

04,11

Экспериментальное исследование начальных стадий спинодального распада в модельных натриево-силикатных стеклах методом рентгеновского малоуглового рассеяния

© Т.Н. Василевская, Н.С. Андреев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tvasilevskaya@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2010 г.
В окончательной редакции 12 мая 2011 г.)

Исследована *in situ* кинетика начальных стадий спинодального распада в модельных стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Обнаружено количественное согласие экспериментальных результатов, полученных на основе теории Стефенсона, с основными положениями современных теорий и с данными по непосредственному определению вязкости, подвижности и диффузии.

Установлен многостадийный характер пространственно-временной эволюции неоднородной структуры в процессе спинодального распада. Характерный размер областей фаз на каждой из стадий изменяется со временем по степенному закону. Последовательность стадий и значения показателей степени для спинодального распада следующие: $1/20$, $1/4$, $1/2$, $1/3$.

Работа выполнена при поддержке государственного контракта № 02.740.11.0384.

1. Введение

Основные результаты современной полупроводниковой микроэлектроники достигнуты благодаря успехам технологии многокомпонентных твердых растворов соединений A^3B^5 и A^2B^6 . В то же время было установлено, что возможности управления параметрами полупроводниковых приборов ограничены в связи с наличием областей фазового распада в целом ряде систем твердых растворов [1–3]. Однако многочисленные теоретические и экспериментальные исследования характера и закономерностей процессов спинодального и бинадального распада не привели к созданию достаточно законченной физической картины, описывающей эти интересные явления.

Спинодальный распад (СР) — весьма распространенное явление. Образование новых фаз по спинодальному механизму имеет место в тех случаях, когда соответствующая конденсированная система оказывается неустойчивой по отношению к бесконечно малым флуктуациям порядка [4,5]. Он реализуется в низкомолекулярных [6] и высокомолекулярных [7] растворах с критической температурой существования равновесных фаз, в аналогичных кристаллических [8] и аморфных твердых телах [9], сплавах. Интерес к СР обусловлен как необходимостью достаточно строгого описания явления с позиций теории сильно неравновесных систем [10–15], так и важностью проблемы для материаловедения [16,17], физики некристаллических твердых тел, физической оптики [18–20]. Структуры, образованные в процессе СР, служат основой для создания нанопористых матриц [21]. Знание различных факторов (внешних и внутренних), влияющих на СР, позволяет управлять кинетикой про-

цесса и в ряде случаев изменять параметры системы в широких пределах. Последнее необходимо, например, для расширения интервала существования ферромагнитного, сверхпроводящего и сегнетоэлектрического состояний вещества, так как возможности технического применения этих особых свойств существенно зависят от интервала температур, в котором они проявляются.

Теория СР в основном базируется на волновом представлении параметра порядка, что позволяет все особенности поведения амплитуд гармоник концентрации во времени непосредственно соотнести с измерениями модуля структурного фактора. Это обстоятельство широко используется при экспериментальном исследовании СР методами рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУР), упругого рассеяния видимого света и тепловых нейтронов. Соответствующие эксперименты [8,22] показали, что для металлических сплавов кинетика СР вполне удовлетворительно описывается теорией, последовательно развитой Каном [4], Куком [11], Лангером [12] (теория ККЛ).

Для оксидных стекол как типичных представителей некристаллических твердых тел ситуация оказалась иной: в результате исследований [23–30] было установлено, что в этом случае кинетика распада обладает рядом особенностей, интерпретация которых с позиций теории ККЛ затруднена [31]. Существенный прогресс в решении проблемы достигнут в работах Стефенсона и др. [32–34]. В этих публикациях показано, что применительно к некристаллическим твердым средам теория ККЛ требует модификации и обобщения посредством учета вязкоупругости. Теория Стефенсона разработана для двухкомпонентных систем. Однако в работе [34] она была применена при изучении распада

в стеклах тройной системы $\text{SiO}_2\text{--BaO--K}_2\text{O}$. И хотя в области использованных составов стекол эту систему можно рассматривать как псевдобинарную, тем не менее возможность использования теории для описания СР в действительно двухкомпонентных системах остается неизученной.

В настоящее время значительные усилия направляются на построение теории, использующей для параметра порядка координатное представление [14,15]. Конечной целью такого подхода является установление закономерностей изменения во времени величин, непосредственно характеризующих пространственный масштаб образующейся неоднородной структуры. Аналогичные задачи решаются и методами машинного моделирования. Тем не менее до недавних пор [35] не было полной картины эволюции неоднородной структуры при СР. Особенно это относится к ранним стадиям СР.

