

Pd 纳米微粒的晶格参数和结合能的 尺寸形状效应研究 *

齐卫宏

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

(中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要 利用分子动力学的方法研究了球形和立方体形 Pd 纳米微粒的晶格参数和结合能. 研究表明, 在一定的形状下, 纳米微粒的晶格参数和结合能随着微粒尺寸的减小而降低; 在一定尺寸时, 球形纳米微粒的晶格参数和结合能要高于立方体形的纳米微粒的相应量. 通过线形拟合分子动力学模拟的数据, 定量的给出了形状效应对于纳米微粒晶格参数变化的贡献量约为总贡献量的 7%, 而形状效应对于结合能变化量的贡献为总变化量的 25%. 再次证明了具有自由表面的 Pd 纳米微粒的晶格发生收缩, 模拟值与实验结果一致.

关键词 Pd 纳米微粒, 分子动力学, 晶格参数, 结合能

中图法分类号 TB303

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)10-1065-06

STUDY ON SIZE AND SHAPE EFFECTS OF LATTICE PARAMETER AND COHESIVE ENERGY OF Pd NANOPARTICLES

QI Weihong

School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013

School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083

Correspondent: QI Weihong, Tel: (0511)5856821, E-mail: weihong.qi@gmail.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50401010) and Talent Foundation of Jiangsu University (No.05JDG010)

Manuscript received 2006-02-24, in revised form 2006-05-16

ABSTRACT The lattice parameters and cohesive energies of spherical and cubic Pd nanoparticles are studied by molecular dynamics method. It is shown that the lattice parameter and the cohesive energy decrease with decreasing the particle size for the specific particle shape. Both variation quantities of lattice parameter and cohesive energy for the spherical particles are higher than these for cubic ones. By fitting the simulation results, it is found that the shape effect can lead to 7% of total lattice parameter variation and 25% of total cohesive energy variation. The present results again confirmed that the lattice parameter of Pd nanoparticles with free surface contracted a little, which is consistent with the corresponding experimental results.

KEY WORDS Pd nanoparticle, molecular dynamics, lattice parameter, cohesive energy

纳米微粒的晶格畸变具有尺寸效应^[1]. 文献 [2] 利用惰性气体蒸发的方法在分子基体上制备了 1.4 到 5 nm 的 Pd 纳米微粒, 通过电子衍射方法测试了其晶格参数, 发现 Pd 纳米微粒的晶格参数随着微粒尺寸的减小而

降低. Solliard 等^[3] 利用真空蒸发法将 Au 和 Pt 先制成蒸气, 再将其凝聚在碳基体上形成 Au 和 Pt 纳米微粒, 并测定了 Au 和 Pt 的晶格参数, 实验结果表明, Au 和 Pt 纳米微粒的晶格参数比相应块体材料的晶格参数要小. Apai 等^[4] 对于 Cu 和 Ni 纳米微粒的晶格参数测定的结果也认为晶格参数会收缩. 于溪风等^[5] 在实验上测定了 Sn 和 Bi 纳米微粒的晶格参数, 同样也给出了晶格收缩的结果. 另一些研究者则认为纳米微粒的晶格会随着晶粒尺寸的减小而膨胀. Heinemann 等^[6], Giorgio 等^[7], Goyhenex 等^[8] 研究了 Pd 纳米晶微粒的晶格参

* 国家自然科学基金项目 50401010 及江苏大学高级人才基金项目 05JDG010 资助

收到初稿日期: 2006-02-24, 收到修改稿日期: 2006-05-16

作者简介: 齐卫宏, 男, 1975 年生, 博士

数,测定结果是纳米微粒 Pd 的晶格发生了膨胀. 卢柯等^[9]利用高频溅射制备了纯 Ni 纳米晶固体,并用 XRD 测定了 6—15 nm 尺寸范围的晶格参数,发现纳米 Ni 的晶格参数随晶粒尺寸的减小显著增大.

