии. Разработке такого метода и посвящена настоящая работа.

Многочисленные рентгенографические исследования тонких пленок, нано- и ультрадисперсных порошков сульфида кадмия свидетельствуют о том, что их структура не совпадает с известными кристаллическими модификациями CdS: вюрцит (*W*-фаза; две ГПУ-подрешетки) и сфалерит (*S*-фаза; две ГЦК-подрешетки).

Вне зависимости от метода синтеза и толщины пленок, которая в разных работах и приложениях варьируется в интервале от 30 до 200 нм, рентгеновские спектры практически совпадают и имеют черты, характерные как для гексагональной, так и для кубической фазы. В связи с этим наиболее популярно представление о том, что пленка CdS является смесью этих двух фаз [3]. Часть авторов сходится во мнении, что при наличии дифракционных пиков, характерных для кубической структуры, преобладает все же гексагональная фаза, причем имеет место сильная ориентация вдоль оси *c*, направленной по нормали к поверхности подложки [7–9]. Анализ спектров пленок CdS с применением компьютерного моделирования их структуры путем задания последовательности бесконечных атомных плоскостей приведен в работе [10]. По мнению ее авторов, структура пленки не является ни кубической, ни гексагональной, а есть особая политипная структура.

Порошковые спектры сульфида кадмия имеют большое сходство со спектрами от пленок, но тем не

менее структура нанокристаллического порошка CdS определяется исследователями, как правило, однозначно: или как гексагональная [1], или как кубическая [11–13]. Если рентгенограмма имеет ярко выраженные черты обеих фаз, рентгеновский спектр аппроксимируют суммой спектров от каждой фазы и результат анализа представляют как парциальное содержание той и другой фазы [14,15].

Итак, из всех возможных интерпретаций спектров тонких пленок и нанопорошков сульфида кадмия можно выделить две основные.

1) Пленка или порошок CdS является смесью кристаллитов или доменов кубической и гексагональной фаз; спектр в этом случае описывается суперпозицией спектров от двух фаз с учетом их парциального содержания.

2) Структура частиц CdS не является кристаллической структурой вюрцита или сфалерита, а представляет собой неупорядоченную плотноупакованную (так называемую политипную) структуру.

Поскольку идентифицировать структуру CdS по рентгеновским данным стандартными способами невозможно, цель настоящей работы состоит в том, чтобы предложить метод расчета рентгеновских дифракционных спектров для трехмерных нанообъектов и определить, какая из предложенных моделей атомной структуры наночастиц сульфида кадмия является истинной.

## 2. Метод расчета рентгеновских дифракционных спектров

Наиболее распространенные методы расчета дифракционных спектров основаны на понятиях элементарной ячейки кристаллической решетки и ее базиса, что затрудняет рассмотрение рассеяния на структурах с дефектами упаковки. В основе этих методов лежит предположение о бесконечной протяженности кристалла,

поэтому эффекты рассеяния, связанные с малыми размерами частиц, такие как уширение пиков при дифракции на порошке, требуют привлечения дополнительных искусственных приближений.

В случае малых объектов — наночастиц с числом атомов до 10 000 — существует возможность задать координаты каждого отдельно взятого атома наночастицы и применить кинетическую теорию рассеяния в дебаевском приближении. Относительно малое число атомов позволяет построить алгоритм расчета рентгеновских дифракционных спектров и реализовать его на обычном персональном компьютере.

Интенсивность рассеяния на одной  $N$ -атомной частице определяется квадратом структурной амплитуды

$$I(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{q}) \\ = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j(q)f_k(q) \exp(-2\pi i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)), \quad (1)$$

где  $F(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(q) \exp(-2\pi i\mathbf{q}\mathbf{r}_j)$  — структурная амплитуда в данной точке  $\mathbf{q}$  обратного пространства;  $F^*(\mathbf{q})$  — комплексно-сопряженное к  $F(\mathbf{q})$ ;  $\mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{r}_k$  — радиус-векторы, определяющие положение  $j$ -го и  $k$ -го атомов в частице;  $q = |\mathbf{q}|$  — длина вектора  $\mathbf{q}$ ;  $f_j(q)$  — атомный фактор рассеяния для  $j$ -го атома.

