

Влияние растворителя на микроструктуру Bi_2Te_3 полученного микроволновым сольвотермальным методом

Р.А. Любушкин*, О.Н. Соклакова, М.Н. Япрынецев, А.Е. Васильев, Е.П. Даньшина, О.Н. Иванов

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов», ул. Победы 85, 308015 Белгород, Россия

(Получено 10.10.2013; опубликовано online 06.04.2014)

В работе изучено влияние органического соразтворителя на морфологию и состав полупроводникового материала на основе твёрдого раствора теллурида висмута. Bi_2Te_3 получен микроволновым сольвотермальным синтезом. Рассмотрены возможные механизмы образования в зависимости от условия синтеза. Определены оптимальные условия получения теллурида висмута.

Ключевые слова: Теллурид висмута, Сольвотермальный микроволновый синтез, Морфология.

PACS numbers: 81.05. – t; 74.62.Bf; 81.20.Ka

1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые материалы на основе теллурида висмута в настоящее время являются самыми эффективными при комнатной температуре термоэлектриками и широко используются в термоэлектрических преобразователях энергии, холодильниках и термостатах. Поиск путей увеличения термоэлектрической эффективности таких материалов, кроме фундаментального научного значения, имеет и прикладное значение для решения практических задач, получения низких температур, преобразования тепловой энергии в электрическую. Одним из возможных способов улучшения термоэлектрических свойств Bi_2Te_3 является подавление в таких материалах решеточной теплопроводности на многочисленных поверхностях раздела между зёрнами нанометрового масштаба одновременно с сохранением или незначительным уменьшением электропроводности. Именно поэтому одной из основных задач исследователей является поиск новых методов синтеза материалов на основе теллурида висмута, способных контролировать варьировать морфологию и размер частиц в широких пределах. Метод сольвотермального синтеза обеспечивает возможность целенаправленного изменения микроморфологии, свойств и размеров частиц синтезируемых материалов, за счет изменения таких параметров, как температура, продолжительность процесса, давление и состава растворителя. Микроволновый нагрев отличается от традиционного теплового, отсутствием высокого объёмного и временного градиентов, а также неодинаковым воздействием на различающиеся по составу компоненты гетерогенных систем. В электромагнитном микроволновом поле происходит ориентация заряженных частиц и диполей, присутствующих в растворе, что влияет на их взаимодействие. Данные особенности микроволнового сольвотермального синтеза могут приводить к изменению выхода продуктов реакции и к возникновению специфических эффектов, наблюдаемых лишь в условиях микроволнового нагрева [1].

В данной работе, микроволновым сольвотермальным методом были синтезированы образцы Bi_2Te_3 с использованием в качестве восстановителя и растворителя этиленгликоля и соразтворителей, изопропилового спирта, диметилформамида (ДМФ) и 1,4-диоксана, соответственно. Исследована микроструктура и состав синтезированных порошков.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все использованные высокочистые реагенты (ООО "Ланхит") использовались без предварительной обработки. Бромид висмута (BiBr_3 99,999 %), теллура бромид (TeBr_4 99,999 %), висмута оксид (Bi_2O_3 99,9 %) и теллура оксид (TeO_2 99,9 %). Этиленгликоль (1,2-этиленгликоль 99,8 %), азотная кислота (HNO_3 70 %), N,N-диметилформамид (ДМФ безводный, 99,8 %), изпропанол (2-пропанол безводный, 99,5 %), 1,4-диоксан ($\geq 99,0$ %) фирмы Sigma-aldrich. Синтез порошков теллурида висмута проводили в микроволновом реакторе закрытого типа (ERTEC 02-02). На реакционную смесь, помещенную в камеру реактора объемом 110 мл, воздействовали микроволновым излучением мощностью 300 Вт с частотой 2.45 МГц. Порошки BiBr_3 и TeBr_4 с мольным соотношением 2 : 3 растворялись в N,N-диметилформамиде (ДМФ), изопропанол и диоксане, затем доводились до объема 80 мл этиленгликолем. Соотношение растворитель-соразтворитель 1 : 1. В случае использования оксидов висмута (III) и теллура (IV) в качестве прекурсоров их навески, взятых в стехиометрическом соотношении, растворяли в азотной кислоте. Полученный прозрачный раствор доводился до 40 мл этиленгликолем, затем добавлялось 40 мл соразтворителя. Затем раствор переносился в тефлоновый стакан, помещался в микроволновой реактор и герметизировался. Реакция велась при температуре 180 °C и максимальном давлении 30 бар в течении 20 минут. После чего реактор охлаждался до комнатной температуры, полученный порошок черного цвета отделяли от маточного раствора путем фильтрации, после чего многократно про-