实验表明,自由表面纳米微粒的熔化温度要比相应的块体材料低^[10,11],说明自由表面纳米微粒的结构稳定性要比块体材料的差. 作为描述原子键强弱的物理参量——结合能,其数值也应该比块体材料的低. Kim 等^[12]测定了 Mo 和 W 纳米微粒的结合能,证明了纳米微粒的结合能的确比相应块体材料的结合能要低. 对于其它纳米微粒的结合能,尚未见实验数据.

另一方面,在研究纳米微粒的晶格参数和结合能时,一般都将纳米微粒看成球形. 但实际上,球形只是一种近似,实验制备的纳米微粒有球形,还有其它形状^[13],如正多面体等. 关于纳米微粒的形状对于晶格参数和结合能的影响,尚未见实验报道.

本文拟通过分子动力学的方法,模拟 Pd 纳米微粒在热力学平衡时的稳定结构,并计算微粒尺寸和形状对于晶格参数和结合能的影响,定量给出形状对于晶格参数和结合能变化量的贡献.

1 模拟方法

利用 Materials Explorer 分子动力学软件包^[14],选用软件势函数库中的 Rosato-Guillope-Legrand 势函数及相应参数^[15-17]. 模拟采用正则系综 (NVT). 为了研究 Pd 纳米微粒晶格参数的形状效应,利用软件构建了不同尺寸的球形和立方体形 Pd 纳米微粒,如表 1 所示. 立方体形纳米微粒的表面是由 {100} 晶面围成,尺寸变化范围为 108—4000 个原子;球形纳米微粒则是从理想的 Pd 晶体中截取,尺寸范围为 79—3997 个原子(为了叙述方便,108 个原子的立方体形纳米微粒记为 C-108,79

个原子的球形纳米微粒记为 S-79,依此类推). 对于纳米微粒的模拟采用自由边界条件,时间步长取为 3 fs. 模拟采用退火方法,起始温度为 500 K,在 500 K 运行 3000 步,使晶格充分弛豫. 在随后的 47000 步使体系从 500 K 降至 0 K. 每 10 步记录一次模拟参量的数值. 为了测试模拟的可靠性,本研究还利用相同的方法模拟了块体材料的结合能和晶格参数,模拟的初始构形是一个含有 500 个原子的立方体形盒子,在三维方向采用周期性边界条件.

2 模拟结果与讨论

块体 Pd 的晶格参数和结合能分别是 0.389 nm 和 3.89 eV/atom^[18]. 模拟给出的晶格参数为 0.388999 nm,结合能为 3.92718 eV/atom. 晶格参数的数据和文献中的数据完全吻合,结合能的数据比文献中的数据约高 1%. 由此可见,本文的模拟方法是合理的.

纳米微粒具有大的比表面能,这将导致纳米微粒的能量比相同体积的块体材料中的自由能要高. 本文模拟了原子数为 108—4000 的立方体形以及原子数为 79—3997 的球形 Pd 纳米微粒. 在热力学平衡态,这些微粒的结构是否是面心立方结构可从对偶分布函数 $g(r)$ 来判断. 图 1 和 2 给出了 C-108、C-256、C-4000、S-79、S-135 以及 S-3997 的对偶分布函数图,作为比较,初始构形(0 步时)也绘制在其中. 如图 1a 所示, C-108 初始结构的对偶分布函数是尖锐的峰,这和理想块体结构的峰是一样的. 经过退火模拟,前三个峰仍然比较明显,但后面的峰变得很平坦. 这表明, C-108 虽有部分 fcc 结构的特征,但已经逐渐偏离 fcc 结构. 与 C-108 不同的是,弛豫后的 C-256 的峰也非常尖锐(如图 1b),与初始结构的对偶分布函数非常类似,这说明平衡态的 C-256 的结构是 fcc 结构. 其它原子数大于 256 的立方体形 Pd 纳米微粒结构弛豫后也是 fcc 结构, C-4000 的对偶分布函数

表 1 不同尺寸 Pd 纳米微粒的晶格参数及结合能

Table 1 Simulated lattice parameters and cohesive energies of Pd nanoparticles with different sizes

