

02

Механизмы образования массивной сверхпроводящей фазы MgB_2 при высоких температурах

© Е.И. Кузнецова, Ю.Н. Акшенцев, В.О. Есин, С.В. Сударева, Ю.В. Блинова,
М.В. Дегтярев, В.И. Новожинов, Е.П. Романов

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: sudareva@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 1 декабря 2014 г.)

Исследована структура образцов MgB_2 , синтезированных из чешуек магния и порошка бора при температурах 900–1000°С. Обнаружены „дендритоподобная“ и слоистая структуры, которые являются результатом растворения твердого бора в жидком магнии с последующей кристаллизацией. Полученные структуры анализируются в рамках теоретических представлений о процессах кристаллизации из расплава.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Кристалл“ № 01201463333 при поддержке проекта УрО РАН 15-17-2-16.

1. Введение

В работе [1] нами было показано, что в результате отжига при 1000°С, в течение 2 h в атмосфере аргона (10 atm) пресованных таблеток из чешуек магния (размером $\sim 50\text{--}200\ \mu\text{m}$) и порошка бора ($\sim 1\text{--}10\ \mu\text{m}$) состава $Mg:B = 1:2$ фактически образуются две фракции фазы MgB_2 , микроструктура которых резко различается. Одна образует очень плотные области, состоящие из близко расположенных кристалликов фазы MgB_2 , области второго типа рыхлые (кристаллики MgB_2 плохо связаны между собой). Размеры указанных областей 100–500 μm . Чередуюсь, они заполняют все пространство образца. Микроанализ показал, что эти области различаются и по химическому составу: в плотной фракции содержится оптимальное количество магния и бора и мало кислорода, а в рыхлой фракции магния и бора меньше и в 4 раза больше содержание кислорода. По данным рентгенографического исследования синтезированного образца дифракционные линии MgB_2 в пределах углов $2\theta = 20\text{--}90^\circ$ узкие, одиночные, а в районе углов $2\theta = 150\text{--}155^\circ$ немного расширены, что может свидетельствовать о существовании фаз MgB_2 с разными, но мало различающимися параметрами решетки. Температура сверхпроводящего перехода рассматриваемого образца, определенная по температурной зависимости действительной части магнитной восприимчивости, равна 37 K, $\Delta T = 2$ K, т.е. фазы MgB_2 , соответствующие двум обнаруженным фракциям, могут различаться по T_c на ~ 2 K. На слабое изменение параметров решетки и T_c соединения MgB_2 при значительном отклонении от стехиометрии указывается в обзоре [2].

Наши результаты исследования структуры синтезированных при 1000°С массивных образцов MgB_2 находятся в соответствии с литературными данными. Согласно [2–5], нестехиометрия по магнию всегда присутствует в синтезированных образцах MgB_2 . В решетке этого соединения может содержаться до 5–10% катионных

вакансий [2,4]. Это означает, что в одном образце всегда присутствуют фазы MgB_2 с разным соотношением $Mg:B$, хотя рентгенография в пределах углов $2\theta = 20\text{--}90^\circ$ и обычная нейтронография не выявляют такой многофазности [5]. В работе [5] исследование структуры образца $Mg:B = 1:2$ выполнено с помощью высокоразрешающей порошковой нейтронографии; и, по мнению авторов, получено четкое доказательство существования фазовой неомогенности в одном образце. Авторы [5] моделировали экспериментальную линию (002) с помощью двух фаз $Mg_{1+\delta}B_2$, $\delta \geq 0$. Однако лучшее совпадение с экспериментом получалось, если моделирование проводилось с помощью трех фаз $Mg_{1+\delta}B_2$ с параметрами $a = 3.08113\text{--}3.08611\ \text{\AA}$ и $c = 3.51263\text{--}3.52871\ \text{\AA}$. Характерно, что сверхпроводящий переход этого образца также был узким.

Полученные нами экспериментальные данные позволили высказать предположение, что одним из основных механизмов образования фазы MgB_2 при 1000°С является жидкостный механизм [1], а именно: твердый бор растворяется в больших „резервуарах“ жидкого магния, и после достижения состава, близкого к стехиометрии, начинается образование кристаллов MgB_2 (см. также диаграмму состояния в [2,6]). Можно предположить, что плотные области — результат первичной кристаллизации. Характерно, что размеры этих областей близки к размерам чешуек магния. Рыхлые области содержат продукты вторичной кристаллизации. Следствием этого является возникновение „дендритоподобной“ структуры с соответствующим перераспределением магния, бора и примесного кислорода.