* lyubushkin@bsu.edu.ru

мывали этиловым спиртом и водой. Промытый порошок высушивался в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение нескольких часов.

Для проведения рентгенофазового анализа образцов использовали рентгеновский порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV (CuK α – излучение, Ni фильтр). Диапазон съемки 10-70 град 2 θ , шаг 0,02 град, скорость 1 град/мин. Идентификация фаз осуществлялась при помощи базы данных порошковых рентгенографических стандартов PDF (JCPDS ICDD), PDF-2. Индексирование решетки проводили методами графического анализа, расчет параметров решетки с помощью программ PDXL (RIGAKU, Япония).

Карты распределения элементов по составу проводили методом анализа спектров характеристического рентгеновского излучения, генерируемых электронным пучком в растровом электронном микроскопе (Quanta 200 3D (FEI)). Спектры снимали с помощью энергодисперсионного спектрометра рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX, установленного в микроскопе. Разрешение по энергии этого метода составляет 120 эВ, а по концентрации до 0,1 % для Ag и более тяжелых элементов, порядка 0,5 % для C, N и O.

Электронно-микроскопические снимки на просвет проводили в электронном микроскопе JEM-2010 фирмы JEOL (Япония), диапазон увеличений 500-1.500.000 крат. Ускоряющее напряжение (кВ): 100, разрешающая способность по решетке и точкам составляет: 0.14 нм. Свойства материалов на основе твердых растворов теллурида висмута.

3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ.

В данной работе изучалось влияние природы прекурсора (бромиды и оксиды висмута и теллура) и эффект соразвителя на процесс восстановления в условиях микроволнового нагрева, морфологию получаемого Bi₂Te₃. Процесс восстановления протекал в термодинамически и кинетически нестабильных си-

стемах и является многофакторным процессом. Он зависит от подбора пары окислитель-восстановитель и их концентраций. Также существенное влияние на процесс оказывают температура, pH среды, диффузионные и сорбционные характеристики. Химическое взаимодействие в системе ион металл-восстановитель может быть связано с переносом электрона от восстановителя к иону металла через образование промежуточного комплекса, которое снижает энергию переноса электрона. Возможен механизм связанный с переносом электрона, имеющий место при непосредственном участии поверхностного слоя растущей частицы металла [2]. В таблице 1 представлены обобщенные данные условий синтеза, элементный и фазовый состав получаемого соединения.

Как следует из представленных данных (таб. 1 и рис. 1) использование оксидов в качестве исходных соединений позволяет получать Bi₂Te₃ ромбоэдрической структуры, с пространственной группой симметрии $R_{3m} - D_{3d}^5$. Порошок, полученный в присутствии ДМФА является однофазным. В случае использования в качестве соразвителя изопропанола и диоксана, присутствует вторая фаза, теллур.

Энергодисперсионный анализ показывает, что в образцах атомное соотношение элементов висмута и теллура близко к стехиометрическому 2 : 3, необходимого для образования Bi₂Te₃. В случае использования в качестве исходных реагентов бромидов висмута и теллура образования теллурида висмута, с высоким выходом (91 %), происходит только в присутствии ДМФА. Образцы, синтезированные в среде изопропанола и диоксана, характеризуются, по данным РФА и энергодисперсионного анализа, наличием элементарного теллура, отсутствием брома и висмута, что скорее всего связано с образованием хорошо растворимых форм соединений, не подвергающихся восстановлению в условиях синтеза (рис. 2).