Cubic nanoparticle				Spherical nanoparticle			
Number of atom	Size nm	Lattice parameter nm	Cohesive energy eV	Number of atom	Size nm	Lattice parameter nm	Cohesive energy eV
108	1.4479	0.38294	3.52403	79	1.3046	0.38387	3.57663
256	1.9305	0.38604	3.6322	135	1.5597	0.38587	3.60709
500	2.4132	0.38713	3.69273	321	2.0818	0.38742	3.68861
864	2.8958	0.38813	3.72914	531	2.4620	0.38759	3.71665
1372	3.3784	0.38885	3.75854	767	2.7831	0.38812	3.74108
2048	3.8611	0.38913	3.77857	1157	3.1918	0.3889	3.76916
2916	4.3437	0.38946	3.79417	1601	3.5568	0.38937	3.79219
4000	4.8263	0.38965	3.80766	2123	3.9076	0.38944	3.80285
—	—	—	—	3043	4.4059	0.38994	3.81626
—	—	—	—	3997	4.8251	0.39023	3.82473

1) size: denote the diameter of sphere having identical volume with the cubic nanoparticle

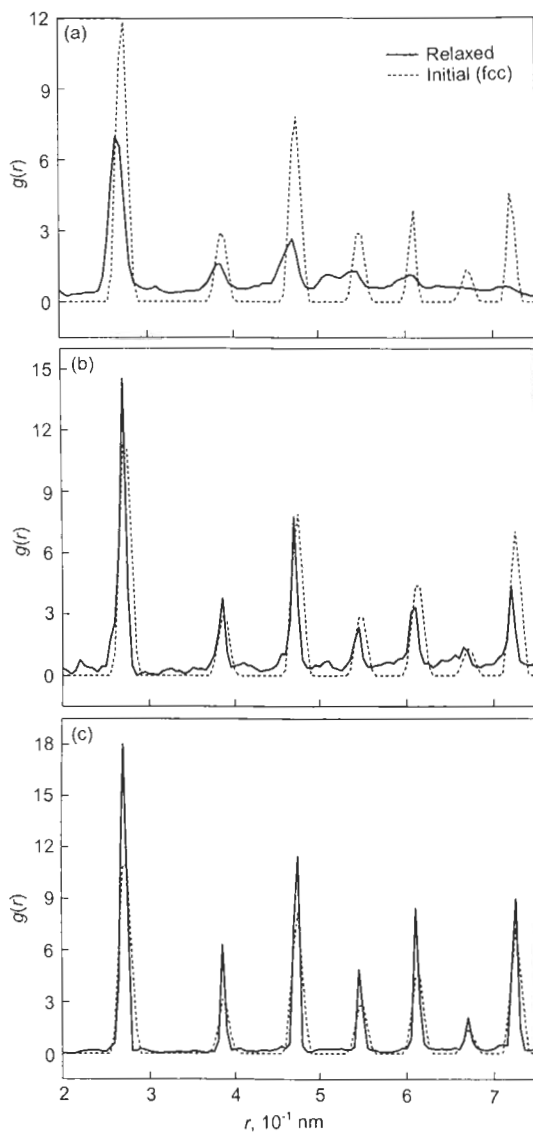


图 1 原子数为 108、256 和 4000 的立方体形纳米微粒的对偶分布函数

Fig.1 Pair correlation functions of cubic nanoparticles with atom numbers 108 (a), 256 (b) and 4000 (c)

