

УДК 541.16

**О ВОЗМОЖНОСТЯХ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ
В ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИТИПОВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДАХ МЕТАЛЛОВ****А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский***Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*
E-mail: Enyashin@ihim.uran.ru*Статья поступила 11 марта 2012 г.**С доработки — 20 июня 2012 г.*

На примере многослойных нанотрубок MoS_2 обсуждены возможности метода рентгеновской дифракции в определении возможных политипных форм слоистых дихалькогенидов металлов, которые могут возникать при наноструктурировании данных соединений. Сделан вывод о малой информативности метода рентгеновской дифракции, поэтому экспериментальный анализ политипного состава наноструктур дихалькогенидов металлов требует привлечения методов электронной микроскопии и электронной томографии.

Ключевые слова: слоистый дисульфид молибдена, наноструктуры, политипизм, рентгеновская дифракция, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Дихалькогениды переходных металлов MX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$ или Te) привлекают внимание как материалы, обладающие уникальным набором трибологических, фотоэлектрических, оптических и каталитических свойств [1–4]. Эти свойства во многом определяются слоистой структурой MX_2 , образованной относительной укладкой молекулярных слоев $\{\text{X—M—X}\}$. Внутри монослоев существует система сильных направленных ковалентно-ионных связей M—X , тогда как соседние слои $\{\text{X—M—X}\}/\{\text{X—M—X}\}$ взаимодействуют за счет слабых связей Ван-дер-Ваальса. Каждый слой $\{\text{X—M—X}\}$ состоит из гексагональной сетки атомов M , заключенной между плоскими сетками атомов халькогена. В свою очередь, слой $\{\text{X—M—X}\}$ можно представить как составленный из координационных полиэдров MX_6 , где каждый атом M имеет шестикратное окружение в виде октаэдра или тригональной призмы $[\text{X}_6]$, что обуславливает существование MX_2 как минимум в двух полиморфных модификациях. Кроме того, слабые межслоевые взаимодействия определяют возможность различной ориентации слоев относительно друг друга, т.е. возникновения (для каждого полиморфа) значительного набора политипных форм.

Типичными представителями семейства слоистых дихалькогенидов являются дисульфиды молибдена MoS_2 и вольфрама WS_2 , для которых наиболее стабильными являются полиморфы с тригонально-призматической координацией. Менее устойчивы полиморфы с октаэдрической координацией атомов металла, но их стабилизация может быть достигнута при электронном инжентировании, например, за счет интеркаляции щелочных металлов [5] или при допировании рением [6]. Что касается политипизма, то, например, минерал молибденит (MoS_2) включает два устойчивых политипа на основе гексагональных слоев с призматической координацией атомов Mo — гексагональный 2H- MoS_2 и ромбоэдрический 3R- MoS_2 . Их элементарные ячейки содержат два (2H) и три (3R) монослоя, а слои ориентированы антипараллельно и параллельно

соответственно [7]. 2H-MoS₂ более устойчив, и при нагревании молибденита наблюдается трансформация 3R → 2H.

Благодаря выраженной слоистой структуре и резко анизотропной системе межатомных взаимодействий дисульфиды MoS₂ и WS₂ стали одними из первых (наряду с гексагональным нитридом бора г-BN) неорганических соединений, синтезированных в виде нанотрубок, фуллеренов и фуллереноподобных частиц [8, 9]. Наличие дополнительных элементов симметрии в таких объектах — оси нанотрубки или центра симметрии в фуллерене — обуславливает появление хиральности и порождает еще более богатый набор взаимной ориентации свернутых слоев, формирующих стенки таких многослойных наноструктур.

В настоящее время влияние наноструктурирования на политипные формы разных химических соединений изучено крайне слабо. Обычно наноструктуры MoS₂ и WS₂ характеризуются по аналогии с их кристаллическими прототипами, и на основе данных, полученных с использованием метода рентгеновской дифракции (РД), полагают, что они сформированы преимущественно на основе гексагональной 2H фазы [10—13]. Однако данные электронной микроскопии и электронной дифракции для дисульфидных наноструктур свидетельствуют о наличии, по крайней мере, в некоторых областях стенок менее устойчивой 3R фазы [14—17].

В настоящей работе на примере многослойных нанотрубок и ряда родственных квазиодномерных (1D) наноструктур (нанотрубок) MoS₂ предпринята попытка оценить возможности метода РД для анализа политипного состава наноструктурированных слоистых дисульфидов переходных металлов. Для этого методом молекулярной механики (ММ) определены оптимизированные атомные структуры серии 1D систем MoS₂, которые использованы для расчета и анализа спектров РД в зависимости от числа слоев в стенке нанотрубки, от разной ориентации слоев, имитирующих разные соотношения 2H и 3R фаз, и от наличия возможных дислокационных дефектов. Согласно полученным оценкам, метод РД для оценки политипного состава и количественного фазового анализа наноструктурированных слоистых дисульфидов представляется малоинформативным.

