

## ОБЗОРЫ

УДК 539.2.13

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2011 С.С. Бацанов\*

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка**Статья поступила 27 апреля 2010 г.**С доработки — 20 июля 2010 г.*

Параметры кристаллических структур (координационные числа, межатомные расстояния, объемы элементарных ячеек), характеристики фазовых превращений и физические свойства макрообразцов могут зависеть от размеров кристаллических зерен. Особое значение имеет размерный эффект в электрофизических свойствах кристаллов, включая влияние дисперсных порошков на свойства контактирующих с ними полярных жидкостей.

**Ключевые слова:** нанофазы, структура, межатомные расстояния, модуль упругости, фазовые переходы, температура плавления.

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интерес физиков и материаловедов прикован к нанофазам, строение и свойства которых могут существенно отличаться от таковых в образцах макроразмеров. Экспериментально установлены зависимости структурных параметров — межатомных расстояний и координационных чисел атомов, упругих характеристик — модулей упругости разных типов, давлений фазовых переходов, температур и энтальпий плавления, энергий запрещенной зоны и диэлектрической проницаемости — от размеров частиц кристаллов трехмерного пространственного строения. Размерный эффект в различных физических свойствах твердых тел проявляется на зернах размером  $\leq 0,1$  мкм, когда вклад поверхностных атомов в общее число атомов в объеме тела составляет  $\sim 3\%$  для зерен размером 100 нм,  $\sim 30\%$  для 10 нм и  $\sim 50\%$  для 5 нм частиц. Настоящая статья является обзором экспериментальных данных по изменениям структуры и физических свойств кристаллов при уменьшении их размеров, полученных, главным образом, в последнее время.

## ИЗМЕНЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ АТОМОВ ПРИ ДРОБЛЕНИИ КРИСТАЛЛОВ

Атомы, находящиеся на поверхности кристалла, имеют меньшее число связей с ближайшими соседями, т.е. их координационное число ( $N_c$ ) меньше, чем в объеме тела. Простейший пример представлен на рис. 1, где приведена решетка NaCl с  $N_c = 6$ . Как можно видеть, атом на поверхности куба имеет  $N_c = 5$ , на ребре — 4, в углу — 3. Поскольку при уменьшении размера зерен растет концентрация поверхностных атомов, понижается и среднестатистическое координационное число атомов ( $\bar{N}_c$ ). Оценки, сделанные в 1986—1987 гг. [1, 2], показали, что в зернах размером 5—10 нм  $\bar{N}_c$  понижается на 1—2 (табл. 1).

Подробные вычисления  $\bar{N}_c$  для кластеров магния разных размеров выполнил Роданер [3]. На рис. 2 (из его работы) показано, как изменяется отношение числа поверхностных атомов

---

\* E-mail: batsanov@gol.ru

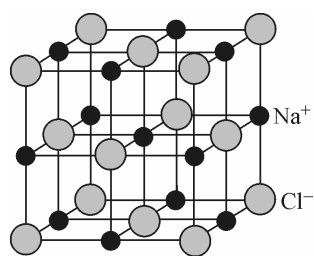


Рис. 1. Кристаллическая решетка NaCl

Т а б л и ц а 1

Изменение координационного числа при достижении определенных размеров (нм) кластеров

Кристалл	$-\Delta N_c = 1$	$-\Delta N_c = 2$
$\alpha$ -Fe	6,2	3,4
NH <sub>4</sub> Br	9,6	5,2
CsI	10,0	5,4
Cs	13,2	7,2

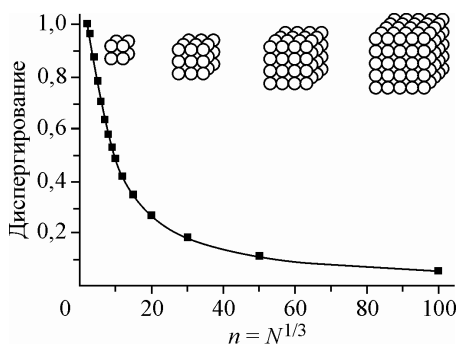


Рис. 2. Отношение числа поверхностных атомов  $n$  к общему числу  $N$  в объеме кристаллов магния разных размеров (см. [ 3 ])

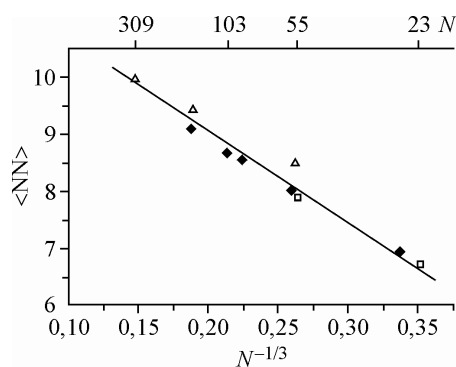


Рис. 3. Изменение координационного числа ( $\langle NN \rangle$ ) в структуре Mg при вариации размеров кластеров ( $N$  — число атомов в кластере, см. [ 3 ])

магния к общему числу атомов в образце по мере диспергирования кристаллов. Из графика следует, что минимальный нанобразец 3D кластера Mg содержит 8 атомов с  $N_c = 3$ , 2D кластер будет содержать 4 атома с  $N_c = 2$ , и при переходе к димеру  $N_c$  понижается до 1. На рис. 3 приведены результаты расчетов  $\bar{N}_c$  в зависимости от числа атомов в образце Mg.

В книге [ 4 ] (стр. 46) приведены  $\bar{N}_c$  в кластерах разных размеров, выраженные в параметрах элементарной ячейки ( $D$ ), для структурных типов ZnS, NaCl, CsCl; в табл. 2 выписаны эти значения и их отличие от  $N_c$  макрообразцов ( $\Delta N_c/N_c$ ).

Как видно из этой таблицы, абсолютные и относительные изменения среднестатистических координационных чисел атомов в разных структурных типах неодинаковы и поэтому физические следствия этих изменений также будут различны.

Т а б л и ц а 2

Изменение координационных чисел при дроблении кристаллов

Структурный тип	ZnS ( $N_c = 4$ )			NaCl ( $N_c = 6$ )			CsCl ( $N_c = 8$ )			Структурный тип	ZnS ( $N_c = 4$ )			NaCl ( $N_c = 6$ )			CsCl ( $N_c = 8$ )		
	$D$	$\bar{N}_c$	$\Delta N_c/N_c$	$\bar{N}_c$	$\Delta N_c/N_c$	$\bar{N}_c$	$\Delta N_c/N_c$	$D$	$\bar{N}_c$		$\Delta N_c/N_c$	$\bar{N}_c$	$\Delta N_c/N_c$	$\bar{N}_c$	$\Delta N_c/N_c$	$\bar{N}_c$	$\Delta N_c/N_c$	$\bar{N}_c$	$\Delta N_c/N_c$
	25	3,77	0,057	5,88	0,020	7,11	0,111	5	3,00	0,250	5,45	0,092	4,63	0,421					
	20	3,715	0,071	5,85	0,025	6,91	0,136	4	2,805	0,299	5,325	0,112	4,10	0,488					
	15	3,625	0,094	5,805	0,032	6,59	0,176	3	2,51	0,372	5,13	0,145	3,38	0,578					
	10	3,455	0,136	5,71	0,048	6,01	0,249	2	2,03	0,492	4,76	0,206	2,37	0,704					
	6	3,145	0,214	5,535	0,077	5,05	0,369	1	1,14	0,715	3,86	0,357	1,00	0,875					