Таблица 1 – Условия синтеза, элементный и фазовый состав образцов Bi₂Te₃

Прекурсор	Растворители	Параметры синтеза	Фазовый состав
Bi ₂ O ₃ TeO ₂	ДМФ этиленгликоль (1 : 1)	T = 180 °C P = 70 бар 30 мин	Bi ₂ Te ₃
Bi ₂ O ₃ TeO ₂	i-C ₃ H ₇ OH этиленгликоль (1 : 1)	T = 180 °C P = 40 бар 30 мин	Bi ₂ Te ₃ 40 % Te 60 %
Bi ₂ O ₃ TeO ₂	1,4-диоксан этиленгликоль (1 : 1)	T = 180 °C P = 30 бар 30 мин	Bi ₂ Te ₃ 30 % Te 70 %
BiBr ₃ TeBr ₄	ДМФ этиленгликоль (1 : 1)	T = 180 °C P = 20 бар 30 мин	Bi ₂ Te ₃ 91 % Te 3 % Bi 6 %
BiBr ₃ TeBr ₄	i-C ₃ H ₇ OH этиленгликоль (1 : 1)	T = 180 °C P = 30 бар 30 мин	Te
BiBr ₃ TeBr ₄	1,4-диоксан этиленгликоль (1 : 1)	T = 180 °C P = 20 бар 30 мин	Te

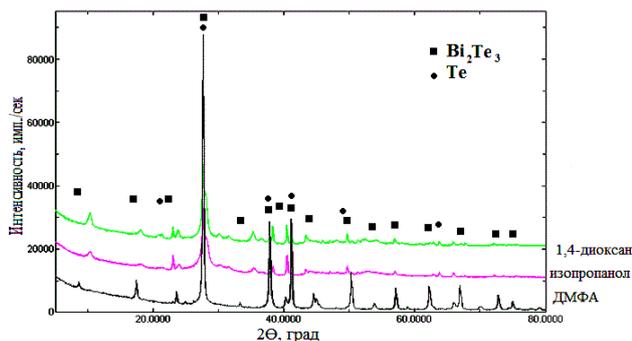


Рис. 1 – Дифрактограммы порошков полученных из оксидов висмута и теллура

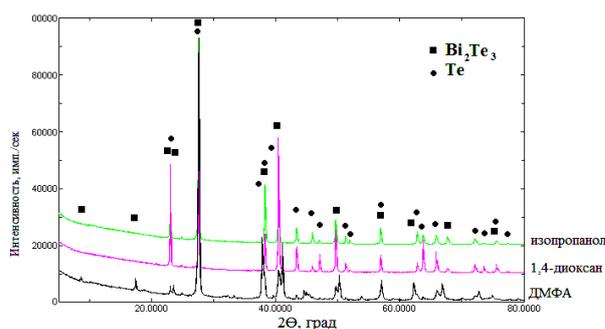


Рис. 2 – Дифрактограммы порошков полученных из бромидов висмута и теллура

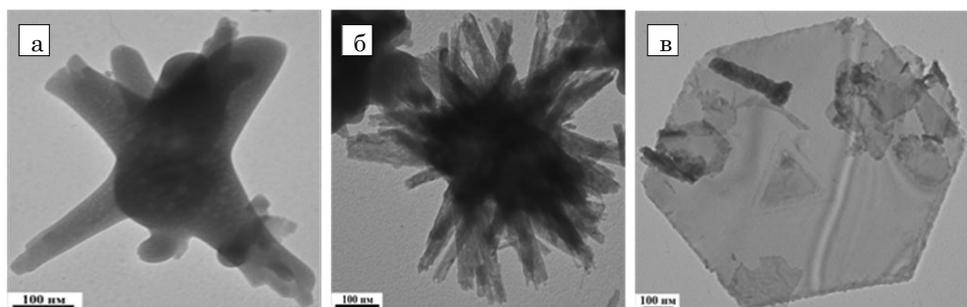
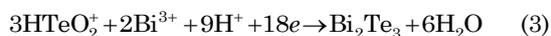
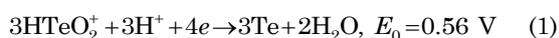


Рис. 3 – ПЭМ изображения Bi_2Te_3 полученного из оксидов в органических растворителях: а) 1,4-диоксан; б) изопропанол; в) ДМФА

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3) морфология синтезированных из оксидов порошков Bi_2Te_3 различна.