МОДЕЛИ И МЕТОД РАСЧЕТА

Для построения моделей многослойных нанотрубок дисульфида молибдена (MoS₂-МНТ) использовали набор однослойных нехиральных (типа *zigzag*) нанотрубок (*n*,0) MoS₂, где *n* = 24, 36, 48, 61, 73 и 85. Их коаксиальными комбинациями получены наборы MoS₂-МНТ с числом слоев вплоть до шести, где расстояния между соседними стенками примерно соответствуют щели Ван-дер-Ваальса в кристалле MoS₂. Затем нами рассмотрены различные возможные типы упорядочения слоев в стенках MoS₂-МНТ — как по типу "чистых" 2H и 3R политипов, так и промежуточных между ними. Сечения таких нанотрубок вдоль оси соответствуют 112-0 сечениям гексагональных кристаллических политипов и наглядно воспроизводят типы (1—6, рис. 1) моделируемых слоевых упорядочений в стенках многослойных НТ (см. рис. 1, а).

Кроме того, рассмотрен ряд 1D наноструктур, моделирующих образование дефектов укладки слоев в процессе образования нанотрубок. Например, для случая антипараллельного упорядочения слоев в 2H-политипе возможно образование дислокаций с вектором Бюргерса, равным толщине слоя, что будет приводить к локальному параллельному упорядочению слоев, как в 3R-политипе. Для моделирования такой ситуации использовали модель пятислойной нанотрубки (24,0)@(36,0)@(48,0)@(66,0)@(78,0) MoS₂ со вставкой наноленты (30,0) между нанотрубками (48,0) и (66,0) (см. рис. 1, б). В предельном случае образование дислокации в процессе роста может привести к свиткообразной морфологии многослойных нанотрубок с исключительно параллельной ориентацией слоев в соседних витках. Этот случай рассмотрен на примере модели наносвитка (327,0) MoS₂ с шагом витков, соответствующим межслоевому расстоянию в кристаллах MoS₂ (см. рис. 1, в).

Геометрию всех перечисленных 1D наноструктур оптимизировали в рамках метода ММ, подразумевающего учет деформации ковалентных связей Mo—S, валентных углов S—Mo—S и Mo—S—Mo и слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий потенциалом Леннарда-Джонса