Нам неизвестны работы, в которых механизм образования фазы MgB_2 рассматривался бы в предложенном нами виде. В [7] методом высокоразрешающего дифференциального термического анализа (ДТА) обнаружено, что существуют две стадии образования фазы MgB_2 . Первая реализуется при температуре ниже температуры плавления магния (649°С): атомы твердого магния диф-

фундируют в твердый бор вследствие более высокого коэффициента диффузии. Вторая стадия наблюдается выше температуры плавления магния: реакция взаимодействия между магнием и бором ускоряется за счет увеличения коэффициента диффузии жидкого магния в бор. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микроанализа подтверждено, что при низких температурах синтеза (ниже 649°C) действительно атомы твердого магния диффундируют в бор через образовавшийся слой MgB_2 [8]. Авторы этой работы также предполагают, что при высоких температурах синтеза активность жидкого магния увеличивается, он легко преодолевает барьер из MgB_2 и вступает во взаимодействие с твердым бором. Однако экспериментальные доказательства того, что именно магний идет в бор при высоких температурах синтеза, в литературе отсутствуют. Заметим, что в работе [9] с помощью метода ДТА первая стадия не была обнаружена. По мнению авторов работ [7,10], частицы MgB_2 , образующиеся на первой стадии, в основном растворяются на второй и затем образуются вновь (механизм Оствальда). Одновременно происходит взаимодействие остаточного твердого бора с остаточным жидким магнием.

В настоящей работе приводятся дополнительные данные в пользу предлагаемого нами жидкостного механизма формирования фазы MgB_2 : результаты наших наблюдений слоистой структуры в массивных образцах MgB_2 , синтезированных при 1000°C . На основе существующих теоретических представлений о процессах кристаллизации из расплава анализируется полученная нами структура синтезированных массивных образцов MgB_2 .

2. Методика эксперимента

Исследованы два типа образцов MgB_2 .

Образец № 1 приготовлен из магния в виде чешуек размером $\sim 50\text{--}200\ \mu\text{m}$ (рис. 1, *a*) чистотой 99.98% и порошка металлического бора ($1\text{--}10\ \mu\text{m}$, рис. 1, *b*), полученного плавкой аморфного бора чистотой 96.93%. Предполагалось, что использование исходных материалов разной дисперсности обеспечит лучшее уплотнение образца при прессовании. Смесь $\text{Mg}:\text{B} = 1:2$ прессовалась в таблетки под давлением, синтез MgB_2 проводили при 1000°C в течение 2 h в атмосфере аргона при давлении 1 МПа. Скорость нагрева образца составляла 12 K/min.

В случае образца № 2 смесь Mg (чешуйки): B (металлический порошок) = 1:2 прессовалась под давлением 1 ГПа. Синтез осуществлялся при температуре 900°C , в течение 1 h в атмосфере аргона при давлении 0.2 МПа. Скорость нагрева образца 5 K/min.

Структура синтезированных образцов исследовалась рентгенографически в излучении $\text{CuK}\alpha$ на автоматическом дифрактометре Stadi-P с чувствительностью 1–3 vol.% и методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Quanta-200 с приставкой EDAX для

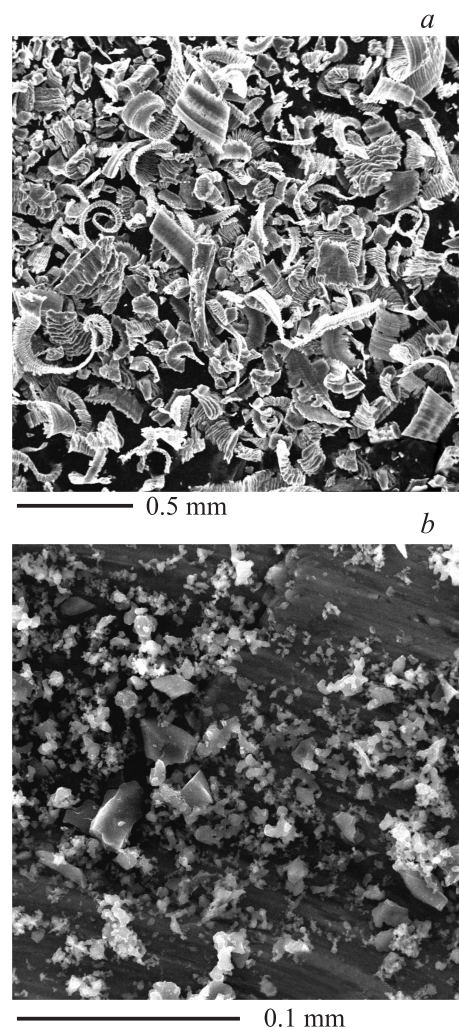


Рис. 1. СЭМ исходных материалов. *a* — чешуйки магния, *b* — порошок бора.