Порошки, синтезированные в среде изопропанола и диоксана, имеют радиальную структуру, с диаметром менее 100 нм и длиной в несколько сотен нанометров. Частицы Bi_2Te_3 полученные в ДМФА состоят из частиц гексагональной формы диаметром 100 нм. Столь разная морфология при одинаковой температуре и времени сольвотермального синтеза может быть обусловлено только с влиянием растворителя. В работе [3] впервые был предложен механизм восстановления в условиях сольвотермального синтеза. Реакция начинается с взаимодействия HTeO_2^+ и ионов Bi^{3+} при температуре 130 °С, с образованием соединения Bi_2TeO_5 , имеющего форму сферических частиц, которое при температуре 150 °С восстанавливается до Bi_2Te_3 . В данной работе, температура синтеза составляла 180 °С. Полиольный восстановитель этиленгликоль, в условиях микроволнового нагрева проявляет высокую восстановительную способность и способен легко восстанавливать ионы до металлического, нольвалентного состояния [4]. Восстановленный теллур, находящийся в растворе, может получать электроны от этиленгликоля и образованием Bi_2Te_3 . Общую схему процесса можно описать следующими уравнениями химической реакции:



Частицы формируются за счет процессов агрегации атомов в кластеры с образованием твердой фазы. Такой

процесс включает в себя образование зародышей с радиусом больше критического и их последующий рост либо за счет осаждения на зародышах атомов растворенного вещества (так называемый первичный рост), либо за счет агрегации нескольких частиц (вторичный рост). Образование зародышей новой твердой фазы в растворе происходит лишь тогда, когда раствор пересыщен. В случае если в пересыщенном растворе образование наночастиц происходит в виде зародышей сферической формы, изменение энергии Гиббса, соответствует выражению [5]:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3 kT}{V} \ln S + 4\pi r^2 \gamma \quad (4)$$

где r – радиус зародыша, V – мольный объем вещества, S – степень пересыщения раствора (отношений текущей и равновесной концентраций вещества), γ – свободная энергия образования единицы поверхности новой фазы (поверхностное натяжение).

Для пересыщенного раствора ($S > 1$) зависимость $\Delta G(r)$ проходит через максимум при некотором значении радиуса зародыша, называемым критическим радиусом. Используя условие $\partial \Delta G(r) / \partial r = 0$, можно получить выражение для критического радиуса зародыша.

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3kT \ln S} \quad (5)$$

Частицы с размером меньше критического радиуса будут растворяться, тогда как зародыши с размером $r > r^*$ будут расти. Следовательно, для образования частиц необходимо сильное пересыщение, которое достигается в существенно нерав-

новесных условиях. Такие условия и создаются при сольвотермально-микроволновом синтезе. Соразтворитель оказывает непосредственное влияние на растворимость всех веществ участвующих в процессе, как исходных реагентов, так и промежуточных соединений. Кроме того соразтворитель может оказывать влияние на структуру промежуточного комплекса, который снижает энергию переноса электрона от восстановителя к ионам металла. Известно, что с самых общих позиций, формирование наночастиц включает две основные стадии: стадию зарождения и стадию роста. Для теллурида висмута в настоящее время предложено несколько механизмов формирования частиц, например механизм «моноатомной» модели, модель «непрерывного зарождения», модель «насыщения зарождения» [6-10]. О том, какая из этих моделей описывает процессы формирования наночастиц Bi_2Te_3 в использованном конкретном виде синтеза, можно судить по морфологии частиц. Bi_2Te_3 имеет слоистую анизотропную кристаллическую структуру; расположение атомных слоев вдоль кристаллографической оси «с» следующее: – $\text{Te}(1) - \text{Bi} - \text{Te}(2) - \text{Bi} - \text{Te}(1) -$ (надстрочные индексы у Te обозначают два различных координатных состояния у атома теллура). Между двумя слоями $\text{Te}(1)$ действуют слабые Ван-дер-Ваальсовы связи. В процессе синтеза наночастиц свободные атомы Te или ионы Te^{2+} стремятся образовать с атомами растущего кристалла ковалентные связи. В случае если одиночный атом Te или ион Te^{2+} из раствора присоединяется к атомарно-гладкой поверхности кристалла, образованной слоем $\text{Te}(1)$, то в силу слабости Ван-дер-Ваальсова взаимодействия существует большая вероятность и обратного процесса, отрыва такого атома или иона от поверхности кристалла с переходом его в раствор. Это приводит к тому, что кристалл Bi_2Te_3 растет гораздо быстрее в кристаллографических направлениях «а» и «b», чем в направлении «с».