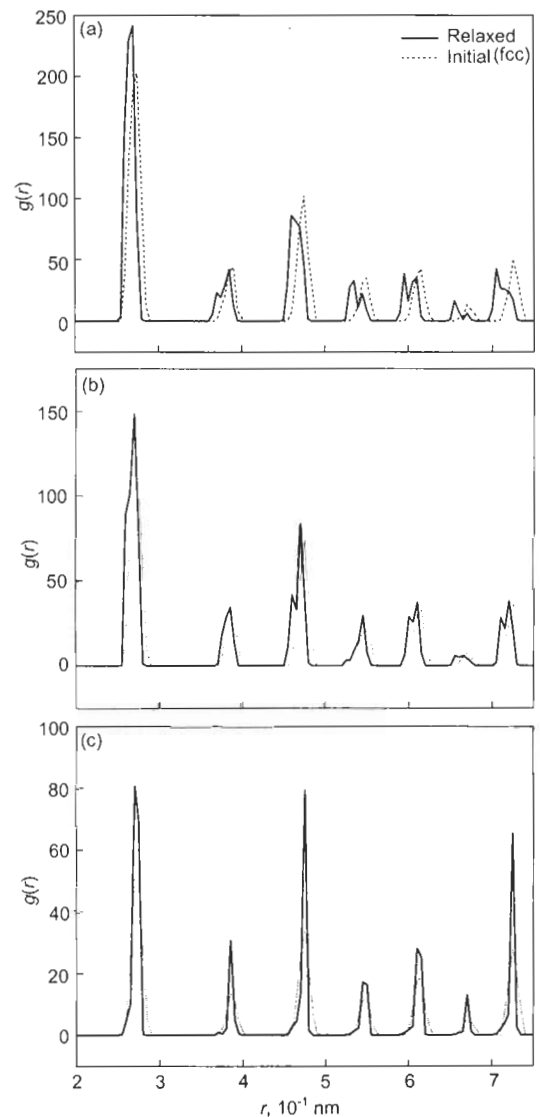


图 2 原子数为 79、135 和 3997 的球形纳米微粒的对偶分布函数

Fig.2 Pair correlation functions of spherical nanoparticles with atom numbers 79 (a), 135 (b) and 3997 (c)

就说明了这一点(图 1c). 对于球形 Pd 纳米微粒, 弛豫后的 S-79 的对偶分布函数出现了峰的分裂(图 2a), 说明 S-79 的结构已经有少许偏离 fcc 结构. S-135 的峰也有少许分裂(图 2b), 表明 S-135 的结构也有少许偏离 fcc, 但偏离量要小于 S-79. S-3997 的结构则是理想的 fcc 结构(图 2c). 以上分析说明, 当尺寸较大时(如球形的原子数大于 79, 立方体形的原子数大于 108), Pd 纳米微粒的结构是 fcc 结构. 另外, 从图 1, 2 还可以看出, 弛豫后的对偶分布函数与初始结构的相比, 峰位发生少许移位. 这就说明 Pd 纳米微粒的晶格参数与块体材料不同.

图 3 给出了立方体形和球形 Pd 纳米微粒晶格参数的模拟数据. 可以看出, 在一定的形状下, 纳米微粒晶格参数随着微粒尺寸的减小而减小, 也就是晶格发生收缩;

而在一定的尺寸下, 球形纳米微粒的晶格收缩量要比同尺寸的立方体形纳米微粒晶格收缩量要小. 如本文引言中所述, 一些实验表明 Pd 纳米微粒的晶格收缩, 而另一些实验表明, Pd 纳米微粒的晶格会膨胀. 文献 [6—8] 认为, Pd 纳米微粒晶格膨胀, 主要是由于实验过程中 Pd 纳米微粒的晶格受到污染或发生结构相变. 本文模拟的 Pd 纳米微粒的晶格参数的数值基本都在 Lamber 等 [2] 的实验值范围内, 这也说明本文模拟结果得到了实验的验证.

作为比较, 图 3 还给出了连续介质弹性模型 (continuous-elastic-mediums model, 简称 CEM 模型) [19] 得到的理论计算结果. CEM 模型的基本假设是: 从块状晶体中取出一个纳米尺度的球形晶体, 相当于增加了表面能, 使体系能量升高, 为了降低能量, 晶体收