Примем, что рассеяние волны происходит на „идеальном порошке“ одинаковых  $N$ -атомных частиц. В кинематическом приближении падающая плоская волна рентгеновского излучения однократно рассеивается на каждом атоме внутри частицы. Результатом рассеяния являются сферические волны, которые интерферируют между собой. Интенсивность рассеяния на „идеальном порошке“ складывается из интенсивностей рассеяния на каждой отдельной частице „порошка“ и, следовательно, определяется интегрированием уравнения (1) по всем возможным положениям этой частицы в пространстве

$$I(q) = \sum_{\nu} N_{\nu} f_{\nu}^2(q) \\ + 2 \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N f_j(q)f_k(q) \frac{\sin(2\pi q|r_j - r_k|)}{2\pi q|r_j - r_k|}, \quad (2)$$

где  $\nu$  — номер сорта атомов в многоатомном соединении,  $N_{\nu}$  — число атомов сорта  $\nu$ , причем  $\sum_{\nu} N_{\nu} = N$ . Таким образом, интенсивность рассеяния на состоящих из наночастиц порошке или поликристалле зависит только от длины вектора  $q = |\mathbf{q}|$ . Метод расчета дифракционного спектра на основе уравнения (2) удобен, когда задано конкретное расположение атомов в наночастице. Параметры элементарной ячейки и базис, которые задаются в стандартных методах, при использовании формулы Дебая неважны.

При расчете интенсивности рассеяния, измеряемой в реальном рентгено-дифракционном эксперименте по методу Брэгга–Брентано, требуется учитывать угловые факторы рассеяния: фактор Лоренца, геометрический и поляризационный факторы. В связи с этим поправка вносится путем умножения интенсивности на угловой множитель  $LPG(\theta) = \frac{1+\cos^2 2\theta}{4 \sin 2\theta \sin \theta}$ . Тепловой множитель интенсивности рассеяния вносит небольшой вклад по сравнению с угловыми множителями и играет роль подгоночного параметра при сравнении с экспериментальными спектрами. Множители атомного рассеяния  $f_j(2\theta) = f_j(q)$  рассчитываются путем аппроксимации табличных данных [16].

### 3. Модель атомной структуры наночастицы сульфида кадмия

Модели одномерно разупорядоченного кристалла, представляющего собой последовательность двумерно-периодических слоев, применяются для самых различных объектов. Для структуры пленок CdS подобная модель случайного чередования слоев упаковки (polytype random structure) была предложена, в частности, в работе [10]. Следует отметить, что при таком подходе особенности рентгеновского спектра (в том числе уширение максимумов интенсивности), связанные с трехмерной ограниченностью малой частицы, вводятся искусственными методами, а не являются прямым следствием моделирования рассеяния рентгеновских лучей на атомной структуре частицы малых размеров. Кроме того, программы расчета дифракционных спектров на основе таких моделей не являются общедоступными [17].

Таким образом, для определения структуры пленок и порошков CdS в модели атомной структуры необходимо учитывать различные способы плотной упаковки атомов, в том числе как частные случаи и кристаллические структуры вюрцита и сфалерита. Кроме того, модель атомной структуры должна включать форму и размер наночастиц. Для создания такой модели бесконечным кристаллическим плотноупакованным плоскостям сопоставлены шестиугольники, плотно заполненные атомами, — своеобразные наноразмерные плоскости. Индексы плоскостей упаковки  $A$ ,  $B$  и  $C$ , посредством которых задают последовательность плоскостей в плотноупакованных кристаллических структурах: ГЦК ( $\dots ABC-ABC-ABC \dots$ ) и ГПУ ( $\dots AB-AB-AB \dots$ ), в данном случае будут определять характер расположения шестиугольников друг относительно друга. Последовательность плоскостей может быть любой, в том числе случайной (например,  $ABC-BAB-ACB$ ). Единственное условие — структура должна оставаться плотноупакованной. Условие плотноупакованности структуры обеспечивает сохранение ближайшего тетраэдрического окружения каждого атома, характерного для сульфида кадмия: ближайшие атомы одного сорта образуют стабильную атомную конфигурацию в виде тетраэдра [18],

а любой атом каждого сорта находится в центре тетраэдра, образованного атомами противоположного сорта.