В модели «непрерывного зарождения» предполагается, что зародыши новой фазы появляются в течение длительного времени, которое может достигать и полного времени синтеза частиц [10]. Кроме того, считается, что в растворе существуют кластеры Bi_2Te_3 малых размеров. Наличие таких кластеров необходимо чтобы рост частиц в процессе их формирования происходил не только в кристаллографических направлениях «а» и «b», что обусловлено особенностями кристаллической структуры и химических связей теллурида висмута, но и в направлении «с» с помощью процессов поверхностного зарождения и бокового роста. Поверхностное зарождение создает из кластера Bi_2Te_3 на гладкой кристаллической плоскости образование в виде гексагонального диска. Присоединение свободных индивидуальных атомов или ионов из раствора к уступам на границе «диск - гладкая кристаллическая плоскость» позволяет диску Bi_2Te_3 расти как в кристаллографическом направлении «с», так и вдоль направлений «а» и «b», формируя полиэдрические частицы.

Модель «насыщения зарождения» описывает формирование наночастиц теллурида висмута в растворе, в котором число кластеров Bi_2Te_3 мало, но концентрации индивидуальных атомов или ионов теллура и висмута еще достаточно велика [10]. Очевидно, что эта ситуация будет иметь место на заключительных этапах сольвотермально-микроволнового синтеза, когда большая часть частиц Bi_2Te_3 уже сформировалась по механизму модели «непрерывного зарождения». Формирование геометрически правильных гексагональных пластинок происходит на идеальных зародышах плоской формы. Особенности такого идеального зародыша являются: 1) противоположные внешние поверхности представляют собой две параллельные поверхности из слоев теллура, ориентированные перпендикулярно кристаллографическому направлению «с»; 2) поверхностные слои теллура заняты атомами $\text{Te}(1)$, т.е. число атомных слоев в зародыше должно быть кратно 5; 3) на внешних поверхностях зародыша не существует каких-либо уступов или дефектов кристаллической решетки. Такие зародыши растут в базисной плоскости за счет присоединения индивидуальных атомов в направлениях «а» и «b», формируя гексагональные пластинки.

Следует заметить, что если зародыши будут неидеальными, в частности, будут содержать на поверхности уступы и другие дефекты кристаллической структуры, то механизм модели «насыщения зарождения» будет приводить к формированию полиэдров или даже изотропных частиц малого размера. Важно, что и в случае формирования частиц теллурида висмута из идеального зародыша, форма частиц и их свойства будут также зависеть от конкретного способа присоединения атомов из раствора к боковой поверхности зародыша. Очевидно, что в случае, если рост зародыша обеспечивается присоединением к нему индивидуальных атомов или ионов Te и Bi , то формируется тонкая и структурно совершенная частица гексагональной формы за счет точного «воспроизведения» различных атомных плоскостей в процессе роста.

Однако, в процессе роста частицы необходимые атомы Te и Bi могут также поступать на боковую поверхность зародыша не только как индивидуальные атомы, но и в составе уже индивидуальных молекул Bi_2Te_3 или даже кластеров из таких молекул. В этом случае тяжело обеспечить точное сопряжение всех атомных плоскостей зародыша и молекулы (или кластера). Например, атомный слой $\text{Te}(1)$ молекулы Bi_2Te_3 может при контакте соответствовать атомному слою $\text{Te}(2)$ зародыша Bi_2Te_3 и т.д., что приведет к искажению формы растущих частиц.

Анализ морфологии частиц Bi_2Te_3 , изображенных на рис. 3 и 4, позволяет заключить, что формирование частиц неправильной формы из оксидных прекурсоров в среде диоксана и изопропанола можно объяснить в рамках модели «непрерывного зарождения», а образование гексагональных пластинок, полученных из оксидов в среде ДМФА, в рамках модели «насыщения зарождения».