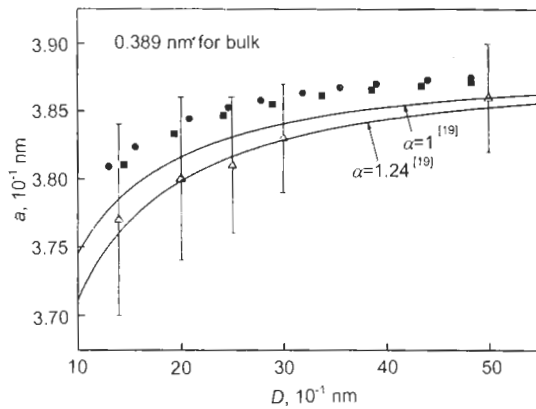


图3 球形 ($\alpha=1$) 与立方体形 ($\alpha=1.24$) Pd 纳米微粒的晶格参数与微粒尺寸的关系

Fig.3 Lattice parameters of cubic ($\alpha=1.24$) and spherical ($\alpha=1$) Pd nanoparticles as the function of particle size. The solid lines denote the results of CEM model^[19]. The symbols “●” and “■” denote the present simulation values of spherical and cubic nanoparticles, respectively. The symbols “▲” denote the experimental results given by Lamber *et al*^[2]

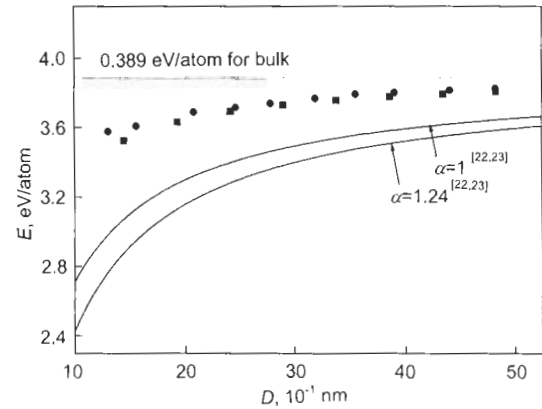


图4 球形 ($\alpha=1$) 与立方体形 ($\alpha=1.24$) Pd 纳米微粒的结合能绝对值与微粒尺寸的关系

Fig.4 Absolute values of cohesive energy of cubic ($\alpha=1.24$) and spherical ($\alpha=1$) Pd nanoparticles as the function of particle size. The solid lines denote the results of SAD model^[22,23]. The symbols “●” and “■” denote the present simulation values of spherical and cubic nanoparticles, respectively

缩,但在晶体中又贮存了一定的弹性能,阻碍晶体收缩,当增加的表面能和弹性能达到平衡时,一个稳定的纳米微粒就产生了。可以看出,CEM模型考虑了晶体的弛豫,同时假定晶体中所有原子以相同的幅度变化。CEM是基于理想晶体的模型,没有考虑晶体各向异性。在CEM模型中,晶体的形状是通过形状因子(α)来描述,形状因子定义为同体积的非球形纳米微粒的表面积与球形纳米微粒的表面积之比^[20]。对于球形纳米微粒, $\alpha=1$;对于立方体形纳米微粒, $\alpha=1.24$ 。从图3中可以看出,CEM模型的计算结果和本文的模拟结果在变化趋势上是一致的。特别要提到的是,CEM模型预测了相同尺寸立方体形纳米微粒的晶格参数变化量要大于球形的变化量,这和本文模拟完全一致。这说明了两方面的问题:(1)CEM模型以及分子动力学方法能够用来研究纳米微粒晶格参数的尺寸形状效应;(2)两种方法研究结果的一致性则再一次证明了纳米微粒的晶格参数的变化是由于表面效应引起的。目前,实验上制备具有单一形状并且尺寸分布很窄的纳米微粒有一定的困难,因此,本文的模拟及CEM模型的计算是研究纳米微粒晶格收缩的一个非常有用的工具。

图4给出了立方体形和球形Pd纳米微粒结合能(绝对值)随尺寸变化的模拟结果。与晶格参数的变化趋势类似的是,一定形状下,纳米微粒的结合能随着微粒尺寸的减小而降低。从本文的模拟结果可以看出,Pd纳米微粒的结合能随着微粒尺寸的减小而降低。结合能是一个描述材料键强弱的物理量,结合能愈高,意味着原子之间的键合愈强。纳米微粒的结合能低于相应块体材料的结合能,