Цель экспериментальных работ состоит в проверке достоверности выводов теории и обнаружении новых факторов, необходимых для ее развития. С этой точки зрения оксидные стекла представляются исключительно удобным объектом исследования, поскольку в стеклах фазовое разделение часто происходит в области температур, где коэффициент взаимной диффузии мал, и в силу кинетических причин процесс перехода в двухфазное состояние оказывается сильно растянутым во времени, т.е. может длиться часы, сутки и дольше. В такой ситуации становится возможным детальное экспериментальное изучение всех стадий фазового разделения, включая самую начальную. Получаемые в результате таких исследований данные о кинетике фазовых переходов оказываются существенными не только для проблемы строения стекла, ввиду общности механизма фазовых переходов в телах разной природы они в некоторой степени приобретают и универсальное значение. Настоящая работа, основанная на методе РМУР, посвящена решению указанных проблем.

2. Основные положения теории фазового распада и возможности ее экспериментальной проверки дифракционными методами

Возможность изучать закономерности фазового распада, его механизма и кинетики начиная с самых ранних стадий появилась благодаря развитию теории и техники метода РМУР и других дифракционных методов. Изучение сплавов — одна из важнейших областей приложения метода РМУР. Именно исследованию строения сплавов (Al–Cu и Al–Ag) была посвящена первая работа по РМУР, выполненная Гинье в 1938 г. (были обнаружены области когерентного рассеяния, получившие название зон Гинье–Престона) [36]. Позднее исследователи наблюдали сателлиты основных брэгговских рефлексов в сплаве Cu–Fe–Ni. Существование таких сателлитов можно объяснить, если предположить, что параметр решетки (и концентрация Cu) периодически изменяется в

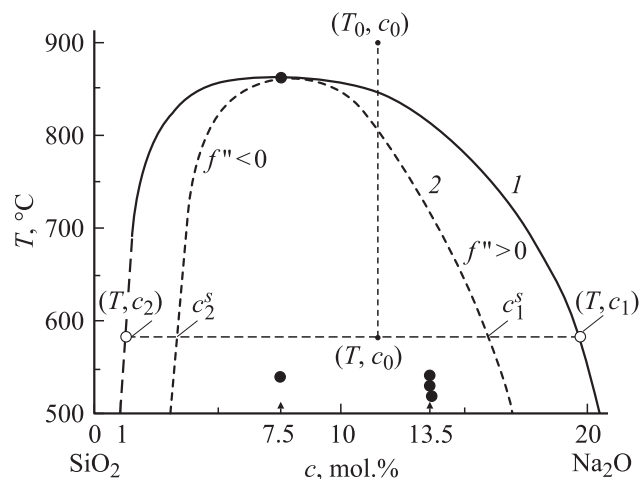


Рис. 1. Фазовая диаграмма твердого бинарного сплава AB с интервалом смещения (на примере системы $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$). 1 — бинадаль ($f' = 0$); 2 — спинопаль ($f'' = 0$). Внизу отмечены координаты „фигуративных точек“ (T, c_0) для исследованных образцов.

направлениях кристаллографических осей [1,2]. Период такой модулированной структуры имеет порядок 10 nm, т.е. для детального изучения такой структуры удобнее применять метод РМУР. Оказалось, что наряду с давно известным типом распада по механизму зарождения и последующего роста — бинадальный распад (БР) — реализуется и другой тип, привлекающий в последние годы повышенный интерес, — спинопальный распад, который имеет место при температурах ниже так называемой спинопальной температуры T_s .¹

На рис. 1 приведена типичная диаграмма фазового распада для раствора AB в координатах температура–концентрация. Если раствор AB состава c_0 в момент времени $t = 0$ переведен от высокой температуры T_0 из однофазной области (точка с координатами (T_0, c_0)) к низкой T в точку (T, c_0) в пределах температурного диапазона смешения (внутри бинадали или спинопали), то исходно однородная система (T, c_0) становится термально неустойчивой, так как тепловое равновесие требует сосуществования двух фаз (T, c_1) и (T, c_2) . Концентрации c_1 и c_2 определяют геометрическое место точек, соответствующих $f' = 0$ (бинадаль), c_1^s и c_2^s — геометрическое место точек, соответствующих $f'' = 0$ (химическая спинопаль), где f' и f'' — производные плотности свободной энергии по концентрации. Исследуется поведение во времени t процесса разделения фаз, который следует за резким охлаждением. Начальным условием служит тепловой шум в исходной точке (T_0, c_0) , описываемый теорией Орнштейна–Цернике [38]. Кинетика распада во времени и морфология образующихся фаз по этим механизмам будут различными.