микроанализа. Температура сверхпроводящего перехода определялась по кривой температурной зависимости намагниченности, критическая плотность тока — по кривой намагниченности (по формуле Бина). Намагниченность измерялась с помощью вибрационного магнитометра VSM-7407. Исследования выполнены на оборудовании ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ в ИФМ УрО РАН.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. „Дендритоподобная“ и слоистая структуры образцов MgB_2 (эксперимент). Согласно рентгенографическим данным, образец № 1 в основном состоит из фазы MgB_2 , имеется немного остаточного магния и совсем нет MgO , как и других примесных фаз. На рис. 2 приведено изображение структуры этого образца, полученное в металлографическом микроскопе при небольшом увеличении. Видна полосчатая структура: полосы неровные, волнистые с

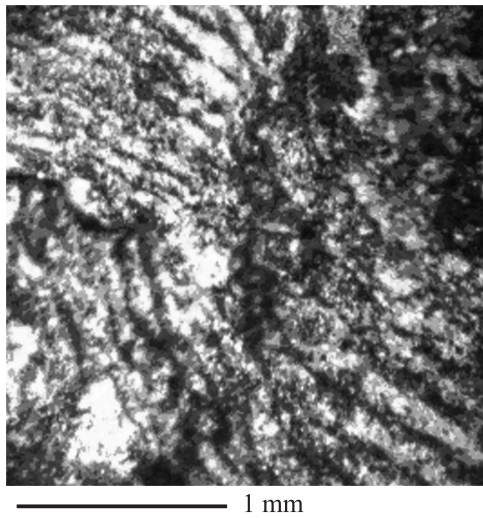


Рис. 2. Металлография образца № 1 (соединение MgB_2), полосчатая структура.

изгибами. Возникает вопрос: что представляют собой эти полосы? При наблюдении структуры этого образца в сканирующем электронном микроскопе в режиме обратноотраженных электронов (BSE) выделяются два типа областей (рис. 3, *a*): гладкие и плотные (выделены кружками) и области, расположенные во впадинах (выделены квадратом). Из изображения, полученного во вторичных электронах (SEI) при большем увеличении (рис. 3, *b*), видно, что гладкие плотные области фазы MgB_2 (темные области) состоят из отдельных кристалликов, которые хорошо связаны между собой, иногда это монолиты (рис. 3, *b*). Впадины на рис. 3, *a* соответствуют на рис. 3, *b* светлым рыхлым областям из отдельных кристалликов MgB_2 , которые выкрашиваются при приготовлении шлифа.

Измерения микротвердости этих двух областей (фракций) показали, что микротвердость плотных областей, в основном, близка к теоретической — 20 GPa, хотя в некоторых местах, по-видимому вследствие нарушений сплошности, она составляет 7 GPa. Микротвердость рыхлых областей не определяется: отпечаток индентора не фиксируется. Как отмечалось во Введении, такая „дендритоподобная“ структура из двух фракций (фаз) является результатом действия жидкостного механизма [1]. Полагаем, что такая яркая демонстрация этого механизма и появление двух четко выраженных фракций фазы MgB_2 стали возможными благодаря использованию крупных чешуек магния ($50\text{--}200\ \mu\text{m}$), которые при высокой температуре образуют большие „резервуары“ жидкой фазы. Критическая плотность тока для образца № 1 составляет $5 \cdot 10^4\ \text{A}/\text{cm}^2$ ($T = 30\ \text{K}$). Такая плотность тока обеспечивается в основном плотными областями MgB_2 , которые формируют в образце объемную сетку. Это представление находится в согласии с данными работы [11], где магнитооптическим методом установлено

существование в „однофазном“ поликристаллическом образце MgB_2 токовой сетки, пронизывающей весь образец. Увеличение давления предварительного прессования до 1 GPa с последующим отжигом при 900°C в течение 1 h (образец № 2) позволило заметно повысить