Для построения наноразмерной плоскости применяется следующий алгоритм. За начало системы координат принимаются координаты первого атома. В горизонтальной плоскости вокруг этого атома создается оболочка из шести атомов в соответствии с принципом плотной упаковки. Вокруг новых шести атомов создается оболочка из двенадцати атомов, и т. д.

Алгоритм генерации координат атомов, образующих плоскую плотноупакованную структуру в виде правильного шестиугольника, задается двумя следующими уравнениями:

$$x_{ijk} = i \cos\left((j+5)\frac{\pi}{3}\right) + (k-1) \cos\left((j+1)\frac{\pi}{3}\right), \quad (3)$$

$$y_{ijk} = i \sin\left((j+5)\frac{\pi}{3}\right) + (k-1) \sin\left((j+1)\frac{\pi}{3}\right), \quad (4)$$

где  $i$  — индекс оболочки (окружение первого атома имеет индекс  $i = 1$ ),  $j$  — индекс стороны шестиугольной  $i$ -й оболочки (от 1 до 6),  $k$  — индекс атома на  $j$ -й стороне шестиугольной  $i$ -й оболочки (от 1 до  $i$ ). Расстояние между двумя ближайшими атомами принимается за единицу. В результате такой операции плотноупакованные атомы в плоскости образуют правильный шестиугольник с длиной стороны  $i + 1$  (рис. 1).

Для построения трехмерной частицы, состоящей из одного сорта атомов, одинаковые шестиугольники накладываются друг на друга со смещением относительно первого шестиугольника на расстояние  $\sqrt{2/3}a_0$  — высота тетраэдра с ребром  $a_0$ . Смещение устанавливается таким образом, чтобы атомная структура в направлении оси  $c$  была плотноупакованной. Для этого абсолютная величина смещения должна равняться  $\sqrt{1/3}a_0$  — расстояние от вершины равностороннего треугольника, образованного тремя атомами плоскости, до его центра масс. Ряд последовательных смещений определяет последовательность плоскостей упаковки. Таким образом, можно создать частицу любой плотноупакованной структуры, из которых кристаллическими (в полном смысле слова) будут только структуры с последовательностями  $ABC-ABC-ABC\dots$ , соответствующими ГЦК-структуре, и  $AB-AB-AB\dots$ , соответствующими ГПУ-структуре. Смещение шестиугольников с индексами  $B$  и  $C$  проводится таким образом, чтобы центр тяжести частицы находился как можно ближе к ее оси  $c$ . Так, например, при гексагональной упаковке ( $ABABABA$ ) шестиугольники с индексом  $B$  смещаются в трех разных направлениях, угол между которыми составляет  $120^\circ$ , относительно шестиугольников с индексом  $A$ , которые относительно друг друга неподвижны.

Результатом такого построения является модель трехмерной частицы одного сорта атомов ограниченного размера определенной формы с плотноупакованной структурой (рис. 2).

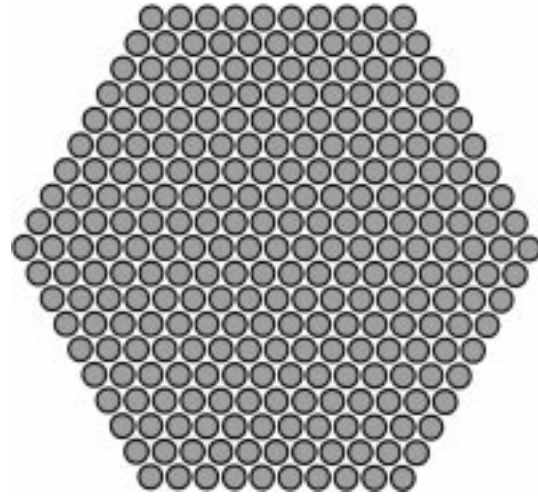


Рис. 1. Плоская плотноупакованная атомная структура шестиугольной формы. Число атомов, лежащих на стороне шестиугольника,  $i + 1 = 10$ .