1) СР. Внутри спинопальной кривой $f'' < 0$ (рис. 1) система считается неустойчивой по отношению к лю-

¹ Термин „спинопаль“ — точка заострения или пересечения — был введен в 1890 г. Ван-дер-Ваальсом [37].

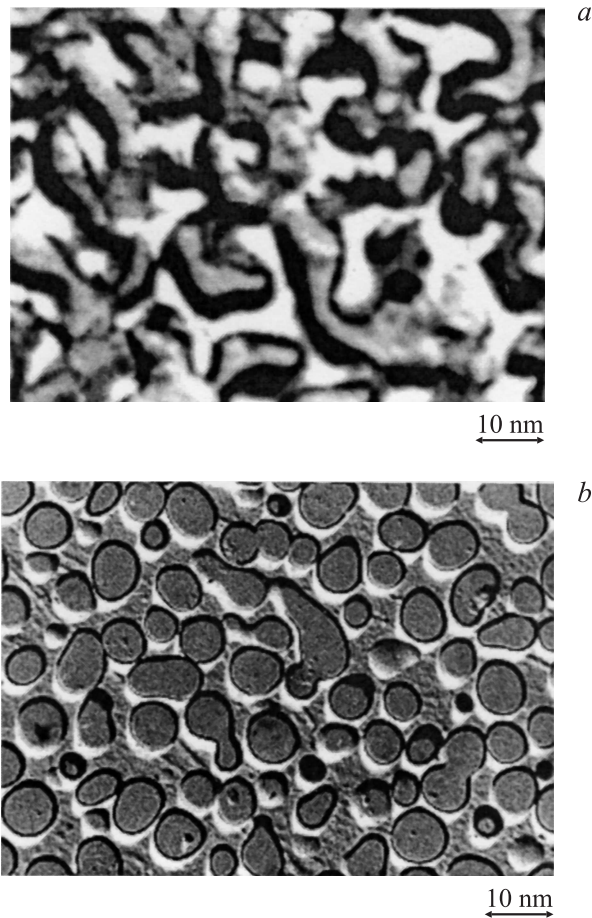


Рис. 2. Схематическое изображение структур, образующихся в процессе спиноподального (а) и биноподального (b) распада.

бым сколь угодно малым флуктуациям. Для $T < T_s$ раствор нестабилен, СР начинается сразу после перевода системы в нестабильное состояние. В данном случае не требуется преодолевать энергетический барьер. В процессе СР (рис. 2, а) образуются модулированные структуры, представляющие собой соединенные друг с другом несферические области с размытыми границами раздела (губкообразная структура), состав которых при $T = \text{const}$ меняется со временем, пока не будет установлено равновесие.

2) БР. Между кривой сосуществования (биноподалью) и спиноподалью $f'' > 0$ (рис. 1) система „метастабильна“, она считается устойчивой по отношению к слабым флуктуациям. Образование новых фаз метастабильного твердого раствора в этой области происходит путем флуктуационного зарождения частиц критического размера в матрице и последующего их роста. Этот процесс связан с преодолением энергетического барьера. В этом случае реализуется кинетика классического типа распада по механизму нуклеации и роста. В процессе БР (рис. 2, b) образуется полидисперсная система сферических капель с резкими границами раздела, как правило не связанных друг с другом, состав которых при $T = \text{const}$ не изменяется со временем.

Поэтому существенное различие указанных двух типов фазового распада проявляется в основном на ранних стадиях процесса.

Важнейшей величиной в теории СР, следующей из решения линейного уравнения диффузии [4,11,22], является кинетический фактор $P(k)$, определяющий сценарий поведения во времени t амплитуды $A(k, t)$ гармоник концентрации с модулем волнового вектора k . Для $k = s = 4\pi(\sin \theta)/\lambda$ этот же фактор $P(s)$ определяет и поведение интенсивности $I(s, t)$ электромагнитного излучения с длиной волны λ , рассеянного под углом 2θ .