说明纳米微粒的稳定性要低于相应块体材料,且纳米微粒的结构稳定性随着微粒尺寸的减小而降低。文献中关于Cr纳米微粒的研究就说明了这一点^[21],当微粒原子数大于490时,Cr的稳定结构是体心立方结构,这与相应块体材料的结构相同;但当原子数小于490时,体心立方结构则变得不稳定,最稳定结构是面心立方。这就说明,随着微粒尺寸的减小,结构稳定性下降。在本研究的范围内,如S-79,C-108等结构也逐渐偏离fcc结构,结构稳定性下降,结合能降低。模拟结果还表明,在一定的尺寸下,球形纳米微粒的结合能要高于相应正四面体形纳米微粒,也就是说,相同尺寸下,球形纳米微粒的结构更稳定一些。

作为比较,图4还给出了表面积差异(SAD)模型(surface-area-difference model)^[22,23]对于Pd纳米微粒结合能的计算结果。SAD模型的核心是:结合能是将材料分成孤立原子所需要的能量,如果将孤立原子也看作一个具有表面的球形实体,那么所有孤立原子的表面积和将大于原材料的表面积,也就是说结合能的直接结果相当于产生了新的表面,从这个意义上讲,结合能就应该等于所有孤立原子的表面能和材料表面能之差。可以看出,SAD模型没有考虑晶格弛豫。本文分子动力学模拟是表面充分弛豫后的结合能,而结构弛豫可以使自由能降低,结构更稳定,给出的结合能也就更大。因此,结构弛豫后的分子动力学模拟的结合能比未弛豫的SAD模型给出的结合能要大,这与图4所示一致。SAD模型还能够预测纳米微粒晶格参数的形状效应,预测结果与模拟结果的变化趋势一致,即相同尺寸下,球形纳米微粒的结合能要高于正四面体形纳米微粒的结合能。

文献中关于纳米微粒晶格参数和结合能形状效应的研究报道很少,且尚未发现关于纳米微粒晶格参数和结合能形状效应定量描述.这里试着利用分子动力学模拟结果定量给出形状对于晶格参数和结合能的影响.以微粒尺寸的倒数为变量,将晶格参数和结合能重新绘制在图 5 和 6 中,并做线形拟合,拟合结果如表 2 所示.根据表 2 提供的参数,就可以定量计算球形和立方体形纳米微粒的形状

效应.如对于 1 nm 的球形和立方体形 Pd 微粒,其晶格参数分别为 0.3782 和 0.3772 nm,相对于块体值(0.3890 nm)的变化量分别为 -0.0108 和 -0.0118 nm;对于 5 nm 的球形和立方体形 Pd 微粒,其晶格参数分别为 0.3877 和 0.3873 nm,相对于块体值的变化量分别为 -0.0013 和 -0.0017 nm.同样结合能的计算也有类似的结果,1 nm 的球形和立方体形 Pd 微粒,其结合能分别为 3.4519 和 3.3480 eV,相对于块体值(3.9272 eV)的变化量分别为 -0.4753 和 -0.5792 eV;对于 5 nm 的球形和立方体形 Pd 微粒,其结合能分别为 3.8233 和 3.8136 eV,相对于块体值的变化量分别为 -0.1039 和 -0.1136 eV.从这些定量计算结果也可以看出,晶格参数(或结合能)的变化量绝对值随着微粒尺寸的减小而增大,同尺寸的球形纳米微粒的晶格参数(或结合能)变化量的绝对值要小于立方体形纳米微粒相应量.利用表 2 的数据还可以计算出纳米微粒晶格参数(或结合能)变化量中形状因素的贡献量.将球形 Pd 微粒的晶格参数变化量可以近似写为 $\Delta a_{\text{sph}} = (a_{\text{sph}} - 0.390007) = -0.0118232 \times (1/D)$,立方体形 Pd 微粒的晶格参数变化量也可以近似的写为 $a_{\text{cub}} = (a_{\text{cub}} - 0.389815) = -0.0126223 \times (1/D)$,这里的 a_{sph} 和 a_{cub} 分别代表球形和立方体形纳米微粒的晶格参数, D 指微粒尺寸(单位是 nm).在相同尺寸下,以上两式中的 D 取相同的值,形状效应对于晶格参数变化量的贡献为 $|(\Delta a_{\text{cub}} - \Delta a_{\text{sph}})/\Delta a_{\text{sph}}| = 7\%$.也就是说,若不考虑 Pd 纳米微粒的形状效应,计算的晶格参数误差将达到 7%.类似的,将球形 Pd 微粒的结合能的变化量可以近似写为 $\Delta E_{\text{sph}} = E_{\text{sph}} - 3.91665 = -0.464757 \times (1/D)$,立方体形 Pd 微粒的结合能变化量也可以近似的写为 $\Delta E_{\text{cub}} = E_{\text{cub}} - 3.93005 = -0.582058 \times (1/D)$,这里的 E_{sph} 和 E_{cub} 分别代表球形和立方体形纳米微粒的结合能, D 指微粒尺寸(单位是 nm).在相同尺寸下,以上两式中的 D 取相同的值,形状效应对于结合能变化量的贡献为 $|(\Delta E_{\text{cub}} - \Delta E_{\text{sph}})/\Delta E_{\text{sph}}| = 25\%$.也就是说,若不考虑 Pd 纳米微粒的形状效应,计算的结合能的误差将达到 25%.由此可见,纳米微粒的形状效应对于晶格参数和结合能有着重要的影响.由于结合能和晶格参数是非常重要的物理参数,利用分子动力学的方法定量研究形状效应是非常有用的.显然,纳米微粒的尺寸和形状对