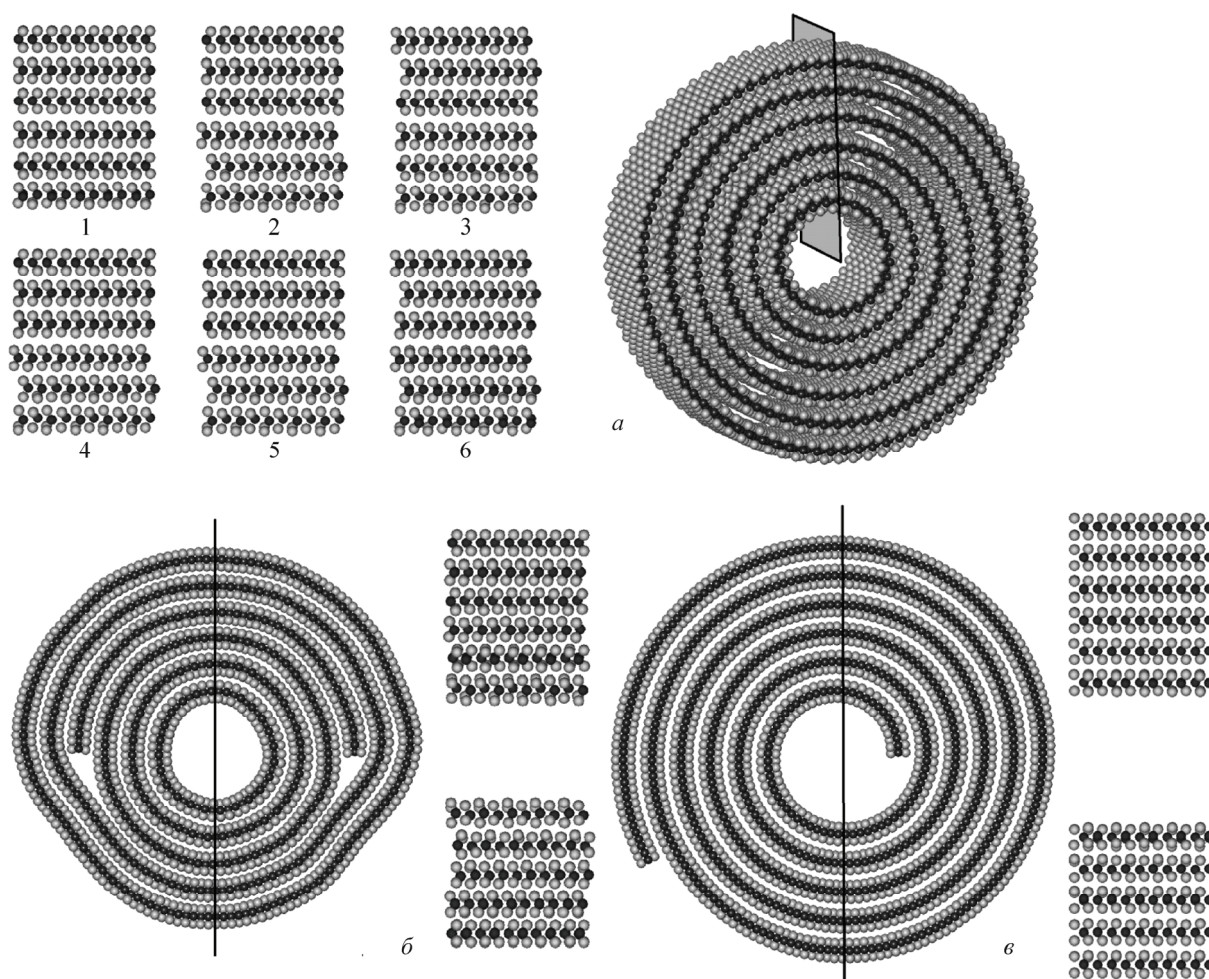


Рис. 1. Оптимизированная геометрия наноструктур: шестислойная нанотрубка $(24,0)@(36,0)@(48,0)@(61,0)@(73,0)@(85,0)$ MoS₂, которая может иметь различную относительную ориентацию слоев, соответствующую разным политипным наборам (1—6) (а); пятислойная нанотрубка $(24,0)@(36,0)@(48,0)@(66,0)@(78,0)$ MoS₂ со вставкой наноленты $(30,0)$ MoS₂, имитирующей дислокацию внутри стенки нанотрубки (б); наносвиток $(327,0)$ MoS₂ (в). Для всех моделей приводится структура осевого сечения стенок (через плоскости вертикальных линий), иллюстрирующая политипные наборы в стенке наноструктуры

в параметризации для MoS₂ [18, 19]. Проведенный тестовый расчет по оптимизации геометрии кристаллического 2H-MoS₂ продемонстрировал отличное согласие между вычисленными и экспериментальными значениями параметров решетки, составляющими $a = 3,160$, $c = 12,134$ Å и $a = 3,160$, $c = 12,294$ Å соответственно [5]. Отметим также, что используемый метод ММ хорошо описывает корреляции между геометрическими изменениями при упругой деформации и механическими характеристиками нанотрубок MoS₂. Так, например, величина модуля Юнга для ряда однослойных нанотрубок MoS₂ варьируется в зависимости от радиуса в интервале 200—240 ГПа, что находится в согласии с квантово-химическими расчетами [20].

Оптимизированную геометрию всех наноструктур использовали для расчетов спектров рентгеновской дифракции излучения с длиной волны $\lambda 1,5406$ Å, соответствующей CuK_α-излучению. Элементарные ячейки для большинства сконструированных структур содержат ~1500—2000 атомов, что существенно затрудняет использование кластерной аппроксимации Дебая для описания рентгеновского рассеяния на порошках как ансамблей разупорядоченных наночастиц. Поэтому все наноструктуры рассматривали как периодические одномерные кристаллы [21]. Размытие профилей отдельных рефлексов аппроксимировали с поправкой на изотропный

атомный температурный фактор и с учетом инструментального уширения линий [22]. Полный профиль рентгенограммы вычисляли с поправкой асимметрии по Ритвельду [23].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры РД, рассчитанные для обоих кристаллических политипов MoS_2 (2H и 3R) с призматической координацией атомов металла, представлены на рис. 2. Обе теоретические рентгенограммы хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными для 2H- MoS_2 (ICSD 95570) и 3R- MoS_2 (ICSD 76370): наблюдаются лишь небольшие отличия в положении рефлексов, связанных с несколько уменьшенными, чем в эксперименте, межслоевыми расстояниями, а также несколько отличной интенсивностью пиков, что связано с используемыми в расчетах приближениями. Анализ профилей обеих рентгенограмм для кристаллических фаз свидетельствует о наличии ряда близких рефлексов, обусловленных дифракцией либо на атомных плоскостях между плоскими молекулярными слоями MoS_2 , либо на атомных плоскостях параллельных c — (002), (100), (101), (110), (112) 2H- MoS_2 соответствуют (003), (101), (012), (110), (113) 3R- MoS_2 . Тем не менее в области углов рассеяния 2θ от 35 до 55° наблюдается четкое различие в положении рефлексов, что может использоваться для идентификации и количественного определения того или иного политипа. Например, рефлексы (103) и (105) в 2H- MoS_2 не имеют аналогов на рентгенограмме 3R- MoS_2 , которая имеет характеристические рефлексы (104), (015), (107) и (018).