Было показано [4,11], что приращение $\Delta I(s, T, t)$ интенсивности электромагнитного излучения неравновесного двухкомпонентного раствора, находящегося при температуре T , к его начальной величине $I(s, 0)$ изменяется следующим образом за время t :

$$\begin{aligned} \Delta I(s, T, t) &\equiv I(s, T, t) - I(s, 0) \\ &= [I_{OZ}(s, T) - I(s, 0)] \{1 - \exp[2t P(s)]\}. \end{aligned} \quad (1)$$

Входящая в (1) величина $I_{OZ}(s, T)$ связана с учетом теплового движения и задается выражением типа формулы Орнштейна–Цернике (OZ) [38], в котором, однако, в отличие от ее канонического вида производная f'' может иметь отрицательный знак

$$I_{OZ}(s, T) = k_B T / [(f'' + 2g s^2) \rho_0], \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, g — положительный коэффициент, учитывающий существование градиентов

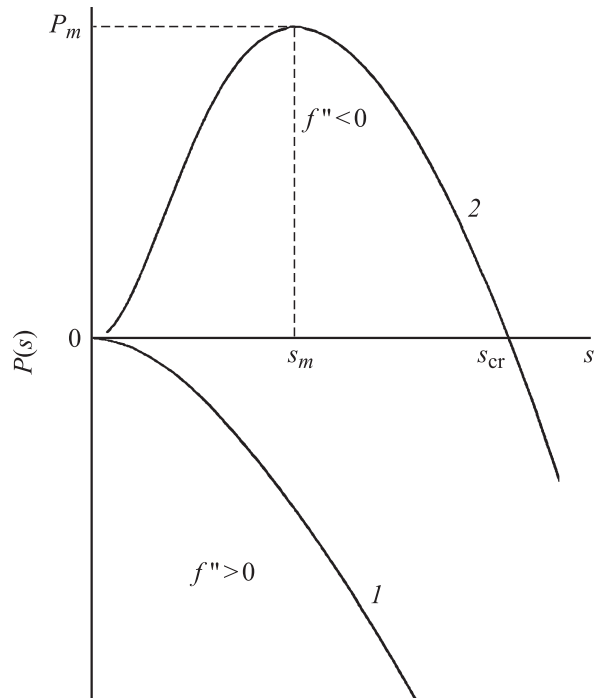


Рис. 3. Зависимость кинетического фактора $P(s)$, имеющего размерность обратного времени t^{-1} , от модуля волнового вектора согласно соотношению (3). 1 — надспиноподальная область, 2 — подспиноподальная область.

концентрации (величины f'' и g отнесены к одной „молекуле“ исследуемого вещества — к одной формульной единице), ρ_0 — молекулярная плотность раствора, состав которого задан средней молекулярной концентрацией ионогенного компонента c_0 .

Кинетический фактор $P(s)$, имеющий размерность обратного времени t^{-1} , зависит от модуля волнового вектора s

$$P(s) = -Ms^2(f'' + 2g s^2)\rho_0, \quad (3)$$

где M — подвижность, которая характеризует взаимодиффузию компонентов. В однофазной и бинадальной (метастабильной) области фазовой диаграммы $P(s) < 0$ для всех $s > 0$ (рис. 3, линия 1). В спинодальной (нестабильной) области $P(s) > 0$ в интервале $0 < s < s_{cr}$ и $P(s) < 0$ при $s > s_{cr}$ (рис. 3, линия 2). Таким образом, критическое значение модуля волнового вектора, равное $s_{cr} = (-f''/2g)^{1/2}$, отделяет длинноволновые гармоники концентрации, амплитуда которых возрастает со временем, от деградирующих коротковолновых гармоник. В длинноволновом интервале существует гармоника, амплитуда которой должна возрасть во времени с максимальной скоростью. Ее положение определяется модулем волнового вектора $s_m = s_{cr}/\sqrt{2}$.

3. Основные положения и результаты теории Стефенсона

В отличие от жидкостей СР в кристаллических телах сопровождается возникновением упругих деформаций, источником которых являются концентрационные напряжения, связанные с различием молярных объемов образующихся фаз [33]. Примечательно, однако, что вклад упругого члена не влияет на функциональный вид фактора $P(s)$, хотя и приводит при прочих равных условиях к изменению его величины.