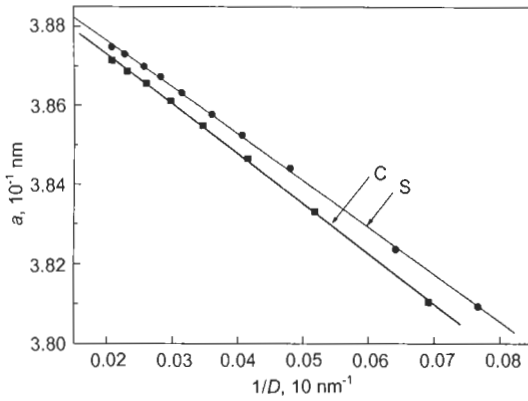


图 5 Pd 纳米微粒晶格参数模拟值的线形拟合

Fig.5 Fitted lines of the simulated lattice parameter of Pd nanoparticles. The lines S and C denote the curves of spherical and cubic nanoparticles, and the symbols “●” and “■” denote the present simulation values of spherical and cubic nanoparticles, respectively

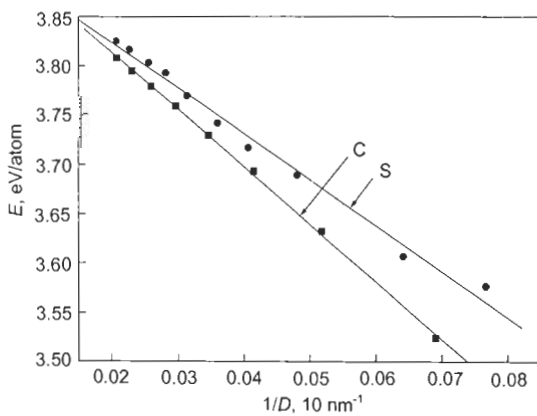


图 6 Pd 纳米微粒结合能模拟值的线形拟合

Fig.6 Fitted lines of the simulated cohesive energy of Pd nanoparticles

表 2 Pd 纳米微粒晶格参数和结合能的线性拟合数据

Table 2 Fitted constants for the linear relations of lattice parameter (Fig.5) and cohesive energy (Fig.6) to size D of Pd nanoparticles

Constant	Lattice parameter (a)		Cohesive energy (E)	
	$a(1/D) = A + B(1/D)$		$E(1/D) = A + B(1/D)$	
	Spherical	Cubic	Spherical	Cubic
A	0.390007 nm	0.389815 nm	3.91665 eV	3.93005 eV
B	-0.0118232 nm ²	-0.0126223 nm ²	-0.464757 eV·nm	-0.582058 eV·nm

于晶格参数和结合能都有影响,但尺寸是主要影响因素,形状是次要影响因素.