Сворачивание плоских слоев MoS_2 в цилиндры конечной толщины может приводить к существенной перестройке картины дифракции. Нами проанализирована зависимость картины рентгенограммы (см. рис. 2, 2) от числа слоев, образующих стенки MoS_2 -МНТ с исключительно антипараллельным расположением слоев MoS_2 (см. модель 1 на рис. 1), как в 2H- MoS_2

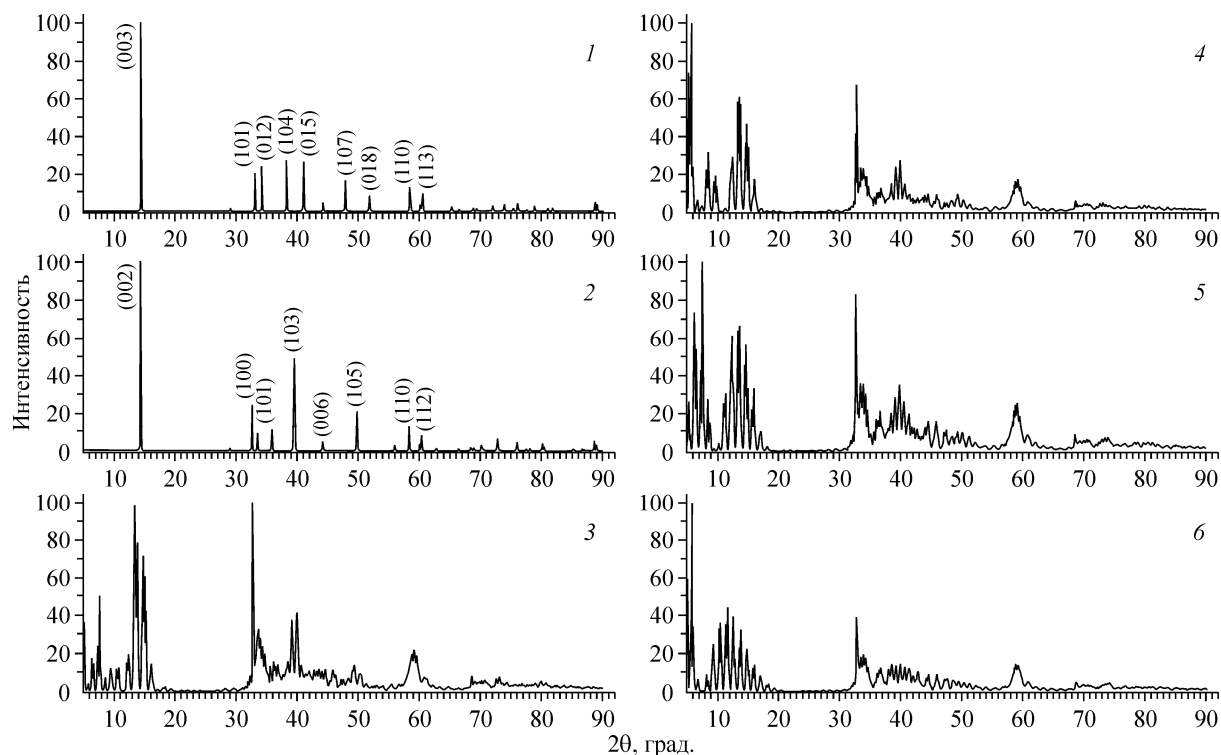


Рис. 2. Теоретические рентгенограммы ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) для разных политипов кристаллического MoS_2 : 3R- MoS_2 (1) и 2H- MoS_2 (2) и ряда нанотрубок с разным числом слоев с упорядочением по типу 2H- MoS_2 : (36,0)@(48,0)@(61,0)@(73,0)@(85,0) MoS_2 (3), (48,0)@(61,0)@(73,0)@(85,0) MoS_2 (4), (61,0)@(73,0)@(85,0) MoS_2 (5), (73,0)@(85,0) MoS_2 (6)

(см. рис. 2, (3—6)). Все рентгенограммы демонстрируют существенное размытие и/или появление тонкой структуры в районе рефлексов (002), (103), (110) кристаллической фазы.