Стефенсон акцентировал внимание на необходимости при описании СР в некристаллических твердых средах учитывать наряду с диффузионными потоками и упругими напряжениями также вязкие потоки, приводящие к релаксации напряжений за счет пластических деформаций. В рамках модели вязкоупругого тела Максвелла такой подход привел к обобщенному выражению для кинетического фактора [32]

$$P(s) = -(f'' + g s^2)[Ms^2 3(4\eta\gamma_c^2)^{-1}] / [Ms^2 + 3(4\eta\gamma_c^2)^{-1}], \quad (4)$$

где η — сдвиговая вязкость, γ_c — коэффициент, связанный с учетом напряжений. Из (4) следует, что кинетический фактор как функция s имеет две асимптотические ветви. Для первой из них, длинноволновой, где $Ms^2 \ll 3(4\eta\gamma_c^2)^{-1}$, этот фактор приобретает традиционную кановскую форму $P(s) \cong -Ms^2(f'' + g s^2)$. Для второй, коротковолновой, ветви, где $Ms^2 \gg 3(4\eta\gamma_c^2)^{-1}$, из (4) следует, что $P(s) \cong -3(4\eta\gamma_c^2)^{-1}(f'' + g s^2)$.

Введенная Стефенсоном величина s_{ex} , названная модулем вектора переключения („exchange wavenumber“) и определяемая равенством $(s_{ex})^2 = 3/(4\eta M\gamma_c^2)$, играет в теории ключевую роль. В предельном случае, когда $s_{ex} \rightarrow \infty$, спектр функции $P(s)$ описывается кановским выражением (3) для всех конечных s . Впрочем это выражение остается законным при соблюдении и менее жесткого условия $s_{ex} \gg s_{cr}$. В реальных условиях для высоковязких аморфных тел s_{ex} имеет конечную величину и, если $s_{ex} < s_{cr}$, то максимум $P(s)$ и его положение определяются выражением $s_m = (s_{cr}s_{ex})^{1/2}$.

Некоторые существенные детали теории Стефенсона дополнительно уточнены в работе [34], связанной непосредственно с исследованием распада в оксидных стеклах. В ней показано, что при соблюдении четырех неравенств, приведенных далее, кинетический фактор (4) преобразуется к формуле

$$P(s) = \frac{3(1-c_0)^2}{4\rho_0^2 V_{1o}^2 \eta_0} \frac{s^2}{s^2 + s_{ex}^2} (f'' + 2g_0 s^2)\rho_0, \quad (5)$$

где выражение для модуля вектора переключения имеет вид

$$s_{ex}^2 = 3/(4c_0 M_{1o} \rho_0 V_{1o}^2 \eta_0). \quad (6)$$

В выражениях (5) и (6) величины f'' и g_0 также отнесены к одной „молекуле“ исследуемого вещества (к одной формульной единице); η_0 и V_{1o} обозначают вязкость и объем, приходящийся на одну „молекулу“ в фазе, обогащенной ионогенным компонентом, M_{1o} — подвижность в этой же фазе. Условия, позволяющие записать выражение для кинетического фактора в форме (5), состоят в следующем.

I. Квадрат модуля волнового вектора должен иметь величину, много меньшую, чем характеристическое число s_d^2 : $s^2 \ll s_d^2 \equiv 3\rho_0(1-c_0)/(4\eta_0 M_{2o})$, где M_{2o} — подвижность в фазе, обогащенной ионами-стеклообразователями.

II. После начала распада реализуется некоторый переходный период длительностью t_{tr} . Формула (5) справедлива для времен $t \gg t_{tr} \equiv 6\eta_0\{(1-\nu)/E\}\{s_{ex}^2/(s^2 + s_{ex}^2)\}$, где E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона.

III. При выводе (5) предполагается, что различие между подвижностями M_{1o} и M_{2o} велико, и поэтому должно выполняться неравенство $1 \gg s_{ex}^2/s_d^2 = (M_{2o}/M_{1o})\{c_0(1-c_0)\rho_0^2 V_{1o}^2\}^{-1}$.

IV. Наконец, требуется выполнение соотношения $|\rho_0 f''| \ll \{2E\rho_0^2 V_{1o}^2\}/\{9(1-\nu)(1-c_0)^2\}$.

Итог теории Стефенсона выражен формулой, описывающей приращение $\Delta I(s, T, t)$ интенсивности электромагнитного излучения за время t к его начальной величине $I(s, 0)$,

$$\Delta I(s, T, t) \equiv I(s, T, t) - I(s, 0) = [I_{Oz}(s, T) - I(s, 0)] \{1 - \exp[2tP(s)]\}. \quad (7)$$

Формально (7) имеет вид, идентичный формуле Кука [11] (2). По существу же их отличают выражения (3)

и (5), используемые для кинетического фактора. Это обстоятельство открывает новые возможности в понимании экспериментальных результатов.