另外,本研究主要模拟了自由表面纳米微粒的晶格参数和结合能.模拟结果表明,晶格参数和结合能都随着微粒尺寸的减小而降低.从以上的研究来看,晶格参数和结合能的降低主要是由于纳米微粒的表面引起.如果改变纳米微粒的表面原子成键情况,晶格参数和结合能对于尺寸的依赖关系则要发生变化.SAD模型已经预测了非自由表面(如镶嵌在高熔点基体中并与基体形成共格界面)纳米微粒结合能随微粒尺寸的减小而升高的情况^[19].关于非自由表面纳米微粒的晶格参数和结合能的分子动力学模拟,有待进一步的研究.

3 结论

利用分子动力学的方法可有效地研究球形和立方体形纳米微粒的晶格参数和结合能.对Pd纳米微粒的研究表明,在一定的形状下,纳米微粒的晶格参数和结合能随着微粒尺寸的减小而降低;在一定尺寸时,球形纳米微粒的晶格参数和结合能要高于立方体形的纳米微粒的相应量.通过线形拟合分子动力学模拟的数据,定量给出了形状效应对于纳米微粒晶格参数变化的贡献量约为总贡献量的7%,而形状效应对于结合能变化量的贡献为总变化量的25%.

参考文献

- [1] Edelstein A S, Cammarata R C. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1998: 3
- [2] Lamber R, Wetjen S, Jaeger N I. *Phys Rev*, 1995; 51B: 10968

- [3] Solliard C, Flueli M. *Surf Sci*, 1985; 156: 487
- [4] Apai G, Hamilton J F, Stohr J. *Phys Rev Lett*, 1979; 43: 165
- [5] Yu X F, Hu H S, Liu X, Hu Z Q. *J Northeast Univ (Nat Sci)*, 1998; 19: 384
(于溪风, 胡火生, 刘祥, 胡壮麒. 东北大学学报, 1998; 19: 384)
- [6] Heinemann K, Poppa H. *Surf Sci*, 1985; 156: 265
- [7] Giorgio S, Henry C R, Chapon C, Penisson J M. *J Cryst Growth*, 1990; 100: 254
- [8] Goyhenex C, Henry C R, Urban J. *Philos Mag*, 1994; 69A: 1073
- [9] Lu K, Liu X D, Zhang H Y, Hu Z Q. *Acta Metall Sin*, 1995; 31: 74
(卢柯, 刘学东, 张皓月, 胡壮麒. 金属学报, 1995; 31: 74)
- [10] Takagi M. *J Phys Soc Jpn*, 1954; 9: 359
- [11] Ohashi T, Kuroda K, Saka H. *Philos Mag*, 1992; 65B: 1041
- [12] Kim H K, Huh S H, Park J W, Jeong J W, Lee G H. *Chem Phys Lett*, 2002; 354: 165
- [13] Link S, Burd C, Nikoobakiit B, Elsayed M A. *J Phys Chem*, 2000; 104B: 612
- [14] Materials Explorer, Fujitsu <http://www.cachesoftware.com/materialsexplorer/index.shtml>, 2001
- [15] Rosato V, Guillope M, Legrand B. *Philos Mag*, 1989; 59A: 321
- [16] Willaime F, Massobrio C. *Phys Rev*, 1991; 43B: 11653
- [17] Cleri F, Rosato V. *Phys Rev*, 1993; 48B: 22
- [18] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. 7th ed, New York: John Wiley & Sons, 1996: 57
- [19] Qi W H, Wang M P. *J Nanopart Res*, 2005; 7: 51
- [20] Qi W H, Wang M P, Liu Q H. *J Mater Sci*, 2005; 40: 2737
- [21] Huh S H, Kim H K, Park J W, Lee G H. *Phys Rev*, 2000; 62B: 2937
- [22] Qi W H, Wang M P. *J Mater Sci Lett*, 2002; 21: 1743
- [23] Qi W H, Wang M P, Zhou M, Hu W Y. *Appl Phys*, 2005; 38D: 1429