Т а б л и ц а 3

Объемные и поверхностные  
координационные числа в металлах

$\alpha$ -Po		КПУ		ОЦК		ГПУ	
$N_c$	$N_c^{\text{пов}}$	$N_c$	$N_c^{\text{пов}}$	$N_c$	$N_c^{\text{пов}}$	$N_c$	$N_c^{\text{пов}}$
6	3,274	12	7,181	8	4,523	12	6,265

В работе [5] выведено простое уравнение для вычисления  $\bar{N}_c$  в различных структурных типах металлов

$$\bar{N}_c = (1-y)N_c + yN_c^{\text{пов}}, \quad (1)$$

где  $y$  — фракция поверхностных атомов в кристаллическом зерне;  $N_c$  — координационное число в объеме кристалла;  $N_c^{\text{пов}}$  — то же на поверхности зерна. В табл. 3 приведены значения  $N_c$  и  $N_c^{\text{пов}}$  для разных структурных типов, позволяющие рассчитать  $\bar{N}_c$  по уравнению (1) для образцов любого размера.

#### ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ И ОБЪЕМЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК В МАКРО- И НАНОФАЗАХ

Согласно установленной Гольдшмидтом и его последователями [6] прямой зависимости длин связей атомов от их координационных чисел, при переходе к нанообразцам вместе с уменьшением среднестатистического координационного числа атомов должны уменьшаться средние межатомные расстояния и, следовательно, объемы элементарных ячеек. Однако экспериментальные данные указывают на различное изменение объемов нанофаз без изменения структуры. В табл. 4 приведены объемы элементарных ячеек кристаллических структур, рас-

Т а б л и ц а 4

Объем элементарных ячеек макро- и нанокристаллов

Вещество	Объем зерен			Литература	Вещество	Объем зерен			Литература
	$V_1, \text{\AA}^3$	$V_2, \text{\AA}^3$	$\Delta V, \%$			$V_1, \text{\AA}^3$	$V_2, \text{\AA}^3$	$\Delta V, \%$	
LiF	9	3	2,6	[7]	Se	макро	13	0,6	[12]
	64,8	63,1				81,8	82,3		
NaCl	15	4,8	0,9	[7]	c-CdS	50	5	6,3	[13]
	178,5	176,9				186,8	198,5		
NaBr	15	3,5	2,4	[7]	W <sub>2</sub> N	макро	40	2,0	[14]
	211,9	206,7				70,2	71,6		
KCl	15	2	2,1	[7]	GaN	макро	3,2	1,2	[15]
	247,3	242,0				45,65	46,22		
Au	макро	3,2	2,4	[8]	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	2,6	1,9	[16]
	67,3	65,7				1192	1215		
Pt	макро	3,7	1,5	[8]	ru-TiO <sub>2</sub>	24	4	1,0	[17]
	60,1	59,2				62,5	63,1		
Bi	33,2	8,9	0,6	[9]	ZrO <sub>2</sub>	41	7	0,8	[18]
	212,2	210,9				133,3	134,4		
Sn	31,8	9,2	0,4	[9]	HfO <sub>2</sub>	45	5	2,5	[19]
	108,2	107,8				41,2	32,0		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67	6	2,2	[10]	BaTiO <sub>3</sub>	макро	15	0,9	[20]
	493	482				64,3	64,9		
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	макро	14	1,1	[11]	ReO <sub>3</sub>	макро	12		[21]
	209,4	207,0				48,6	50,0*	2,9	
						50,2	51,0**	1,6	

\* Ромбоэдрическая фаза.

\*\* Моноклинная фаза.

Т а б л и ц а 5

*Длина связей (Å) в молекулах и кристаллических металлах*

	Li	Na	K	Cu	Ag	Au	Al	Bi
$d(M_2)$	2,67	3,08	3,90	2,22	2,53	2,47	2,70	2,66
$d(M)$	3,02	3,66	4,52	2,56	2,89	2,88	2,86	3,07
	Be	Mg	Ca	Sr	Zn	Cd	Hg	Mn
$d(M_2)$	2,46	3,89	4,27*	4,44*	4,19	3,76	3,63	3,40*
$d(M)$	2,22	3,20	3,95	4,30	2,66	2,98	3,01	2,73

\* [ 4 ].

считанные как  $a^3$  для кубической сингонии и  $a^2c$  — для кристаллов средней категории симметрии; в левом столбце выписаны вещества, в которых при уменьшении размеров образцов уменьшаются их объемы, а в правом столбце — вещества, у которых при этом увеличиваются объемы элементарных ячеек.

Поскольку при уменьшении  $\bar{N}_c$  одновременно увеличивается объем тела и сокращаются длины связей (как, например, при переходе алмаза в графит), результат одновременного действия этих факторов зависит от того, насколько сильно изменяется  $\bar{N}_c$  в данном интервале размеров зерен: если  $\bar{N}_c$  существенно уменьшается, то объем ячейки будет расти, если мало, то из-за сокращения длины связей будет происходить сжатие образца.

Межатомные расстояния на поверхности кристаллов из-за уменьшения координационных чисел поверхностных атомов (при сохранении структуры) по чисто геометрическим причинам должны уменьшаться. Однако Файбельман [ 22 ] предположил, что на поверхности кристаллов близкорасположенные атомы со свободными связями могут соединяться в димеры, и сопоставил длины связей в кристаллах М и молекулах  $M_2$  в качестве предельного случая возможного изменения расстояний на поверхности наночастиц (табл. 5).

Как можно видеть, в случае пар атомов с внешней  $s^2$ -электронной оболочкой (образующих ван-дер-ваальсовы молекулы  $M_2$ ) межатомные расстояния на поверхности могут увеличиваться; в случае Be, Mg (0001), Cd и Zn расстояния в поверхностном слое действительно оказались больше, чем в предыдущем (см. [ 23 ]). Однако, кроме этих случаев, длины связей атомов в поверхностном слое всегда меньше, чем в объеме кристаллического образца. Особенно сильное сокращение длин связей установлено для наночастиц алмаза, где было отмечено образование  $sp$ - и  $sp^2$ -связей в поверхностном слое (см. [ 24, 25 ] и ссылки там).

В табл. 6 приведены экспериментально установленные сокращения межатомных расстояний в поверхностном и предыдущем слоях атомов в ряде кристаллических структур по данным обзора [ 23 ] и оригинальных работ, на которые даны ссылки.

#### ИЗМЕНЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ПЕРЕХОДЕ К НАНОФАЗАМ

Жесткость тел, т.е. величина, обратная сжимаемости, характеризуется объемным модулем упругости  $B_0$ , измеряемым обычно в гигапаскалях. Эта характеристика может быть определена из измерений сжимаемости или скорости звука ( $c_0$ ), поскольку

Т а б л и ц а 6

*Разница длины связей  
в верхнем и предыдущем  
слое атомов*

Кристалл	$-\Delta d_{12}, \%$
Алмаз {111}	30
Ti, Zr	30
Al, Pt	23 [ 26 ]
Pb {110}	16 [ 27 ]
{001}	8 [ 28 ]
Cu, Ag, Au, Ni	10—15
CrN	13
Fe (310)	12
CuO (110)	10
Ru, Co, Re (10 $\bar{1}$ 0)	10
KI	1,6 [ 29 ]
NaCl	1,4 [ 30 ]

Изменение жесткости кристаллов при переходах макро → нано

Вещество	$B_0(\text{м} \rightarrow \text{н}), \text{ГПа}$			Литература	Вещество	$B_0(\text{м} \rightarrow \text{н}), \text{ГПа}$			Литература
	макро	нано	$D, \text{нм}$			макро	нано	$D, \text{нм}$	
ZnS	68	72	11	[ 31 ]	MgO	161	144	41	[ 38 ]
CeO <sub>2</sub>	230	328		[ 32 ]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	254	152	6	[ 39 ]
TiO <sub>2</sub>	180	243	35	[ 33 ]	ReO <sub>3</sub>	96*	35,8	12	[ 21 ]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	184	228	14	[ 11 ]		129**	59,9		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	203	305	9	[ 34 ]	W <sub>2</sub> N	408	240	40	[ 14 ]
AlN	208	321		[ 35 ]	SiC	260	201	7	[ 40 ]
w-GaN	187	319	2—8	[ 36 ]	SnO <sub>2</sub>	204	169	15	[ 41 ]
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	339	380		[ 37 ]					

\* Моноклинная фаза.

\*\* Ромбоэдрическая фаза.

$$B_0 = \rho c_0^2, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность вещества. Опыт показал, что при уменьшении размеров кристаллов разных веществ  $B_0$  могут как увеличиваться, так и уменьшаться, подобно изменению объемов кристаллов, и часто — вследствие этого.

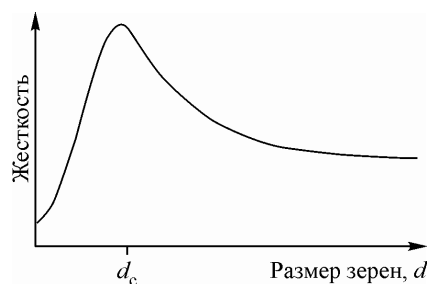
В табл. 7 в левой колонке приведены значения  $B_0$  веществ, которые увеличиваются при переходе к нанофазам, а в правой — уменьшаются. В ряде веществ, например Mo, Fe, Ni, CuO, жесткость практически не изменяется при вариации размеров кристаллических зерен.

Единого объяснения изменения жесткости тел при переходе от макро- к нанофазам нет. С точки зрения кристаллохимии, увеличение жесткости является результатом сжатия поверхностного слоя атомов, где поверхностная энергия действует как дополнительное давление, а уменьшение  $B_0$  — наличием пустот в решетке, которые возникают в структурах при уменьшении размеров кристаллических зерен. Отметим, что нередко наблюдается разброс экспериментальных данных разных авторов в определении  $B_0$  нанофаз одинаковых веществ вплоть до перемены знака. Это может быть вызвано не только ошибками опыта, но и измерениями образцов разных размеров, поскольку жесткость нанообразцов изменяет знак в окрестностях критического значения размера зерна ( $d_c$ ) [ 42 ] (рис. 4).

Подробный обзор особенностей и моделей изменения упругих характеристик при переходе объемных кристаллов в нанокристаллическую форму дан в статьях [ 43—45 ].

#### ИЗМЕНЕНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ В НАНОФАЗАХ

Уменьшение размеров кристаллов может привести к изменению структурного типа, если приращение поверхностной энергии превысит энтальпию соответствующего фазового перехода. Так, Co в макрообразцах имеет структуру типа ГПУ, в наночастицах размером 2—5 нм —



ОЦК-структуру, а размером 10—20 нм — КПУ-решетку [ 46 ]. Частицы In диаметром  $\leq 5$  нм имеют КПУ-структуру, а  $\geq 5$  нм и вплоть до макрокристалла — ОЦТ-решетку [ 47 ]. AgI кристаллизуется в кубической форме в случае образцов размером  $> 50$  нм и в гексагональной — в кристаллах  $< 50$  нм [ 48 ]. InAs имеет структуру вюртцита в частицах

Рис. 4. Изменение жесткости кристалла до и после критической точки

Т а б л и ц а 8

Давление фазовых превращений (ГПа) в макро- и нанобразцах

Вещество	$P_{\text{макро}}$	$P_{\text{нано}}$	$D$ , нм	Литература	Вещество	$P_{\text{макро}}$	$P_{\text{нано}}$	$D$ , нм	Литература
ZnO	9	14	12	[ 31 ]	SnO <sub>2</sub>	11,8	15,0	Нано	[ 62 ]
ZnS	15,6	20,5	11	[ 31 ]	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	16,4	14	[ 11 ]
CdS	2,7	8,0	4	[ 56 ]	AlN	31,4	45,4	Нано	[ 35 ]
CdSe	2,0	4,9	2	[ 57 ]	w-GaN	40	60	2—8	[ 36 ]
HgS	13	>15	Нано	[ 58 ]	CeO <sub>2</sub>	32	26,5	Нано	[ 63 ]
PbS	3,1	6,3	8	[ 31 ]	ru-TiO <sub>2</sub>	13	8,7	30	[ 59 ]
an-TiO <sub>2</sub>	4,5	24	9	[ 59 ]	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	27	9	[ 34 ]
ZrO <sub>2</sub>	3,4	6,1	3	[ 60 ]	ReO <sub>3</sub>	3	0,3	12	[ 21 ]
GeO <sub>2</sub>	12,4	14,9	40	[ 61 ]	Se—I	14	5,6		
					Se—V	140	25,7	13	[ 64 ]

диаметром  $\leq 40$  нм и структуру сфалерита в зернах  $\geq 80$  нм [ 49 ].

Нанофазы ряда окислов также существуют в структурах, не реализованных в объемных образцах, например: CoO в гексагональной модификации типа ZnO [ 50 ], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\gamma$ -форме, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в моноклинной модификации, BaTiO<sub>3</sub> в кубической структуре [ 51 ], ZrO<sub>2</sub> в тетрагональной и моноклинной модификациях [ 52, 53 ], TiO<sub>2</sub> стабилен в форме анатаза при размерах меньше 14 нм [ 54 ] и ReO<sub>3</sub> в моноклинной модификации вместо кубической, характерной для макрообразцов [ 21 ]. Рекордное на сегодня разнообразие кристаллических модификаций в нанофазах разных размеров реализовано в окиси железа:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в частицах с  $D \geq 8$  нм,  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при достижении размера частиц 30 нм, а  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в частицах размера 50 нм [ 55 ].

Эти превращения в нанофазах авторы объясняют ролью увеличенной поверхностной энергии, которая при вариации размеров может изменять положение веществ на фазовой диаграмме.

#### ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ОТ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛОВ

В результате изменений объема и жесткости кристаллов при уменьшении их размеров можно ожидать изменения давления фазовых переходов в нанофазах по сравнению с таковыми в макрообразцах. Поскольку при переходе от макро- к нанобразцам уменьшается координационное число, а структурные превращения при высоком давлении идут, как правило, с увеличением  $N_c$ , давление фазовых переходов в нанокристаллах должно повышаться. С другой стороны, поверхностная энергия, достигающая в нанофазах больших величин, действует как дополнительное давление, и потому для достижения критического для данной фазы сжатия необходимо меньшее внешнее давление. Поэтому экспериментально в нанобразцах обнаружены как повышение, так и понижение давления фазовых переходов по сравнению с объемными кристаллами; в табл. 8 приведены соответствующие данные.

#### ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПРИ ПЕРЕХОДЕ К НАНОФАЗАМ

Понижение температуры плавления ( $T_m$ ) нанобразцов по сравнению с объемными кристаллами установлено уже давно. Лорд Кельвин был первым, кто предположил (1871 г.), что температуры плавления маленьких частиц будут обратной функцией их размеров [ 65 ]; первая же экспериментальная работа в этом направлении была сделана Павловым в 1909 г. [ 66 ]. В нашей работе [ 67 ] впервые было обнаружено резкое уменьшение теплоты плавления в результате ударно-волнового дробления твердых тел. Не останавливаясь на ранних работах, которые потом воспроизводились с использованием других, более точных методов, отметим основные результаты.

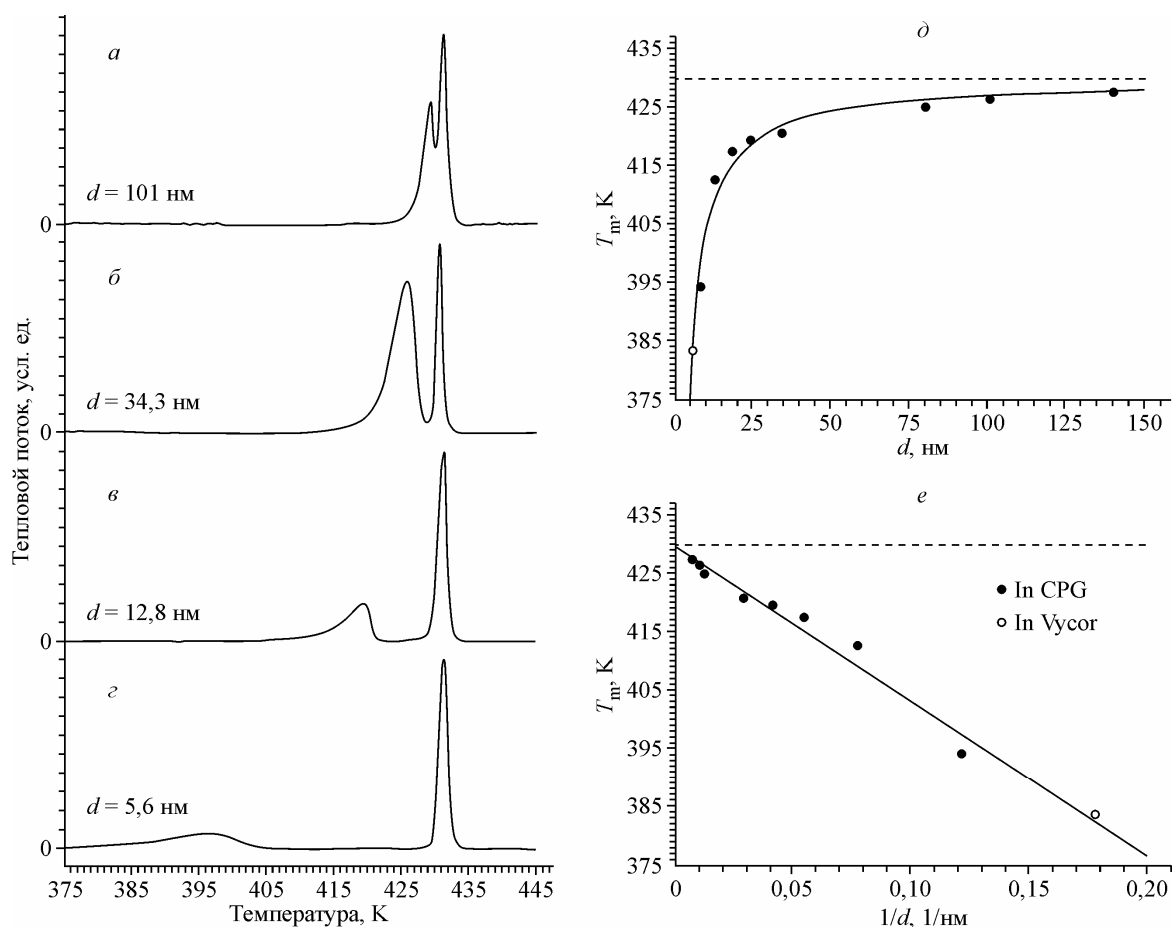


Рис. 5. Размерная зависимость энтальпии и температуры плавления нанокристаллов индия (см. [ 3 ])

Процесс плавления состоит из двух этапов — подготовки тела к началу плавления и самой работы разрушения кристаллической решетки (теплоты плавления  $\Delta H_m$ ). Физический смысл первого этапа состоит в увеличении амплитуды колебаний атомов до значения, выше которого начинается плавление тела (критерий Линдемана, см. подробнее в [ 68 ]). Поскольку поверхностные атомы имеют меньшее число связей, чем в объеме, их амплитуда колебаний, а следовательно, и интегральная амплитуда колебаний во всем образце будет расти по мере увеличения доли поверхностных атомов, что ведет к уменьшению  $T_m$ , а само дробление зерна за счет частичного разрушения кристаллической решетки уменьшает  $\Delta H_m$ .

Для объяснения наблюдаемых эффектов были разработаны различные термодинамические модели, устанавливающие зависимость температур и энтальпии плавления, дебаевской температуры, амплитуды колебаний атомов от размеров кристаллических зерен (различные модели и историю вопроса см. в обзорах [ 3, 69, 70 ]).

На рис. 5 и 6 представлены графики зависимости характеристик плавления от размеров нанокристаллов, а в табл. 9 — разность значений  $T_m$  нано- и макрообразцов.

Аналитическая форма зависимости  $T_m$  и  $\Delta H_m$  от  $D$  имеет вид [ 71 ]:

$$T_m(D) = T_m(\infty) - \frac{T_m(\infty)\sigma_{sl}}{\Delta H_m(\infty)\rho_s D}, \quad (3)$$

$$\Delta H_m(D) = \Delta H_m(\infty) - \frac{\sigma_{sl}}{\rho_s D}, \quad (4)$$

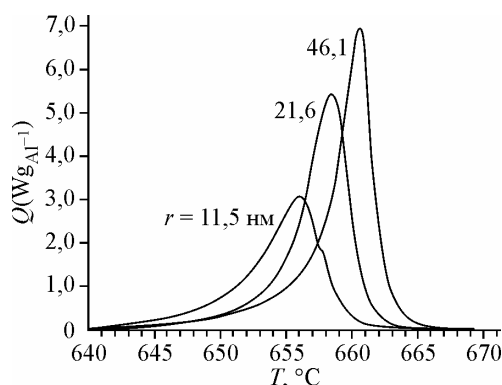


Рис. 6. Температура плавления нанокристаллов алюминия (см. [ 71 ])

Т а б л и ц а 9

Уменьшение температуры плавления кристаллов при переходе от макро- к нанокристаллам

Вещество	$D$ , нм	$\Delta T_m$	Литература
Na	32	83	[ 72 ]
Au	2,5	406	[ 73 ]
Al	20	13	[ 71 ]
In	10	105	[ 74 ]
Sn	26	17	[ 75 ]
Pb	20	13	[ 76 ]
CdS	2	1200	[ 77 ]

где знак  $\infty$  означает объемный кристалл;  $\sigma_{sl}$  — энергия раздела кристалла с жидкостью;  $\rho_s$  — его плотность; вторые члены уравнений (3) и (4) могут быть представлены как функция  $\text{const}/D$ . Можно предположить, что из-за уменьшения энергии кристаллической решетки увеличится и растворимость нанокристалла, так как для этого потребуется меньшая теплота сольватации.