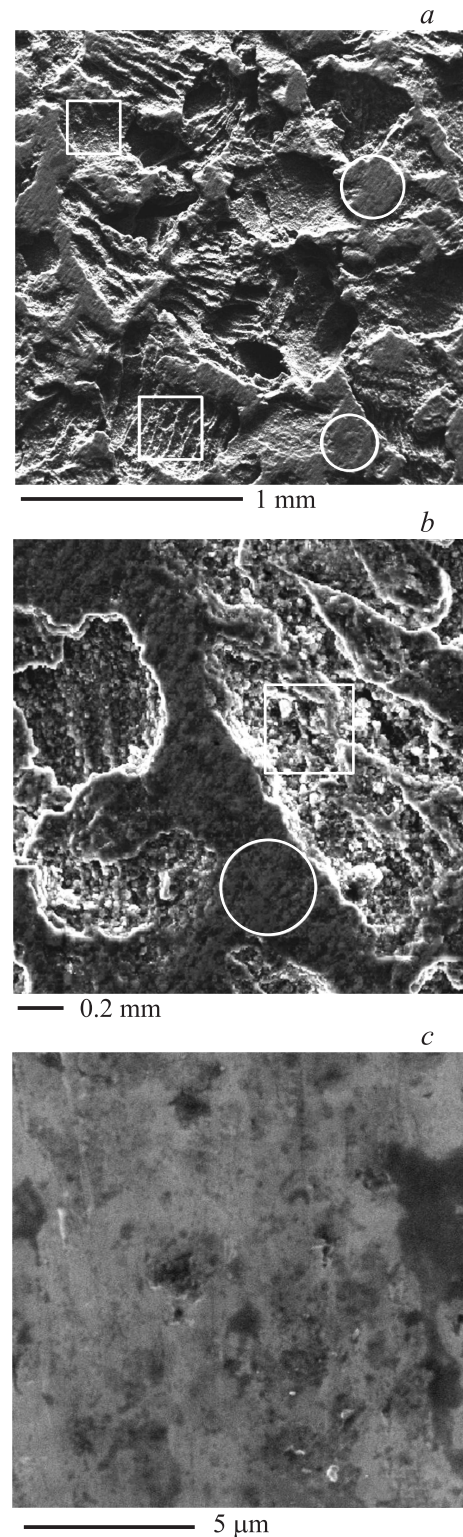


Рис. 3. СЭМ образца № 1, плотные и рыхлые области. *a* — BSE, *b* — SEI, *c* — монолитная область MgB_2 .

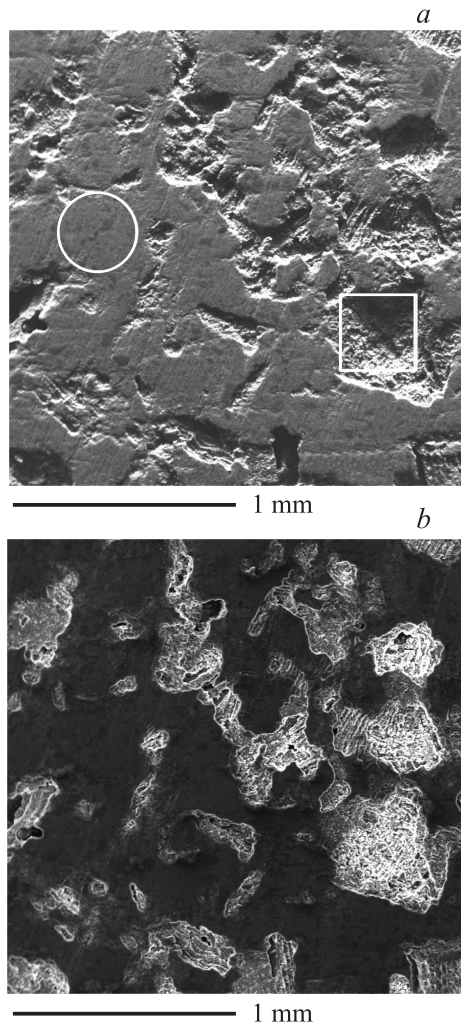


Рис. 4. СЭМ образца № 2, плотные и рыхлые области. *a* — BSE, *b* — SEI.

долю плотной фракции (ср. рис. 3, *a* и 4, *a, b*), вероятно вследствие сближения областей магния и образования при расплавлении единой связанной сетки жидкой фазы.