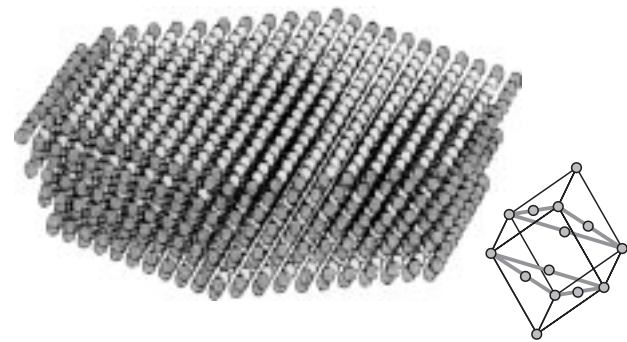


Рис. 2. Трехмерная модель нанокристалла с ГЦК-структурой, состоящего из одного сорта атомов. Кристалл состоит из шестиугольных плоских структур (рис. 1). На вставке — элементарная ячейка ГЦК-структуры, жирными линиями обозначены плоскости упаковки.

Объектом нашего исследования является сульфид кадмия — соединение двухатомное. Благодаря тому что подрешетка серы идентична подрешетке кадмия и смещена относительно нее в тетраэдрические междоузлия подрешетки кадмия, алгоритм программы легко дополняется.

Выбор формы гексагональной призмы для модельной частицы обусловлен предположением о гексагональной форме реальных частиц CdS. Так, при осаждении из водного раствора формируются коллоидные кристаллы размером  $1-2\ \mu\text{m}$  ярко выраженной гексагональной формы [19]. В работе [20] получены кольца CdS шестиугольной формы („гайки“). Структуры обоих типов состоят из наночастиц сульфида кадмия размером  $4-6\ \text{nm}$ . Предположительно особая форма коллоидных кристаллов и колец обусловлена гексагональной формой составляющих их коллоидных наночастиц.

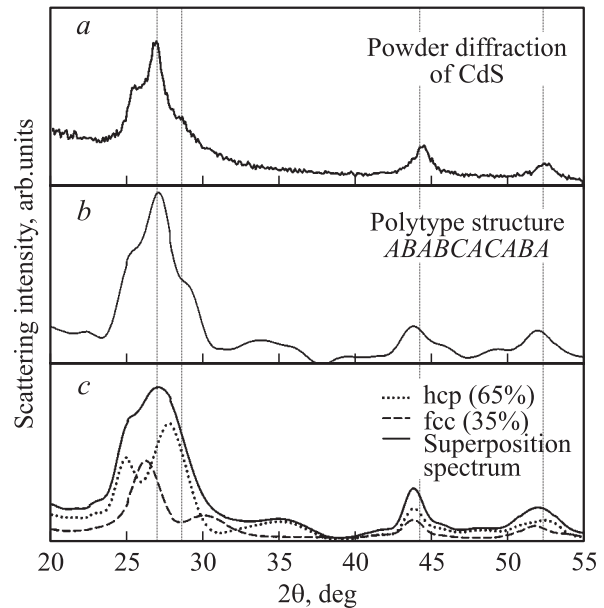
#### 4. Расчет спектров для „идеального порошка“ модельных частиц и сравнение с экспериментом

На основе представленных выше методов нами разработана программа расчета спектров для „идеального порошка“ модельных наночастиц плотноупакованной атомной структуры. Метод позволяет произвести расчет и сравнить с экспериментальными данными спектры как для системы, состоящей из смеси нанокристаллов ГЦК- и ГПУ-структур при заданном парциальном отношении фаз, так и для системы, состоящей из частиц разупорядоченной структуры со случайным наложением плотноупакованных плоскостей. Метод также позволяет проанализировать влияние размеров, форм и границ частиц порошка на вид дифракционной картины.

Характерной особенностью спектров пленок и ультрадисперсных порошков сульфида кадмия является значительное уширение дифракционных пиков. Это уширение пиков является следствием малого размера частиц в порошке или доменов в пленке, что подтверждается также и данными просвечивающей электронной микроскопии [19]. В основе большинства методов расчета рентгеновских спектров лежит моделирование рассеяния либо на бесконечной трехмерной структуре, либо на ряде бесконечных кристаллических плоскостей, поэтому уширение пиков в этих методах, как правило, реализуется путем аппроксимации отдельного пика уширяющей колоколообразной функцией псевдо-Фойгта. Метод расчета, предлагаемый в данной работе, приводит к уширению дифракционных пиков автоматически (вследствие моделирования рассеяния рентгеновских лучей на частице с малым числом атомов).