Такая картина объясняется несколькими причинами. Во-первых, конечными размерами нанотрубок в радиальном направлении и появлением иных, по сравнению с бесконечной упаковкой планарных слоев в кристалле, комбинаций атомных плоскостей ввиду цилиндрической морфологии слоев. Во-вторых, в многослойных нанотрубках наблюдается некоторая несоразмерность периметров соседних цилиндров, которые, выражаясь исключительно в целых числах параметра решетки a , вызывают в общем случае закономерное изменение межслоевых расстояний (щелей Ван-дер-Ваальса) между коаксиальными цилиндрами. Первая причина особенно заметно проявляется для случая нанотрубок, образованных малым числом слоев, где отдельные рефлексы уже могут быть ошибочно приписаны 3R-MoS₂ политипу. Тем не менее при числе слоев 5—6 рассчитанные рентгенограммы нанотрубок имеют рефлексы при $2\theta = 39\text{—}40^\circ$, которые уже уверенно могут быть соотнесены с наличием исключительно 2H-MoS₂ упорядочения, и доминирующей в изменении профиля рентгенограммы становится вторая причина. Данные спектры характеризуются ярко выраженным раздвоением пиков (002) и (103), что обусловлено некоторой несоразмерностью в межслоевых расстояниях на границе между группами цилиндров (24,0)@(36,0)@(48,0) и (61,0)@(73,0)@(85,0). Таким образом, в дальнейшем нами используются модели шестислойных нанотрубок как наноструктур, чьи рентгенограммы не демонстрируют выраженной тонкой структуры, которая бы затрудняла анализ политипных форм. Отметим, что синтезированные нанотрубки и фуллереноподобные частицы слоистых дисульфидов обычно характеризуются сравнимым или большим числом слоев в стенках [24], и, следовательно, влияние указанных выше эффектов будет еще менее значимым.

Влияние политипного состава стенок нанотрубок MoS₂ на изменение рентгенограмм можно проследить на рис. 3, которые были построены для случая шестистенных нанотрубок с последовательным замещением исключительно антипараллельного расположения слоев до исключительно параллельного (от 2H- до 3R-MoS₂). Интенсивные рефлексы при 2θ 13,5 и 15°, обусловленные межслоевым рассеянием, фактически не зависят от ориентации соседних слоев относительно друг друга и сохраняются независимо от политипного состава. Это же касается и размытого пика (110) в области 58—60°, обусловленного исключительно внутрислоевым рассеянием на искривленных слоях MoS₂. При появлении 3R-подобного слоевого упорядочения наблюдается относительное уменьшение интенсивности ярко выраженного пика при $2\theta = 32,5^\circ$, которое, однако, практически не меняется, начиная с некоторой концентрации 3R-фазы, и не может свидетельствовать о политипном соотношении. Наиболее интересной в плане качественных и количественных изменений спектра представляется менее интенсивная и галообразная область для углов $2\theta = 35\text{—}50^\circ$. Здесь для нанотрубок "чистого" политипного состава (2H или 3R) обнаруживаются рефлексы, характерные для кристаллических фаз: (103) 2H-MoS₂ и (104) и (015) 3R-MoS₂, правда, имеющих двойниковую структуру. Данные рефлексы присущи также и нанотрубкам смешанного политипного состава, причем их проявление и интенсивность наблюдаются в некоторой зависимости от типа упорядочения слоев, что представляется перспективным для развития методик количественного анализа политипных составов образцов.

Поскольку рефлекс при $2\theta \approx 40^\circ$ приписывается исключительно 2H-MoS₂ политипу, а область при $2\theta \approx 59^\circ$ является характеристической для всех MoS₂ политипов, то соотношение их интенсивностей I_{40}/I_{59} могло бы коррелировать с относительным содержанием 2H политипа. Мы оценили относительное содержание атомов 2H и 3R фаз в рассматриваемых шестислойных нанотрубках с разным упорядочением слоев. Предполагалось, что отдельный слой может считаться 2H- или 3R-подобным с весом 0,5 в том случае, если он имеет соседним слой с антипараллельным или параллельным расположением гексагонов соответственно. Полученная зависимость I_{40}/I_{59} от относительного содержания формальной фазы 2H-MoS₂ представлена на рис. 4. Видно, что в первом приближении она может описываться как экспоненциальная. Однако отклонения между интерполированными и действительными значениями величин концентраций 2H-MoS₂ могут быть достаточно велики и достигать ~10—15%. Эта ошибка в условиях