В рыхлых областях выявляется слоистая (полосчатая) структура фазы MgB_2 (рис. 3, *a*, 5, *a-c*). Проанализируем ее. При сравнении рис. 5, *a, b* хорошо видно, что структура представляет собой попеременное чередование гребней и впадин, причем гребни — более прочные образования, а впадины — результат выкрашивания фазы. Резкое изменение цвета на вершинах гребней позволяет предположить присутствие других фаз, например MgO . С помощью микроанализа было исследовано распределение основных компонентов (Mg , B) и примесей в направлении, перпендикулярном гребням (рис. 5, *c*). Крестиками обозначены места точечного анализа. В результате проведенного исследования установлено, что иногда содержание магния и бора близко к стехиометрии как во впадинах, так и на гребнях. В других случаях имеет место повышение содержания магния, а иногда, напротив, его уменьшение на гребнях. Что касается

кислорода, то его традиционно было больше на гребнях, этим, по-видимому, и обусловлен их белый контраст.

Слоистая структура образуется также и в плотных областях образца MgB_2 (рис. 6). Обычно она наблюдается со стороны боковой поверхности плотных областей, что, возможно, обусловлено направлением давления прессования. Рис. 6 наглядно демонстрирует очень хорошую

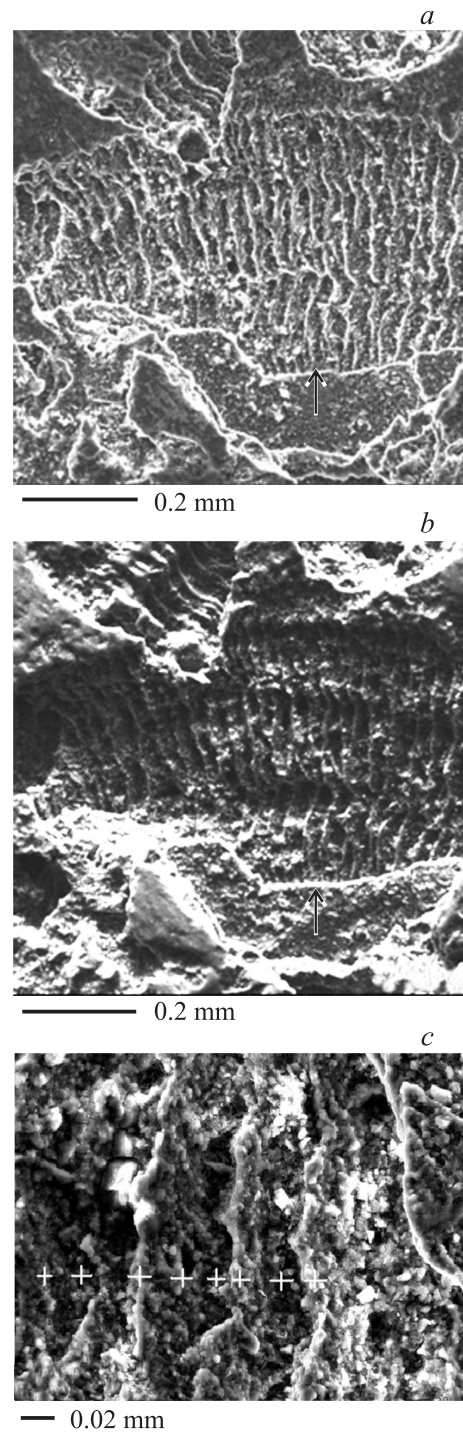


Рис. 5. СЭМ, полосчатая структура рыхлой области в образце № 1: *a* — BSE, *b* — SEI, *c* — крестиками указаны места точечного микроанализа в рыхлой области.

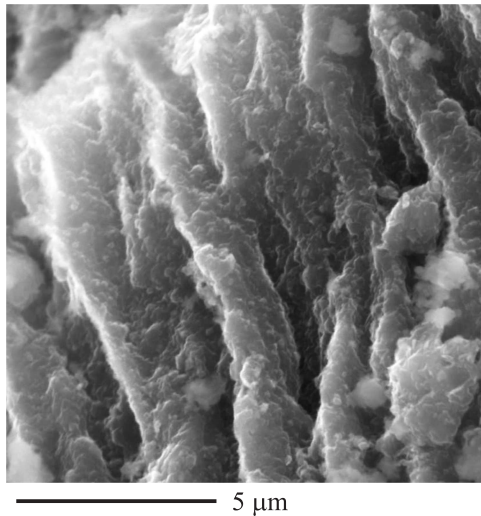


Рис. 6. СЭМ, слоистая структура плотной области в образце MgB_2 .