Большинство экспериментальных спектров от тонких пленок и нанопорошков сульфида кадмия имеет следующие особенности: 1) основной максимум интенсивности приходится на угол  $2\theta \approx 27^\circ$ , его полная ширина на половине высоты может достигать  $4.5^\circ$ ; 2) наличие плеч по обе стороны основного пика, „левое плечо“ (около  $25.5^\circ$ ) обычно более выражено, чем „правое“ ( $28^\circ$ ); 3) значительно меньшие по интенсивности пики при углах около  $44$  и  $52^\circ$ ; иногда между ними возникает слабоинтенсивный едва заметный широкий пик.

Основная проблема интерпретации спектра от пленок и нанопорошков CdS состоит в том, что на угол, равный  $27^\circ$ , не приходится максимумов интенсивностей от кристаллических ГЦК- и ГПУ-структур. Оптимальный результат сравнения расчета спектра для смеси двух фаз с экспериментальными данными возникает при 65% содержании гексагональной фазы и 35% содержании кубической. Только при таком количественном соотношении между кубической и гексагональной фазами основной максимум интенсивности рассеяния находится на угле, равном  $27^\circ$ . Но пик расчетного спектра является „тупым“, тогда как на экспериментальных спектрах основной пик достаточно „острый“.



**Рис. 3.** *a* — экспериментальный спектр от порошка CdS; *b* — расчетный спектр от „идеального порошка“ модельных частиц политипной структуры высотой 3.4 nm с длиной стороны гексагональной грани частицы 2.9 nm, частица состоит из 3380 атомов; *c* — суперпозиционный спектр от „идеального порошка“, состоящего на 35% из частиц кубической фазы и на 65% из частиц гексагональной фазы (вклады спектров кубической и гексагональной фаз обозначены штриховой и пунктирной линиями соответственно), кристаллы обеих фаз состоят из 2710 атомов, высота частиц 1.7 nm, длина стороны 3.7 nm.

При отклонении в 5–10% от этого соотношения основной максимум расчетных спектров расщепляется на ряд пиков, соответствующих ГЦК- и ГПУ-структурам, и полностью теряет черты основного пика экспериментальных спектров. В большинстве работ отмечается сложность интерпретации спектров тонких пленок и нанопорошков CdS суперпозицией кубической и гексагональной фаз; тем не менее это объяснение является самым распространенным в литературе. Компьютерное моделирование позволяет убедиться в неполноте такого объяснения и выявляет скрытое при поверхностном анализе предположение о строгом процентном соотношении двух кристаллических фаз при любых условиях синтеза CdS (65% ГПУ и 35% ГЦК), что представляется маловероятным.

На рис. 3 приведено сравнение экспериментального спектра с рассчитанным для „порошка“ частиц разупорядоченной структуры и рассчитанным суперпозиционным спектром для „порошка“ двух кристаллических фаз (65% ГПУ и 35% ГЦК). Очевидно, что спектр от разупорядоченной структуры отражает характерные черты экспериментального спектра CdS в отличие от суперпозиционного спектра. Малые пики расчетных спектров смещены в сторону меньших углов примерно на  $0.1$ – $0.3^\circ$  относительно экспериментальных пиков при

углах 44.2 и 52.1°. Вызвано это тем, что расстояние между двумя ближайшими атомами в модельной частице задается равным 0.413 nm, как в идеальной структуре CdS, тогда как в реальной структуре оно может варьироваться от 0.41 до 0.415 nm.

Спектры от разупорядоченных структур рассчитываются при одном конкретном расположении шестиугольных плоских структур в модельной наночастице (для рис. 3 *ABABACASABA*), что, однако, дает хорошее согласие с экспериментом (в отличие от модели, предложенной в [10], где только суперпозиция спектров от структур с различными последовательностями дает качественное согласие с экспериментом). Естественно, различные частицы реального порошка могут иметь разную разупорядоченную структуру, расчет лишь позволяет выявить тип разупорядоченности, свойственный большинству частиц.

Для того чтобы оценить степень надежности полученного результата с разупорядоченной структурой CdS, далее проведен анализ того, как дефект упаковки в структуре частицы влияет на вид дифракционной картины (рис. 4). В зависимости от расположения *C*-плоскости внутри гексагональной последовательности *ABABABABA* структура частицы, а следовательно, и дифракционная картина претерпевают значительные изменения. Будем сравнивать спектры дефектных структур со спектрами кристаллических структур.