Понижение температуры и теплоты плавления при уменьшении размеров установлено также для органических кристаллов [ 78, 79 ].

#### ИЗМЕНЕНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ КРИСТАЛЛОВ

В статье Роданера [ 3 ] приведены в графическом виде результаты расчетов зонной структуры твердых тел по мере их последовательного дробления вплоть до атомарного состояния (рис. 7).

Экспериментальные данные по измерениям ширины запрещенной зоны в макро- и нанокристаллах подтверждают эту картину (табл. 10).

Как можно видеть из табл. 10, алмаз является исключением, что объясняется способностью атома углерода образовывать кратные связи ( $sp^2$ -типа) [ 24, 25 ] за счет  $\sigma$ -связей соседних поверхностных атомов. Если же его поверхность насыщена водородом, т.е. представляет собой соединения типа  $C_nH_{n+6}$ , где  $n$  изменяется от 10 до 26,  $E_g$  растет от 5,8 для  $C_{26}H_{32}$  до 6,5 эВ для  $C_{10}H_{16}$  [ 93 ] в полном соответствии с другими веществами.

Т а б л и ц а 10

Ширина запрещенной зоны в макро- и нанокристаллах

Вещество	$E_g$ , эВ		$D$ , нм	Литература	Вещество	$E_g$ , эВ		$D$ , нм	Литература
	макро	нано				макро	нано		
Графит	0	0,65	0,4	[ 80 ]	Si	1,1	3,5	1,3	[ 87, 88 ]
CdS	2,5	3,6	2	[ 81 ]	ZrO <sub>2</sub>	5,2	6,1	7	[ 53 ]
CdSe	1,7	2,22	7	[ 82 ]	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9	5,9	14	[ 11 ]
PbS	0,41	1,0	4,5	[ 83 ]	SnSe	1,3	1,7	19	[ 89 ]
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2,2	3,8	20	[ 84 ]	WO <sub>3</sub>	2,9	3,25	9	[ 90 ]
CdI <sub>2</sub>	3,1	3,6	<250	[ 85 ]	HfO <sub>2</sub>	5,5	5,5	5	[ 19 ]
SnO <sub>2</sub>	3,6	4,7	3	[ 86 ]	Алмаз	5,5	3,4	4,5	[ 91, 92 ]



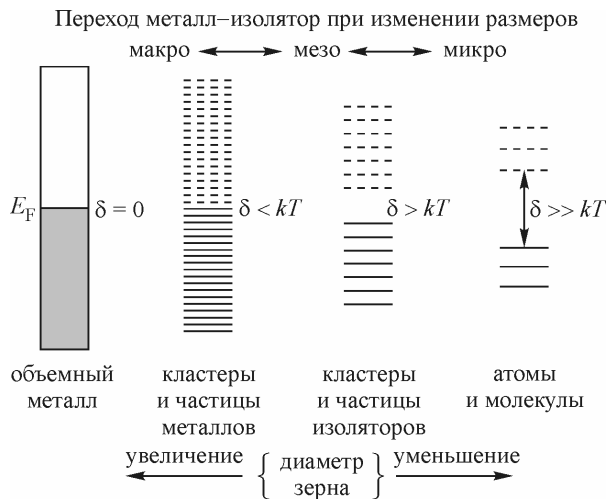


Рис. 7. Изменение энергии зон при дроблении кристаллов вплоть до атомов и двухатомных молекул (см. [ 3 ])

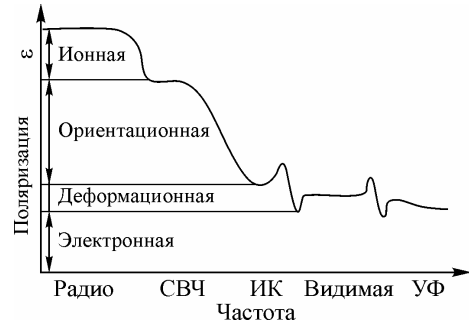


Рис. 8. Частотная зависимость поляризации конденсированных веществ

### РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛОВ

На основе данных, представленных в табл. 10, и экспериментально установленного закона Мосса [ 94 ]

$$\varepsilon^2 \cdot E_g = \text{const}, \quad (5)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость (другие зависимости  $\varepsilon$  от  $E_g$  см. в [ 4 ]), можно заключить, что по мере уменьшения размера зерна должна падать и величина  $\varepsilon$ . Все теоретические работы устанавливают именно такую зависимость  $\varepsilon$  от  $E_g$  при переходе от макро- к нанофазам [ 95—101 ], что, учитывая зависимость  $E_g$  от  $D$  (см. табл. 10), может быть сведено к утверждению прямой зависимости  $\varepsilon$  кристалла от его размера.

Однако опубликованные экспериментальные данные противоречивы: диэлектрические проницаемости  $\text{BaTiO}_3$  [ 102 ],  $\text{SrTiO}_3$  [ 103 ],  $\text{Ba}(\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85})\text{O}_3$  [ 104 ],  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$  [ 105 ],  $(\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$  [ 106 ],  $\text{Si}$  [ 107 ] уменьшаются при сокращении размера частиц или толщины пленки, а  $\text{GaN}$  [ 108 ],  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [ 109 ] — увеличиваются. В кристаллах  $\text{CdS}$  по данным [ 110 ]  $\varepsilon$  увеличивается, а по данным [ 111 ] — уменьшается.

Уменьшение  $\varepsilon$  титаната бария при уменьшении размера кристаллических зерен фактически вызвано фазовым переходом тетрагональной (ферроэлектрической) фазы  $\text{BaTiO}_3$  в кубическую (параэлектрическую) форму, который в объемных образцах происходит при 130 °С, а в нанофазе — при комнатной температуре [ 112 ]. В работе [ 113 ] показано, что  $\varepsilon(\text{BaTiO}_3)$  при уменьшении размеров от 430 до 140 нм растет, а в интервале 140 → 40 нм падает. Понижение  $\varepsilon$  в наноформе  $\text{CdS}$  является кажущимся эффектом, так как автор [ 110 ] исследовал этот материал в виде пресс-таблеток, приготовленных под давлением 500 атм, что не позволяет получить 100 % плотность образца, а формула конденсатора

$$\varepsilon = C \frac{d}{\varepsilon_0 S}, \quad (6)$$

где  $C$  — емкость;  $d$  — толщина;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума и  $S$  — площадь таблетки, не учитывает пористость, хотя последняя сильно влияет на результат. Определение пористости  $\text{Si}$  весовым методом в работе [ 107 ] также вызывает большие сомнения в правильности результата. Наконец, в работе [ 114 ] понижение  $\varepsilon(\text{Si})$  на 13 % относится к измерениям при частоте в 270—1700 нм, т.е. в видимой и ближней ИК области (рис. 8), где фиксируется практически  $\varepsilon_\infty$ , которая мало зависит от размеров кристаллов.