связь между кристаллитами. Такая структура должна обеспечивать высокую критическую плотность тока, и разработка технологии, приводящей к увеличению объемной доли фазы MgB_2 с такой плотной структурой и высокой микротвердостью ~ 20 GPa, представляет несомненный интерес. Например, как уже отмечалось, увеличение усилия предварительного прессования до 1 GPa приводит к возрастанию доли плотной фракции (рис. 4).

3.2. Анализ наблюдаемых структур с позиций существующих представлений о кристаллизации из расплава. Образование интерметаллида MgB_2 во время высокотемпературного отжига (1000°C) таблеток, спрессованных из чешуек магния (размер $\sim 50\text{--}200\ \mu\text{m}$) и порошка бора ($\sim 1\text{--}10\ \mu\text{m}$), можно рассматривать как результат взаимной реакционной диффузии компонентов. Как следует из наших рентгенографических данных, в образцах компактированной смеси $Mg:B=1:2$, изготовленных по используемой в настоящей работе технологии, после отжига при 600°C , в течение 2 h, продукты синтеза отсутствуют (в отличие от данных [7]). Синтез интерметаллида MgB_2 происходит лишь при температурах выше температуры плавления магния (649°C) в полном соответствии с работой [9] и осуществляется в основном путем непосредственного взаимодействия твердых частиц бора с расплавом магния. При этом образование интерметаллида MgB_2 происходит на фронте диффузии, возникающем при растворении бора в жидком магнии. Фронт кристаллизации интерметаллида локализован на межфазной границе кристаллов соединения MgB_2 и расплава-раствора бора в жидком магнии. Такой подход к анализу процесса синтеза интерметаллического соединения MgB_2 возможен только при отсутствии в расплаве конвекции при растворении бора в жидком магнии [12]. Полагаем, что в нашем случае развитие

термогравитационной и концентрационной конвекции должно быть незначительным из-за малости размера замкнутых объемов расплава магния (чешуйки Mg размером $\sim 50\text{--}200\ \mu\text{m}$, рис. 1, a).

Возможны следующие механизмы растворения компонентов и кристаллизации соединения MgB_2 на межфазной границе твердой и жидкой фаз.

а) Растворение в жидком магнии твердого порошка бора, локализованного на границе больших областей расплава, образованных чешуйками Mg.

б) Растворение в жидком магнии твердого порошка бора при заполнении расплавом магния свободного пространства между частичками бора, существующего в компактированной смеси.

с) Ускоренная диффузия атомов магния в твердый бор за счет увеличения коэффициента диффузии в результате расплавления. Последний механизм предлагается в работах [7,8].

При этом кинетика растворения компонентов и образования соединения MgB_2 может заметно различаться в указанных случаях. В результате плавления чешуек магния (размером $\sim 50\text{--}200\ \mu\text{m}$, рис. 1, a) в образце возникают относительно крупные области расплава, окруженные конгломератом мелких частичек порошка бора (дисперсностью $\sim 1\text{--}10\ \mu\text{m}$, рис. 1, b). В этих условиях скорость процесса растворения бора и кристаллизации интерметаллида MgB_2 при движении межфазной границы B в расплав Mg (механизм а) должна очень сильно отличаться от скорости процесса в случае заполнения расплавом магния свободного пространства между частичками бора (механизм б). Это различие обусловлено сильным увеличением общей протяженности межфазных границ при жидкофазной „пропитке“ порошковой прессовки бора и соответственно увеличением общей скорости процесса растворения бора в расплаве магния и кристаллизации соединения MgB_2 . Полагаем, что с помощью именно этого механизма формируется большая часть рыхлой составляющей образцов MgB_2 с плохими связями между зернами и наличием на их границах различных примесей. Сильное проявление механизма б возможно только в случае сравнительно небольшой плотности порошка бора и спрессованной таблетки в целом. При значительном увеличении плотности порошка бора (за счет увеличения усилия прессования) его „пропитка“ жидким магнием должна резко уменьшиться. При этом сохраняется и даже увеличивается активность механизма а (за счет сближения областей расплава магния), а также механизм с. В качестве доказательства можно рассматривать заметное возрастание доли плотных областей при увеличении усилия прессования до 1 GPa (рис. 4).

За счет увеличения скорости диффузии компонентов при растворении бора в расплаве магния градиенты их концентраций существенно уменьшаются. Это способствует увеличению протяженности области концентраций, в которой возможно независимое образование боль-

шого количества центров кристаллизации интерметаллида MgB_2 , что сопровождается, как правило, уменьшением размеров кристаллитов. Тем не менее образование плотных монолитов также возможно (рис. 3, с). При жидкофазной „пропитке“ расплавом магния участков локализации порошка бора (механизм б) также имеются условия для образования большого числа мелких зерен интерметаллида, так как при этом реализуется возможность одновременного зарождения и роста кристаллов соединения MgB_2 по всей поверхности контакта расплава магния с дисперсным порошком бора. Этим можно объяснить мелкокристаллическую структуру как плотных, так и рыхлых областей синтезированных образцов MgB_2 .