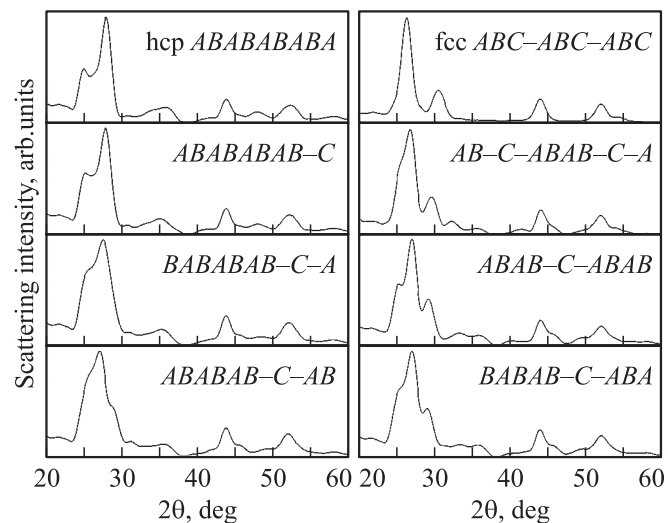
Сравнение спектров (рис. 4) на основе фактора расходимости *R* проводится в таблице. *R*-фактор определяется как

$$R_{\text{struct}} = \frac{\sum_{2\theta=20^\circ}^{60^\circ} (I_{\text{struct}}(2\theta) - I(2\theta))^2}{\sum_{2\theta=20^\circ}^{60^\circ} (I_{\text{struct}}(2\theta))},$$

где  $I(2\theta)$  — значение интенсивности рассеяния при угле, равном  $2\theta$ ;  $I_{\text{struct}}(2\theta)$  — значение интенсивности рассеяния при угле, равном  $2\theta$ , для спектра от структуры, относительно которой проводится сравнение. Спектр от структуры с последовательностью *ABAB-C-ABAB* имеет  $R_{\text{fcc}}, R_{\text{hcp}} \geq 2$ , т.е. эта структура обладает максимальной степенью неупорядоченности атомной струк-

Значения фактора расходимости *R* для спектров (рис. 4) различных структур, рассчитанных относительно спектров ГПУ-, ГЦК- и политипной (*ABAB-C-ABAB*) структур (структуры разделены на типы в соответствии со значением  $R_{\text{struct}} \leq 0.5$ )

Тип структуры	Последовательность	$R_{\text{hcp}}$	$R_{\text{fcc}}$	$R_{\text{ABAB-C-ABAB}}$
ГПУ-структуры (в том числе дефектные)	<i>ABABABABA</i>	0	6.5	2.2
	<i>ABABABAB-C</i>	0.1	5.3	1.5
	<i>BABABAB-C-A</i>	0.5	3.7	0.6
Политипные структуры	<i>ABABAB-C-AB</i>	1.4	2.5	0.2
	<i>BABAB-C-ABA</i>	1.8	2.5	0.05
	<i>ABAB-C-ABAB</i>	2.2	2.6	0
	<i>AB-C-ABAB-C-A</i>	3.6	1.1	0.4
ГЦК-структура	<i>ABC-ABC-ABC</i>	6.5	0	2.6



**Рис. 4.** Зависимость расчетных дифракционных спектров от структуры частиц „идеального порошка“. Спектр значительно меняется в зависимости от степени неупорядоченности структуры, вызываемой *C*-плоскостью внутри гексагональной последовательности *ABA...BA*. Сравнение спектров по *R*-фактору проводится в таблице.

туры относительно других рассматриваемых структур или, иначе говоря, наиболее ярко выраженным политипизмом. В зависимости от величины фактора расходимости ( $R_{\text{struct}} \leq 0.5$ ) структуры можно характеризовать как дефектные кристаллические или политипные. Из рис. 4 видно, что при введении дефектных плоскостей не удастся получить спектр, который бы также хорошо описывал расчетный спектр, как это происходит в случае с разупорядоченной структурой.