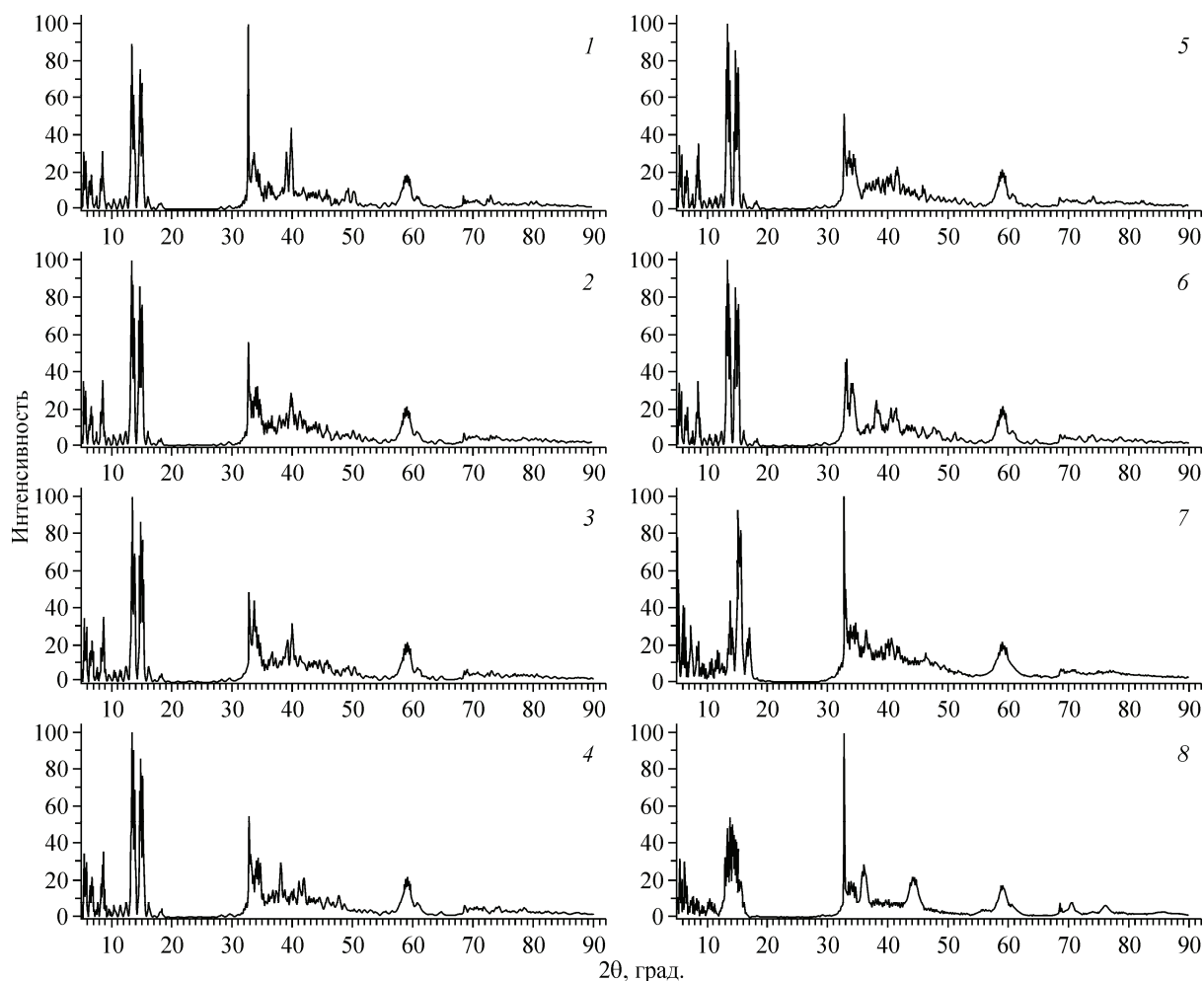
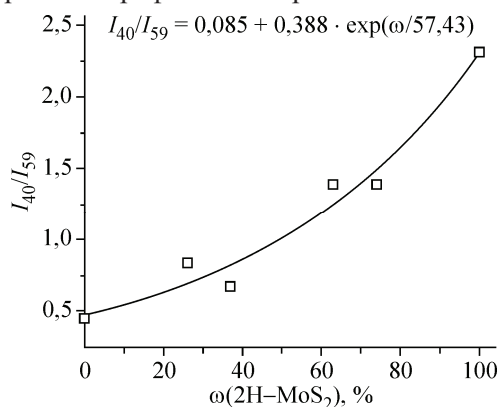


Рис. 3. Теоретические рентгенограммы ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) для цилиндрических шестислойных нанотрубок (24,0)@(36,0)@(48,0)@(61,0)@(73,0)@(85,0) MoS₂ (1–6) с разным упорядочением слоев — параллельным (R, как в кристаллическом политипе 3R-MoS₂) или антипараллельным (H, как в кристаллическом политипе 2H-MoS₂): H@H@H@H@H@H ("идеальный" 2H тип) (1), R@R@R@H@H@H (2), H@H@H@R@R@R (3), R@R@R@R@H@H (4), H@H@H@R@R@R (5), R@R@R@R@R@R ("идеальный" 3R тип) (6) (нумерация соответствует таковой на рис. 1, а), и рентгенограммы для нанотрубки с включением наноленты (7) и наносвитка MoS₂ (8), изображенных на рис. 1, б и 1, в соответственно