Наблюдаемая нами структура MgB_2 является типичным представителем диссипативных структур, возникающих в процессе растворения и кристаллизации в диффузионном режиме [13,14]. При классическом дендритном росте морфология образующейся диссипативной структуры (иглы) во многом определяется анизотропией кинетического коэффициента для межфазных границ различной кристаллографической ориентации. В нашем случае фронт кристаллизации MgB_2 из расплава представлен конгломератом очень мелких разориентированных кристаллитов, т.е. в системе фактически отсутствуют выделенные направления преимущественного развития твердой фазы. В отсутствие анизотропии кинетического коэффициента на фронте кристаллизации диссипативные структуры (дендриты) будут приобретать произвольную форму, как это видно из рис. 3 и 4.

Обнаруженная нами слоистая структура как рыхлых, так и плотных областей MgB_2 является одним из основных признаков того, что образование фазы MgB_2 происходило путем кристаллизации из расплава. В то же время авторами [15] высказывается предположение, что образование слоистой структуры в образце MgB_2 , допированном Cu и Y_2O_3 , может быть результатом выделения фаз на основе добавок при миграции границ зерен фазы MgB_2 , образующейся при диффузии жидкого магния в твердый бор. Детальный анализ рис. 5 показывает, что размеры ростовой (слоистой) структуры увеличиваются в направлении, указанном стрелкой. Это связано с тем, что по мере продвижения фронта кристаллизации в расплав происходит уменьшение скорости растворения бора из-за понижения градиента концентрации, а также изменение концентрации примесей и температурного градиента на межфазной границе с расплавом. В результате ростовая (слоистая) структура увеличивается в размере. При этом во время всего процесса кристаллизации некристаллизуемые [16] примеси (Mg , B , O и др.) оседают на границах слоев (рис. 5, с).

Образование пластинчатой или ступенчатой структуры при кристаллизации из расплава, раствора или пара, но в очень малом масштабе по сравнению с характерным для слоистой структуры в нашем исследовании описывается моделью Чернова [16]. Пластинчатая структура,

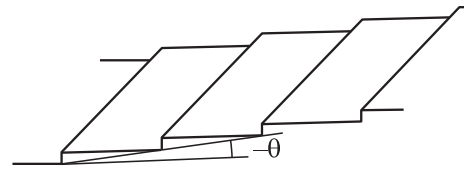


Рис. 7. Схематическое изображение пластинчатой или ступенчатой структуры по данным [16].

по Чернову, состоит из тонких террас и торцов (или ступеней) оборванных плоских атомных сеток. Края незавершенных сеток образуют ступени (рис. 7). Такая структура наблюдалась во многих закристаллизованных материалах, внешне она похожа на ту, что изображена на рис. 3, а, 5, 6. По данным [16], плоскость террасы должна обладать минимальной поверхностной энергией. Это реализуется, если в ней будет находиться наибольшее число сильных связей, т.е. она должна быть близка к плотноупакованной плоскости (0001) MgB_2 . В рамках представлений, изложенных в [16], рассмотрим взаимодействие примесей со слоистой структурой. Согласно [16], присоединение нового основного материала (MgB_2) к поверхности пластины может происходить двумя способами: либо путем перемещения атомных слоев по нормали (нормальный рост), либо путем последовательного отложения слоев, т.е. тангенциального перемещения ступенек (тангенциальный рост). При этом примеси (роль примесей могут выполнять и основные компоненты соединения MgB_2) оказывают сильное воздействие на процессы кристаллизации из расплава. Они снижают скорость роста ступенек. Если плохо входящая в основной кристалл (MgB_2) частица или примесь адсорбируется на торце пластины, то торец лишается в дальнейшем возможности присоединять новые части, формирующие кристалл MgB_2 , и рост пластины останавливается. Мы полагаем, что гребни с белыми частицами на вершине — это торцы пластин MgB_2 , которые прекратили рост из-за большого количества примесных фаз.