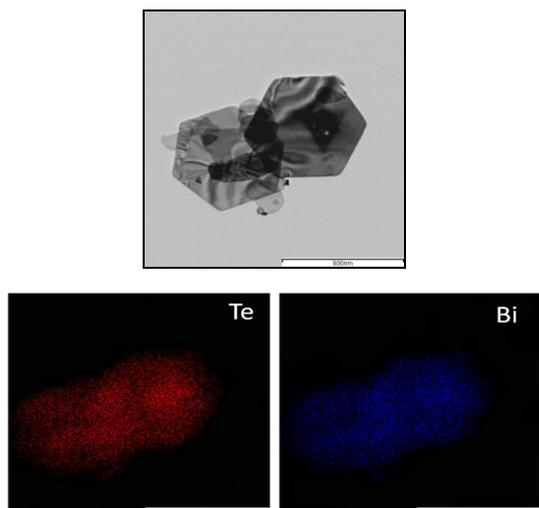


Рис. 4 – ПЭМ-изображение и карта распределения элементов гексагональных пластинок полученных из оксидов в среде ДМФА

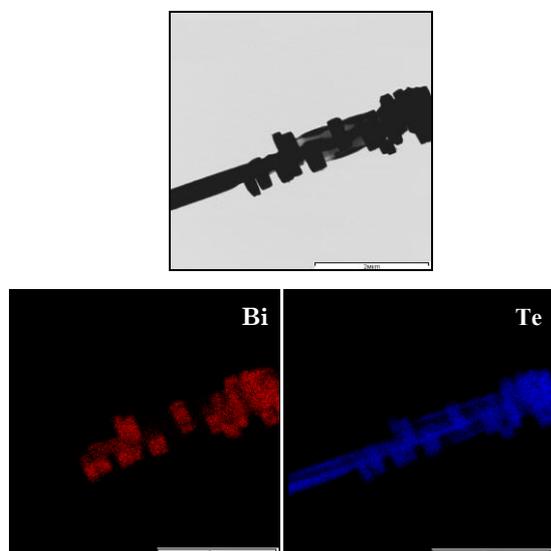


Рис. 5 – ПЭМ-изображение и карта распределения элементов структуры Bi_2Te_3 состоящего из нанопластинок висмута прикрепленных к наностержням теллура, полученного из бромидов в среде ДМФА

Детальный анализ распределения элементов структуры Bi_2Te_3 , полученного из бромидов в среде ДМФА, дает прямые доказательства химического состава стержней и пластинок. Оба элемента Bi и Te обнаружены в областях соответствующих пластинок и только Te обнаружен в областях соответствующих стержням. Таким образом, можно сделать вывод, что нанопластины состоят из Bi_2Te_3 , в то время как гладкие наностержни состоят из элементарного Te. Можно предположить, что сначала образуется теллур из TeBr_4 в начальных (более низкая температура и давление) условиях сольвотермального микроволнового синтеза в присутствии ДМФА, с последующем его линейным ростом, приводящим к формированию наностержней теллура. Следующей

стадией является образование пластинок Bi_2Te_3 , растущих на теллурических стержнях. Введение органических растворителей с разными диэлектрическими постоянными дает возможность менять механизм реакции образования теллурида висмута. Частицы Bi_2Te_3 более стабильны в растворителях с низкой диэлектрической постоянной, чем в с высокой. Возможность образования переходного комплекса ионов висмута и теллура, с органическими растворителями, способны понижать коэффициенты диффузии растворенных ионов, что способствует образованию зон пресыщения [11].

4. ВЫВОДЫ

Метод сольвотермального синтеза обеспечивает возможность целенаправленного изменения микроморфологии, свойств и размеров частиц синтезируемых материалов, за счет изменения таких параметров, как температура, продолжительность процесса, давление и состава растворителя. Препараты различной химической природы имеют различную способность восстанавливаться, в условиях сольвотермального синтеза, мягким восстановителем этиленгликолем. Оксиды висмута и теллура в среде ДМФА образуют частицы гексагональной формы, реакция протекает по механизму «насыщения зарождения», данные условия синтеза позволяют целенаправленно получать теллурид висмута, не содержащего посторонних фаз. Проведение синтеза в среде изопропилового спирта и диоксана меняют протекание реакции в сторону механизма «непрерывного зарождения». В результате образуются частицы радиальной формы, при этом помимо Bi_2Te_3 происходит образования второй фазы, металлического теллура.