реального эксперимента может быть еще больше с учетом того, что рассматриваемые выше примеры рентгенограмм относятся к случаю высокого разрешения рефлексов. В реальном эксперименте рефлексы могут быть значительно уширены ввиду конечных размеров наночастиц, а также более высокой вариативности в величинах межслоевых расстояний в стенках многослойных (более, чем шестислойных) наночастиц. В случае MoS₂ основным ме-

Рис. 4. Корреляция между относительной интенсивностью пиков при $2\theta \approx 40$ и 59° на рентгенограммах шестислойных нанотрубок и оценочным содержанием областей с антипараллельным расположением слоев, как в кристаллическом 2H-MoS₂ политипе



шающим фактором будет перекрытие размытых рефлексов (104) и (015) 3R политипа с рефлексом (103) 2H политипа.

Использованные в данной работе модели шестислойных нанотрубок как наборов однослойных нехиральных нанотрубок являются идеальными и представляют собой наиболее простые варианты взаимной ориентации слоев в стенках нанотрубок дихалькогенидов. В реальных условиях имеется возможность образования тех или иных дефектов в укладке слоев. Например, методами электронной микроскопии с атомным разрешением был сделан вывод о возможной "ошибке" в укладке слоев относительно оси в стенках многослойных нанотрубок WS_2 , а именно, о наличии одной-двух хиральных однослойных нанотрубок среди нескольких нехиральных, компонующих стенку [25]. Примечательно, что такие дефекты не сопровождаются нарушением сплошности сульфидных слоев и не могут быть обнаружены обычной электронной микроскопией, поскольку их появление не отражается на видимом числе слоев, образующих стенку наночастицы. Другим возможным типом дефектов могут быть всевозможные нарушения сплошности слоев, что удалось наблюдать методом электронной томографии на примере тех же многослойных нанотрубок WS_2 [26].

В обоих упомянутых выше случаях разупорядочение сульфидных слоев и/или изменение межслоевых расстояний может приводить только к размытию рефлексов на рентгенограммах наноструктур, что будет дополнительно затруднять качественный и количественный анализ их политипного состава. Проведенное дополнительно моделирование рентгенограмм для двух дефектных 1D наноструктур подтверждает это предположение. На рис. 3, 7 представлен спектр РД для пятислойной нанотрубки MoS_2 с внутрискрученным включением наноленты. Данная система имеет геометрические размеры, близкие к рассмотренным выше шестислойным нанотрубкам. Изначально ориентация пяти цилиндрических слоев и наноленты выбрана таким образом, чтобы имитировать антипараллельное упорядочение, как в 2H- MoS_2 . Однако появление дефекта в данном случае приводит не только к переменному числу стенок в сечении этой системы, но и не может не приводить к появлению области с параллельным упорядочением, как в политипе 3R- MoS_2 , а также переменному межслоевому расстоянию (см. рис. 1, б). Такая наноструктура характеризуется заметным подавлением рефлекса (103) для 2H- MoS_2 при $2\theta \approx 40^\circ$ и характеризуется более выраженной галообразной областью при $2\theta = 35\text{—}50^\circ$ (см. рис. 3, 7), чем любая идеальная цилиндрическая MoS_2 -МНТ.

В предельном случае дислокационный дефект может представлять собой наноленту, свернутую в наносвиток (см. рис. 1, в). Сечение наносвитка, полученного из ахиральной наноленты, всегда будет демонстрировать параллельную ориентацию слоев, однако с иным относительным расположением атомных плоскостей, нежели в 3R- MoS_2 , и которое уже может быть приписано гипотетическому 1H- MoS_2 политипу. В данном случае рентгенограмма претерпевает качественные изменения: характерные рефлексы (104) и (015) 3R-политипа и (103) 2H-политипа практически исчезают, появляется новый рефлекс при $2\theta = 44,5^\circ$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предпринята попытка оценить возможности метода рентгеновской дифракции для анализа политипного состава наноструктур слоистых дихалькогенидов переходных металлов на примере нанотрубок и родственных квазиодномерных полых наноструктур MoS_2 . Для этого рассчитаны спектры РД кристаллических политипов 2H- MoS_2 и 3R- MoS_2 , которые анализировали в сравнении с теоретическими РД спектрами идеальных многослойных нанотрубок MoS_2 , сконструированных с разным содержанием и расположением фаз 2H и 3R, а также для наносвитка и нанотрубки MoS_2 с незамкнутым внутренним слоем, которые моделировали возможные дислокации.