Поэтому в наших работах [ 115—118 ] измерения  $\varepsilon$  порошков проводились при частоте 1 кГц иммерсионным методом с точным определением пористости образца (см. методику

в [115]). Измерения  $\epsilon$  порошков показали прогрессивный рост проницаемости по мере уменьшения частиц до наноразмерного уровня в алмазе, кремнии, кристаллах щелочных галогенидов до значений  $\epsilon$  порядка  $10^5$ — $10^6$  ("колоссальные диэлектрические проницаемости", КДП) и отсутствие заметных изменений  $\epsilon$  при диспергировании кристаллов слоистой (h-BN) или молекулярной ( $\text{SnI}_4$ ) структур. КДП недавно также зафиксировано в порошкообразном соединении  $\text{BaSnF}_4$ , полученном механохимическим синтезом из  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SnF}_2$  [119].

Чем вызвано колоссальное повышение  $\epsilon$  в титанатах при переходе от кубической к тетрагональной фазам? Общеизвестным объяснением является возникновение дипольного момента полиэдра ( $\mu$ ) в результате смещения иона  $\text{Ti}^{4+}$  вдоль оси  $c$  из центра координационного полиэдра [20], так как  $\mu \sim q\Delta d$ , где  $q$  — заряд атома. В тетрагональной модификации  $\epsilon(\text{BaTiO}_3)$  растет от 1550 до 5000 при уменьшении размера частиц от 430 до 140 нм [113], тогда как для кубической модификации, где все расстояния  $\text{Ti—O}$  в структуре одинаковы,  $\epsilon = 20$ . После установления этого факта работы по созданию материалов с высокими  $\epsilon$  сосредоточились на синтезе веществ с максимальным искажением кристаллической структуры. Недавно получены КДП в таких веществах, как  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{11,7}\text{F}_{0,3}$   $\epsilon > 6 \cdot 10^3$  [120],  $\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4}\text{TiO}_3$   $\epsilon \approx 1,2 \cdot 10^4$  [121],  $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$   $\epsilon > 10^5$  [122],  $\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  [123]  $\epsilon = 3,6 \cdot 10^5$ ,  $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$   $\epsilon \sim 10^5$  [124], наконец, в  $\text{Ba}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{TiO}_{3-x}$  достигнуто значение  $\epsilon \sim 10^6$  [125].

Изменения длин связей в поверхностном слое по сравнению с внутренними (см. табл. 6) могут на порядок превышать изменения длин связей ( $\Delta d$ ) в  $te\text{-BaTiO}_3$ , и поэтому зафиксированные нами значения КДП дисперсных порошков оказались равны или больше, чем  $\epsilon$ , полученные на керамике с соизмеримыми изменениями длин связей в координационных полиэдрах.

В работе [115] было обнаружено, что полярные жидкости в результате контакта с алмазным порошком резко повышают свою диэлектрическую проницаемость, а значение  $\epsilon$  водных суспензий с дисперсным кремнием и алмазом достигает значений  $10^4$ — $10^6$  [118]. Мы объяснили это взаимодействием электронных центров на поверхности алмаза (из-за разорванных связей) с диполями воды или других жидкостей. Наличие таких электронных центров на поверхности алмаза экспериментально обнаружено в [126]. Повышение  $\epsilon$  полярных жидкостей может быть вызвано ориентационной поляризацией молекул жидкости вокруг наночастиц алмаза, находящихся в ее объеме; вклад ориентационной поляризации показан на рис. 8.

Для проверки этой гипотезы мы измерили  $\epsilon$  воды, насыщенной наночастицами алмаза, в температурном интервале от  $+25$  °C до  $-40$  °C и обнаружили резкое (на 3 порядка) уменьшение  $\epsilon$  в интервале от  $+1$  °C до  $-3$  °C, когда происходит замерзание "алмазной" воды и ее молекулы перестают свободно ориентироваться в электрическом поле. Существенно, что повышение  $\epsilon$  воды и других полярных жидкостей происходит и при их контакте с тонким порошком гексагонального BN, хотя эффект в данном случае на порядок меньше.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенности строения и свойств конденсированных веществ в наночастицах открывают новые возможности применения нанокристаллов не только в микроэлектронике и электротехнике, например для создания суперконденсаторов, где требуется большая  $\epsilon$ , см. уравнение (6), но и для решения фундаментальных вопросов структурной химии, например для изменения электронного строения ионных соединений в средах с колоссальными значениями диэлектрических проницаемостей, что может привести к уменьшению электролитической диссоциации вплоть до перехода в молекулярное состояние, поскольку электростатическое взаимодействие по закону Кулона обратно пропорционально  $\epsilon$  уже при нормальных термодинамических условиях, по этой же причине — к растворимости солей в органических средах.