Рассматривается [16] и такой вариант. Торец (ступенька) пластины с примесной частицей не участвует в процессе роста только до тех пор, пока примесь термически или химически не десорбируется или не будет вытеснена новой строительной единицей кристалла MgB_2 . В результате примеси начинают располагаться в виде прослоек параллельно пластинчатой структуре MgB_2 . При заметном пересыщении на поверхности каждого слоя MgB_2 возникает равновесная концентрация примесей, которая затем замуровывается в фазу MgB_2 при движении каждой последующей ступени. В результате в объеме образца MgB_2 формируется пластинчатая структура с примесями по границам пластин. Последний вариант также может быть использован для объяснения наблюдаемой слоистой структуры и распределения примесей.

4. Заключение

Представлено дополнительное доказательство (образование слоистой структуры) в пользу существования жидкостного механизма образования фазы MgB_2 при высоких температурах синтеза (выше температуры плавления магния 649°C), хотя диффузия атомов жидкого магния в твердый бор не отвергается. Наше предположение состоит в том, что основной реакцией взаимодействия между магнием и бором при высоких температурах является следующая: твердый бор и частицы MgB_2 , возникшие на первой стадии формирования MgB_2 , растворяются в областях расплава чешуек магния. После достижения состава MgB_2 на фронте жидкой и твердой фаз начинается образование кристаллов фазы MgB_2 . Плотные области с хорошо связанными кристаллитами, низким содержанием кислорода и микротвердостью $\sim 20\text{ GPa}$ — это результат первичной кристаллизации; рыхлые области с плохо связанными кристаллитами и высоким содержанием кислорода содержат продукты вторичной кристаллизации. В результате формируется „дендритоподобная“ структура с соответствующим перераспределением компонентов и примесного кислорода. Слоистая структура, которая наблюдается как в рыхлых, так и в плотных фракциях, является результатом образования ростовой субструктуры с выделением на границах примесей и послыонного роста фазы MgB_2 из расплава.

Список литературы

- [1] Е.И. Кузнецова, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов, Ю.Н. Акшенцев, М.В. Дегтярев, М.А. Тихоновский, И.Ф. Кисляк. ФММ **115**, 186 (2014).
- [2] А.Л. Ивановский, И.Р. Шенин, Н.И. Медведева. Успехи химии **77**, 491 (2008).
- [3] Y.G. Zhao, X.P. Zhang, P.T. Qiao, H.T. Zhang, S.L. Jia, B.S. Cao, M.H. Zhu, Z.H. Han, X.L. Wang, B.L. Gu. Physica C **366**, 1 (2001).
- [4] Y.Y. Xue, R.L. Meng, B. Lorenz, J.K. Meen, Y.Y. Sun, C.W. Chu. Physica C **277**, 7 (2002).
- [5] S. Margodonna, T. Muranaka, K. Prassides, I. Mauin, K. Brigatti, R.M. Ibberson, M. Arai, M. Takata, J. Akimitsu. J. Phys.: Cond. Matter **13**, L795 (2001).
- [6] Z.-K. Liu, D.G. Schlom, Q. Li, X.X. Xi. Appl. Phys. Lett. **78**, 3678 (2001).
- [7] Y. C. Liu, Q. Z. Shi, Q. Zhao, Z.Q. Ma. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **18**, 855 (2007).
- [8] S.C. Yan, G. Yan, C.F. Lui, Y.F. Lui, L. Zhou. J. Alloys Comp. **437**, 298 (2007).
- [9] G. Yan, Y. Feng, B.Q. Fu, C.F. Liu, P.X. Zhang, X.Z. Wu, L. Zhou, Y. Zhao, A. K. Pradhan. J. Mater. Sci. **39**, 4893 (2004).
- [10] Z.Q. Ma, Y.C. Liu. Int. Mater. Rev. **56**, 267 (2011).
- [11] K. Kawano, J.S. Abell, M. Kambara, N.H. Babu, D.A. Cardwell. Appl. Phys. Lett. **79**, 2216 (2001).
- [12] Г.З. Гершуни, Е.М. Жуховицкий. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. Наука, М. (1972). 392 с.
- [13] L. Tarabaev, V. Esin. In: Supercooling / Ed. P. Wilson. InTech — Open Access Publ., Rijeka, Croatia (2012). P. 105–122.
- [14] Фракталы в физике. Тр. 6-го Междунар. симп. по фракталам в физике / Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. Мир, М. (1988). 672 с.
- [15] Q. Cai, Y. Liu, Z. Ma, L. Yu. J. Mater. Sci: Mater. Electron. **24**, 1451 (2013).
- [16] А.А. Чернов. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. Наука, М. (1980). 401 с.