Обнаружено, что один из рефлексов на рентгенограммах присущ исключительно 2H политипу и мог бы использоваться для определения относительного содержания политипов в наноструктурах. Однако даже в самом оптимистическом варианте высокого разрешения пиков и идеальной атомной структуры стенок нанотрубки погрешность такой оценки будет $\sim 10\%$.

Наноструктуры с наличием дислокационных дефектов демонстрируют размытые рентгенограммы, что дополнительно будет затруднять фазовый анализ. Также не выявляется какой-либо зависимости от взаимного расположения в стенках нанотрубок областей, насыщенных той или иной фазой.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о малой информативности метода рентгеновской дифракции для экспериментального анализа политипного состава наноструктурированных слоистых дисульфидов металлов. Очевидно, корректные исследования этой проблемы для таких низкоразмерных систем требуют привлечения методов электронной микроскопии и электронной томографии. На наш взгляд, получение детальных сведений о природе формирования политипного состава при переходе к наноструктурированному состоянию будет способствовать объяснению многих эффектов, происходящих при наноструктурировании слоистых дихалькогенидов переходных металлов, в частности, при объяснении формирования их технологически привлекательных антифрикционных и противоударных характеристик [13, 16, 27].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 11-03-00156-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoffe A.D. // *Annu. Rev. Mater.* – 1973. – **3**. – P. 147.
2. Farr J.P.G. // *Wear.* – 1975. – **35**. – P. 1.
3. Jaegermann W., Mayer T. // *Solar Energy Mater. Solar Cells.* – 2004. – **83**. – P. 371.
4. Chianelli R.R., Siadati M.H., De la Rosa M.P. et al. // *Catalysis Rev.* – 2006. – **48**. – P. 1.
5. Py M.A., Haering R.R. // *Canad. J. Phys.* – 1983. – **61**. – P. 76.
6. Enyashin A.N., Yadgarov L., Houben L. et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – **115**. – P. 24586.
7. Jellinek F., Brauer G., Müller H. // *Nature.* – 1960. – **185**. – P. 376.
8. Tenne R., Margulis L., Genut M. et al. // *Nature.* – 1992. – **360**. – P. 444.
9. Margulis L., Salitra G., Tenne R. et al. // *Nature.* – 1993. – **365**. – P. 113.
10. Zhu Y.Q., Hsu W.K., Grobert N. et al. // *Chem. Mater.* – 2000. – **12**. – P. 1190.
11. Chen W.X., Tu J.P., Xu Z.D. et al. // *Adv. Engineer. Mater.* – 2002. – **4**. – P. 686.
12. Li X.-L., Ge J.-P., Li Y.-D. // *Chem. Eur. J.* – 2004. – **10**. – P. 6163.
13. Zhu Y.Q., Sekine T., Li Y.H. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2005. – **127**. – P. 16263.
14. Remškar M., Škraba Z., Sanjinés R. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – **74**. – P. 3633.
15. Remškar M., Škraba Z., Ballif C. et al. // *Surf. Sci.* – 1999. – **433-435**. – P. 637.
16. Remškar M., Mrzel A., Viršek M. et al. // *Adv. Mater.* – 2007. – **19**. – P. 4276.
17. Deepak F.L., Mayoral A., Steveson A.J. et al. // *Nanoscale.* – 2010. – **2**. – P. 2286.
18. Brunier T.M., Drew M.G.B., Mitchell P.C.H. // *J. Chem. Soc.* – 1992. – **88**. – P. 3225.
19. Faye P., Payen E., Bougeard D. // *J. Chem. Soc.* – 1996. – **92**. – P. 2437.
20. Kaplan-Ashiri I., Cohen S.R., Gartsman K. // *J. Mater. Res.* – 2004. – **19**. – P. 454.
21. Klug H.P., Alexander L.E. *X-Ray Diffraction Procedures.* – 2nd ed. – New York: John Wiley, 1974.
22. Caglioti G., Paoletti A.B., Ricci F.P. // *Nucl. Instrum. Meth.* – 1958. – **3**. – P. 223.
23. Rietveld H.M. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1969. – **2**. – P. 65.
24. Tenne R. // *Chem. Eur. J.* – 2002. – **8**. – P. 5297.
25. Bar-Sadan M., Heidelmann M., Houben L. et al. // *Appl. Phys. A.* – 2009. – **96**. – P. 343.
26. Bar-Sadan M., Wolf S., Houben L. // *Nanoscale.* – 2010. – **2**. – P. 423.
27. Rapoport L., Feldman Y., Homyonfer M. et al. // *Wear.* – 1999. – **225-229**. – P. 975.