В настоящем обзоре акцент сделан на экспериментальные результаты изучения размерного эффекта в строении и свойствах неорганических веществ, а теоретическое объяснение этих данных должно стать задачей специальных исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокарев В.П. // Неорган. матер. – 1986. – **22**. – С. 347 – 348.
2. Бацанов С.С., Бокарев В.П. // Неорган. матер. – 1987. – **23**. – С. 1054 – 1056.
3. Roduner E. // Chem. Soc. Rev. – 2006. – **35**. – P. 583 – 592.
4. Batsanov S.S. Experimental Foundations of Structural Chemistry. – M.: Moscow Univ. Press, 2008.
5. Pirkkalainen K., Serimaa R. // J. Appl. Crystallogr. – 2009. – **42**. – P. 442 – 447.
6. Бацанов С.С. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**. – С. 295 – 300.
7. Boswell F.W.C. // Proc. Phys. Soc., London. – 1951. – **A64**. – P. 465 – 475.
8. Solliard C., Flueli M. // Surface Sci. – 1985. – **156**. – P. 487 – 494.
9. Yu X.F., Liu X., Zhang K., Hu Z.Q. // J. Phys. Cond. Matt. – 1999. – **11**. – P. 937 – 944.
10. Chen B., Penwell D., Benedetti L.R. et al. // Phys. Rev. – 2002. – **B66**. – P. 144101.
11. Wang H., He Y., Chen W. et al. // J. Appl. Phys. – 2010. – **107**. – P. 033520.
12. Zhao Y.H., Zhang K., Lu K. // Phys. Rev. – 1997. – **B56**. – P. 14322 – 14329.
13. Kozhevnikova N.S., Rempel A.A., Hergert F., Mager A. // Thin Solid Films. – 2009. – **517**. – P. 2586 – 2589.
14. Ma Y., Cui Q., Shen L., He Zh. // J. Appl. Phys. – 2007. – **102**. – P. 013525.
15. Lan Y.C., Chen X.L., Xu Y.P. et al. // Mater. Res. Bull. – 2000. – **35**. – P. 2325 – 2330.
16. Beckl Ch., Ehses K.H., Hempelmann R., Bruch Ch. // Scripta Mater. – 2001. – **44**. – P. 2127 – 2131.
17. Kuznetsov A.Y., Machado R., Gomes L.S. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2009. – **94**. – P. 193117.
18. Acuna L.M., Lamas D.G., Fuentes R.O. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2010. – **43**. – P. 227 – 236.
19. Cisneros-Morales M.C., Aita C.R. // Appl. Phys. Lett. – 2010. – **96**. – P. 191904.
20. Smith M.B., Page K., Siegrist Th. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2008 – **130**. – P. 6955 – 6963.
21. Biswas K., Muthu S.D.V., Sood A.K. et al. // J. Phys. Cond. Matt. – 2007. – **19**. – P. 436214.
22. Feibelman P.J. // Phys. Rev. – 1996. – **B53**. – P. 13740 – 13746.
23. Sun C.Q., Tay B.K., Zeng X.T. et al. // J. Phys. Cond. Matt. – 2002. – **14**. – P. 7781 – 7796.
24. Holt K.B. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – **12**. – P. 2048 – 2058.
25. Sikora A., Paolino P., Ftouni H. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2010. – **96**. – P. 162111.
26. Zhang X.-G., Van Hove M.A., Somorjai et al. // Phys. Rev. Lett. – 1991. – **67**. – P. 1298 – 1301.
27. Li Y.S., Quinn J., Jonna F., Marcus P.M. // Phys. Rev. – 1989. – **B40**. – P. 8239 – 8244.
28. Lin R.F., Li Y.S., Jonna F., Marcus P.M. // Phys. Rev. – 1990. – **B42**. – P. 1150 – 1155.
29. Okazawa T., Nishimura T., Kido Y. // Phys. Rev. – 2002. – **B66**. – P. 125402.
30. Vogt J., Weiss H. // Surface Sci. – 2001. – **491**. – P. 155 – 168.
31. Jiang J.Z. // J. Mater. Sci. – 2004. – **39**. – P. 5103 – 5110.
32. Wang Z., Saxena S.K., Pischedda V. et al. // Phys. Rev. – 2001. – **B64**. – P. 012102.
33. Swamy V., Dubrovinsky L.S., Dubrovinskaia N.A. et al. // Solid State Comm. – 2003. – **125**. – P. 111 – 115.
34. Jiang J.Z., Olsen J.S., Gerward L., Mørup S. // Europhys. Lett. – 1998. – **44**. – P. 620 – 626.
35. Shen L.H., Li X.F., Ma Y.M. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – **89**. – P. 141903.
36. Jørgensen J.-E., Jakobsen J.M., Jiang J.Z. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – **36**. – P. 920 – 925.
37. Kiefer B., Shieh S.R., Duffy Th.S., Sekine T. // Phys. Rev. – 2005. – **B72**. – P. 014102.
38. Yeheskel O., Chaima R., Shen Zh., Nygren M. // J. Mater. Res. – 2005. – **20**. – P. 719 – 725.
39. Chen B., Penwell D., Benedetti L.R. et al. // Phys. Rev. – 2002. – **B66**. – P. 144101.
40. Zhu H., Ma Y., Zhang H. et al. // J. Appl. Phys. – 2008. – **104**. – P. 123516.
41. Dong Z., Song Y. // Chem. Phys. Lett. – 2009. – **480**. – P. 90 – 95.
42. Yip S. // Nature. – 1998. – **591**. – P. 532 – 533.
43. Lasalmonie A., Strudel J.L. // J. Mater. Sci. – 1986. – **21**. – P. 1837 – 1852.
44. Liang L.H., Zhao M., Jiang Q. // J. Mater. Sci. Lett. – 2002. – **21**. – P. 1843 – 1845.
45. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. // Progress Mater. Sci. – 2006. – **51**. – P. 427 – 556.
46. Ram S. // Mater. Sci. Eng. – 2001. – **A304-306**. – P. 923 – 927.
47. Oshima Y., Nangou T., Hirayama H., Takayanagi K. // Surface Sci. – 2001. – **476**. – P. 107 – 114.
48. Горбунов Б.З., Кокуткина Н.А., Куценюгий К.П., Мороз Э.М. // Кристаллогр. – 1979. – **24**. – P. 334 – 338.
49. Johansson J., Dick K. A., Caroff P. et al. // J. Phys. Chem. – 2010. – **C114**. – P. 3837 – 3842.
50. Seo W.S., Shim J.H., Oh S.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**. – P. 6188 – 6189.
51. McHale J.M., Auroux A., Perrota A.J., Navrotsky A. // Science. – 1997. – **277**. – P. 788 – 791.
52. Pitcher M.W., Ushakov S.V., Navrotsky A. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – **88**. – P. 160 – 167.
53. Ramana C.V., Vemuri R.S., Fernandez I., Campbell A.L. // Appl. Phys. Lett. – 2009. – **95**. – P. 231905.
54. Zhang H., Chen B., Banfield J.F. // Phys. Rev. – 2008. – **B78**. – P. 214106.