Использование бромидов теллура и висмута в среде изопропанола и диоксана приводит к образованию металлического теллура, ионы висмута в данных условиях не восстанавливаются, оставаясь в растворенной форме в маточном растворе. В среде ДМФА процесс восстановления бромидов протекает количественно, образуя частицы состоящих из пластинок висмута вырастающих на стержнях теллура. Таким образом, для синтеза теллурида висмута сольвотермальным микроволновым методом, целесообразно использование полярных органических растворителей, ДМФА, способных влиять на растворимость всех химических соединений участвующих в процессе восстановления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения 14.А18.21.0326 (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 года) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Белгородского государственного национального исследовательского университета.

Effect of the Solvent on the Microstructure of Bi₂Te₃ Obtained Solvothermal Microwave-assisted Synthesis

R.A. Lyubushkin, O.N. Soklakova, M.N. Yapryntsev, A.E. Vasiliev, E.P. Danshina, O.N. Ivanov

Belgorod State National Research University, Center for collective use of scientific equipment «Diagnostics of structure and properties of nanomaterials», 85, Pobedy Str. 308015 Belgorod, Russia

In the present work, nanoparticles and nanowires have been prepared by solvothermal microwave-assisted synthesis using isopropyl alcohol, dimethylformamide (DMF) and 1,4-dioxane respectively as the solvents. The microstructures of the synthesized powders have been characterized and the relationship with the solvent has been investigated.

Keywords: Bismuth telluride, Solvothermal microwave synthesis, Morphology.

Вплив розчинника на мікроструктуру Bi₂Te₃ отриманого мікрохвильовим сольватермальним методом

Р.А. Любушкін, О.Н. Соклакова, М.Н. Япрынцец, А.Є. Васильєв, Є.П. Даньшина, О.Н. Іванов

Белгородський державний національний дослідницький університет, Центр колективного користування науковим обладнанням «Діагностика структури і властивостей наноматеріалів», вул. Перемоги 85, 308015 Белгород, Росія

У роботі вивчено вплив органічного співрозчинника на морфологію та склад напівпровідникового матеріалу на основі твердого розчину телуриду вісмуту Bi₂Te₃ отриманого мікрохвильовим сольватермальним синтезом. Розглянуто можливі механізми утворення залежно від умови синтезу. Визначено оптимальні умови отримання телуриду вісмуту.

Ключові слова: Телурід вісмуту, Сольватермальний мікрохвильовий синтез, Морфологія.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.В. Кубракова, *Успехи химии* **71** No4, 327 (2002).
2. В.В. Свиридов, Т.Н. Воробьева, Т.В. Гаевская, Л.И. Степанова, *Химическое осаждение металлов в водных растворах* (Минск: Университетское: 1987).
3. Y. Jiang, Y.-J. Zhu, L.-D. Chen, *Chem. Lett.* **36** No3, 382 (2007).
4. Q. Yao, Y. Zhu, L. Chen, Zh. Sun, X. Chen, *J. Alloy. Compd.* **481**, 91 (2009).
5. Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин, *Физические и химические основы нанотехнологий* (Москва: Физматлит: 2008).
6. Y. Deng, X.S. Zhou, G.D. Wei, J. Liu, C.W. Nan, S.J. Zhao, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 2119 (2002).
7. Y. Xu, Z. Ren, W. Ren, G. Cao, K. Deng, Y. Zhong, *Mater. Lett.* **62**, 4273 (2008).
8. X.B. Zhao, Y.H. Zhang, X.H. Ji, *Inorg. Chem. Commun.* **7**, 386 (2004).
9. X.B. Zhao, X.H. Ji, Y.H. Zhang, B.H. Lu, *J. Alloy. Compd.* **368**, 349 (2004).
10. X.B. Zhao, X.H. Ji, Y.H. Zhang, G.S. Cao, J.P. Tu, *Appl. Phys. A* **80**, 1567 (2005).
11. Q. Lu, F. Gao, S. Komarneni, *Adv. Mater.* **16**, 1629 (2004).