Все указанные выше особенности расчетных спектров от „идеального порошка“ модельных частиц свидетельствуют о том, что при интерпретации рентгеновских спектров тонких пленок и ультрадисперсных порошков сульфида кадмия необходимо учитывать эффект, вызванный малым размером рассеивающих частиц и их неупорядоченной структурой.

## 5. Заключение

О нанокристаллическом состоянии сульфида кадмия в тонких пленках и порошках свидетельствуют данные как рентгеноструктурного анализа, так и просвечивающей электронной микроскопии. Однако эти методы в большинстве случаев не позволяют однозначно определить структуру CdS в наносостоянии. Численный расчет дифракционных спектров на системе модельных частиц позволяет уточнить как структуру нано-CdS, так и характерные размеры частиц. Установлено, что наночастицы сульфида кадмия имеют разупорядоченную структуру, отличную от кристаллических структур вюрцита и сфалерита. Это является важным при освоении технологий использования нанокристаллического сульфида кадмия



в оптоэлектронных устройствах на основе квантовых точек. Характерные размеры наночастиц по экспериментальным и расчетным данным составляют порядка 5 nm, модельные частицы такого размера содержат примерно ~ 3400 атомов.

Ввиду простоты алгоритмизации кинематической формулы Дебая предложенный метод расчета дифракционных спектров может быть применим и для других наноматериалов (в частности, в том случае, когда нанобъекты имеют структуру, отличную от кристаллической).

## Список литературы

- [1] J. Zhang, L. Sun, S. Liao, C. Yan. *Solid State Commun.* **124**, 45 (2002).
- [2] K. Yasuda, H.B. Samion, M. Miuata, N. Araki, Y. Masuda, Y. Tomita. *J. Cryst. Growth* **222**, 477 (2001).
- [3] M.H. Badawi, S. Aboul-Enein, M. Ghali, G. Hassan. *Renewable Energy* **14**, 107 (1998).
- [4] H. El Maliki, J.C. Berne'de, S. Marsillac, J. Pinel, X. Castel, J. Pouzet. *Appl. Surf. Sci.* **205**, 65 (2003).
- [5] M. Rusu, A. Rumberg, S. Schuler, S. Nishiwaki, R. Wurz, S.M. Babu, M. Dziedzina, C. Kelch, S. Siebentritt, R. Klenk, Th. Schedel-Niedrig, M.Ch. Lux-Steiner. *J. Phys. Chem. Sol.* **64**, 1849 (2003).
- [6] H. Metin, R. Esen. *J. Cryst. Growth* **258**, 141 (2003).
- [7] Daniel R. Johnson. *Thin Solid Films* **362**, 321 (2000).
- [8] B. Su, M. Wei, K.L. Choy. *Mater. Lett.* **47**, 83 (2001).
- [9] K. Senthil, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, R. Kesawamoorthy, G.L.N. Reddy, B. Sundaravel. *Physica B* **304**, 175 (2001).
- [10] P.N. Gibson, M.E. Ozsan, D. Lincot, P. Cowache, D. Summa. *Thin Solid Films* **362**, 34 (2000).
- [11] C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot. *J. Cryst. Growth* **203**, 486 (1999).
- [12] G.S. Wu, X.Y. Yuan, T. Xie, G.C. Xu, L.D. Zhang, Y.L. Zhuang. *Mater. Lett.* **58**, 794 (2004).
- [13] W. Wang, Z. Liu, C. Zheng, C. Xu, Y. Liu, G. Wang. *Mater. Lett.* **57**, 2755 (2003).
- [14] O. Conde, A.G. Rolo, M.J.M. Gomes, C. Riccoleau, D.J. Barber. *J. Cryst. Growth* **247**, 371 (2003).
- [15] N. Pinna, K. Weiss, J. Urban, M.P. Pileni. *Adv. Matter* **13**, 261 (2001).
- [16] International tables for X-ray crystallography. Vol. IV. Birmingham, England (1974). 366 с.
- [17] С.В. Черепанова. Автореф. канд. дис. Новосибирск (2000). 19 с.
- [18] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит, М. (2000). 224 с.
- [19] A.A. Rempel, N.S. Kozhevnikova, S. Van den Berghe, W. Van Renterghem. *Phys. Stat. Sol. (b)* **242**, R 61 (2005).
- [20] B. Liu, H.C. Zeng. *JACS* **127**, 18 262 (2005).