55. Sakurai S., Namai A., Hashimoto K., Ohkoshi S.-i. // J. Amer. Chem. Soc. – 2009. – **131**. – P. 18299 – 18303.
56. Haase M., Alivisatos A.P. // J. Phys. Chem. – 1992. – **96**. – P. 6756 – 6762.
57. Tolbert S.H., Alivisatos A.P. // J. Chem. Phys. – 1995. – **102**. – P. 4642 – 4656.
58. Joy K.M.F., Java N.V., Zhu J.-J. // Mod. Phys. Lett. – 2006. – **B20**. – P. 963 – 970.
59. Wang Z., Saxena S.K., Pischeda V. et al. // J. Phys. Cond. Matter. – 2001. – **13**. – P. 8317 – 8324.
60. Kawasaki S., Yamanaka T., Kume S., Ashida T. // Solid State Commun. – 1990. – **76**. – P. 527 – 530.
61. Wang H., Liu J.F., Wu H.P. et al. // J. Phys. Cond. Matt. – 2006. – **18**. – P. 10817 – 10824.
62. Dang Z., Song Y. // Chem. Phys. Lett. – 2009. – **480**. – P. 90 – 95.
63. Rekhi A., Saxena S.K., Lazor P. // J. Appl. Phys. – 2001. – **89**. – P. 2968 – 2971.
64. Liu H., Jin C., Zhao Y. // Physica. – 2002. – **B315**. – P. 210 – 214.
65. Thomson W. // Phil. Mag. – 1871. – **42**. – P. 448 – 452.
66. Pawlow P. // Z. Phys. Chem. – 1909. – **65**. – P. 1 – 35.
67. Бацанов С.С., Золотова Е.С. // Докл. АН СССР. – 1968. – **180**. – С. 93 – 94.
68. Бацанов С.С. // Журн. физ. хим. – 2009. – **83**. – С. 2024 – 2029.
69. Guisbiers G., Buchaillet L. // J. Phys. Chem. – 2009. – **C113**. – P. 3566 – 3568.
70. Zhu Y.F., Lian J.S., Jiang Q. // J. Phys. Chem. – 2009. – **C113**. – P. 16896 – 16900.
71. Suna J., Simona S.L. // Thermochim. Acta. – 2007. – **463**. – P. 32 – 40.
72. Martin T.P., Näher U., Schaber H., Zimmermann U. // J. Chem. Phys. – 1994. – **100**. – P. 2322 – 2324.
73. Koga K., Ikeshoji T., Sugawara K. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – **92**. – P. 115507.
74. Zhang M., Efremov M.Yu., Schiettekatte F. et al. // Phys. Rev. – 2000. – **B62**. – P. 10548 – 10557.
75. Jiang H., Moon K.-S., Dong H. // Chem. Phys. Lett. – 2006. – **429**. – P. 492 – 496.
76. Peters K.F., Chung Y.-W., Cohen J.B. // Appl. Phys. Lett. – 1997. – **71**. – P. 2391 – 2393.
77. Goldstein A.N., Echer C.M., Alivisatos A.P. // Science. – 1992. – **256**. – P. 1425 – 1427.
78. Jackson C.L., McKenna G.B. // J. Chem. Phys. – 1990. – **93**. – P. 9002 – 9011.
79. Jiang Q., Shi H.X., Zhao M. // J. Chem. Phys. – 1999. – **111**. – P. 2176 – 2180.
80. Lonfat M., Marsen B., Sattler K. // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **313**. – P. 539 – 543.
81. Banerjee R., Jayakrishnan R., Ayub P. // J. Phys. Cond. Matt. – 2000. – **12**. – P. 10647 – 10654.
82. Sarangi S.N., Sahu S.N. // Physica. – 2004. – **E23**. – P. 159 – 167.
83. Wang Y., Suna A., Mahler W., Kasowski R. // J. Chem. Phys. – 1987. – **87**. – P. 7315 – 7322.
84. Salem A.M., Selim M.S. // J. Phys. – 2001. – **D34**. – P. 12 – 17.
85. Tyagi P., Vedeshwar A.G. // Physica. – 2001. – **B304**. – P. 166 – 174.
86. He Y., Liu J.F., Chen W. et al. // Phys. Rev. – 2005. – **B72**. – P. 212102.
87. Ma D.D.D., Leo C.S., Au F.C.K. et al. // Science. – 2003. – **299**. – P. 1874 – 1877.
88. Zaknoon B., Bahir G., Saguy C. et al. // Nano Lett. – 2008. – **8**. – P. 1689 – 1694.
89. Franzman M.A., Schlenker C.W., Thomson M.E., Brutchey R.L. // J. Amer. Chem. Soc. – 2010. – **132**. – P. 4060 – 4061.
90. Gullapalli S.K., Vemuri R.S., Ramana C.V. // Appl. Phys. Lett. – 2010. – **96**. – P. 171903.
91. Hirai H., Terauchi V., Tanaka M., Kondo K. // Phys. Rev. – 1999. – **B60**. – P. 6357 – 6361.
92. Алексенский А.Е., Осипов В.Ю., Вуль А.Я. и др. // Физ. тверд. тела. – 2001. – **43**. – С. 140 – 145.
93. Landt L., Klunder K., Dahl J.E. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2009. – **103**. – P. 047402.
94. Moss T.S. // Proc. Phys. Soc. – 1950. – **B63**. – P. 167 – 177.
95. Wang L.-W., Zunger A. // Phys. Rev. Lett. – 1994. – **73**. – P. 1039 – 1042.
96. Tsu R., Babić D., Ioriatti L. // J. Appl. Phys. – 1997. – **82**. – P. 1327 – 1329.
97. Sun C.Q., Sun X.W., Tay B.K. et al. // J. Phys. D. – 2001. – **34**. – P. 2359 – 2362.
98. Delerue C., Lannoo M., Allan G. // Phys. Rev. – 2003. – **B68**. – P. 115411.
99. Delerue C., Allan G. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – **88**. – P. 173117.
100. Pham T.A., Li T., Shankar S. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2010. – **96**. – P. 062902.
101. Kageshima H., Fujiwara A. // Appl. Phys. Lett. – 2010. – **96**. – P. 193102.
102. Luan W., Gao L., Kawaoka H. et al. // Ceram. Int. – 2004. – **30**. – P. 405 – 410.
103. He S., Liu Y., Tao B. et al. // Thin Solid Films. – 2005. – **478**. – P. 261 – 264.
104. Song S., Zhai J., Gao L. et al. // J. Appl. Phys. – 2009. – **106**. – P. 024104.
105. Bouregba R., Sama N., Soyer C., Remiens D. // J. Appl. Phys. – 2009. – **106**. – P. 044101.
106. Tang X.-G. // J. Appl. Phys. – 2005. – **97**. – P. 034109.
107. Pan L.K., Sun C.Q., Chen T.P. et al. // Nanotechnol. – 2004. – **15**. – P. 1802 – 1806.
108. Xu Y.P., Wang W.Y., Zhang D.F., Chen X.L. // J. Mater. Sci. – 2001. – **36**. – P. 4401 – 4403.
109. George M., Nair S.S., Malini K.A. et al. // J. Phys. – 2007. – **D40**. – P. 1593 – 1602.
110. Abdulkhadar M., Thomas B. // Phys. Stat. Solidi. – 1995. – **a150**. – P. 755 – 762.
111. Zhou S.-M. // Phys. Stat. Solidi. – 2003. – **a200**. – P. 423 – 428.

112. *Zhao Z., Buscaglia V., Viviani M. et al.* // *Phys. Rev.* – 2004. – **В70**. – P. 024107.
113. *Yashima M., Hoshina T., Ishimura D. et al.* // *J. Appl. Phys.* – 2005. – **98**. – P. 014313.
114. *Yoo H.G., Fauchet P.M.* // *Phys. Rev.* – 2008. – **В77**. – P. 115355.
115. *Бацанов С.С., Поярко́в К.Б., Гаврилкин С.М.* // *Письма в ЖЭТФ.* – 2008. – **88**. – С. 686 – 687.
116. *Гаврилкин С.М., Поярко́в К.Б., Мацевич Б.В., Бацанов С.С.* // *Неорган. матер.* – 2009. – **45**. – С. 1055 – 1056.
117. *Поярко́в К.Б., Гаврилкин С.М., Бацанов С.С.* // *Журн. физ. хим.* – 2009. – **83**. – С. 2185 – 2186.
118. *Бацанов С.С., Поярко́в К.Б., Гаврилкин С.М.* // *Докл. РАН.* – 2009. – **428**. – С. 322 – 324.
119. *Ahmad M.M., Yamane Y., Yamada K.* // *J. Appl. Phys.* – 2009. – **106**. – P. 074106.
120. *Smith A.E., Calvarese T.G., Sleight A.W., Subramanian M.A.* // *J. Solid. State Chem.* – 2009. – **182**. – P. 409 – 411.
121. *Subramanian M.A., Li D., Duan N. et al.* // *J. Solid. State Chem.* – 2000. – **151**. – P. 323 – 325.
122. *Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – **94**. – P. 122903.
123. *Biškup N., de Andrés A., Martinez J.L., Perca C.* // *Phys. Rev.* – 2005. – **В72**. – P. 024115.
124. *Meher K.R.S.P., Varma K.B.R.* // *J. Appl. Phys.* – 2009. – **105**. – P. 034113.
125. *Valdez-Nava Z., Guillemet-Fritsch S., Tenailleau Ch. et al.* // *J. Electroceram.* – 2009. – **22**. – P. 238 – 244.
126. *Yang W.L., Fabbri J.D., Willey T.M. et al.* // *Science.* – 2007. – **316**. – P. 1460 – 1462.