4. Объекты исследования и методика эксперимента

В [34] отмечено, что для апробации изложенных выше представлений наиболее привлекательны стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, диаграмма состояния которой представлена на рис. 1 [9] (где A — SiO_2 , B — Na_2O). Система характеризуется критическим содержанием оксида натрия $c_{\text{cr}} = 7.5 \text{ mol.}\%$ и критической температурой $T_{\text{cr}} = 860^\circ\text{C}$, однако получение исходных однофазных образцов в этой системе представляет достаточно трудную задачу. Для изучения кинетики СР были использованы стекла критического состава и стекло состава $13.5 \text{ mol.}\% \text{Na}_2\text{O}-86.5 \text{ mol.}\% \text{SiO}_2$, характеризующееся бинальной температурой $T_b = 820^\circ\text{C}$. Здесь и далее составы указаны в $\text{mol.}\%$ (по анализу).

Получение однофазных образцов осуществлялось способом „движущегося поршня и наковальни“ со скоростью закалки $10^6-10^7 \text{ deg/min}$. Соответствующие образцы в виде плоскопараллельных пластин толщиной около 0.1 mm были получены схлопыванием капель расплава в момент их пролета между двумя металлическими поверхностями [35].

РМУР регистрировалось на высокотемпературном ($20-1200^\circ\text{C}$) рентгеновском дифрактометре с коллимационной системой по Кратки [39] с использованием первичного излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Область фиксируемых значений модуля волнового вектора s простиралась от 0.0083 до 0.65 \AA^{-1} (при изменении угла рассеяния 2θ от 0.12 до 10 deg). Длительность счета импульсов варьировалась в зависимости от величины измеряемой интенсивности, т.е. угла рассеяния и стадии фазового распада, а также от количества точек на измеряемой кривой и шага Δs между ними. Измерения интенсивности РМУР осуществлялись с точностью $\pm 1\%$. Полученные значения интенсивностей $I(s)$ выражались в абсолютных электронных единицах (е.у.), т.е. по отношению к интенсивности рассеяния одним свободным электроном. В качестве эталона использовалось особо чистое кварцевое стекло, для которого интенсивность рассеяния тепловыми флуктуациями плотности $I_\rho(0)$ равна 0.552 е.у./\AA^3 . Для устранения коллимационных искажений вводились необходимые поправки на высоту [40] и ширину [41] первичного пучка.

Исходный образец помещался в высокотемпературную вакуумируемую камеру установки и изучался при комнатной температуре для контроля однофазности в соответствии с условием (2). Далее после достижения температуры исследования T проводились измерения интенсивности РМУР при различных временах (от 5 min до нескольких суток) в изотермическом режиме непосредственно в камере установки. Эксперименты про-

Суммарная таблица исходных и определенных параметров исследованных образцов

Параметр	Номер образца					
	1	2	3	4	5	
c_0	0.135			0.075		
$\rho_0, 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	2.316			2.264		
$V_0, 10^{-24} \text{ cm}^3$	24.08			22.80		
$T, ^\circ\text{C}$	525	530	540	540	580	
$f''(0), 10^{-14} \text{ erg}$	173.47	165.62	213.24	4.72	10.02	
$g_0, 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{cm}^2$	5.325	6.543	6.92	63.78	53.82	
$T_0, ^\circ\text{C}$	1701	1711	1416	1411	1635	
$\beta = 1/20$	a_{20}	23.80	25.51	24.39	24.90	64.25
	$t_0, \text{ h}$	0.13	0.15	0.28	3.72	0.07
	χ^2	0.186	0.195	0.150	5.3	4.65
$\beta = 1/4$	a_4	19.81	24.47	27.03	64.73	90.7
	$t_0, \text{ h}$	0.41	0.35	0.26	77.07	0.19
	χ^2	0.52	1.23	1.56	3.76	6.94
$\beta = 1/2$	a_2	10.28	15.69	18.15	—	—
	$t_0, \text{ h}$	3.08	2.50	1.03	—	—
	χ^2	0.104	1.59	3.618	—	—
$\beta = 1/3$	a_3	—	—	29.57	—	—
	$t_0, \text{ h}$	—	—	40.15	—	—
	χ^2	—	—	0.0028	—	—
$f''(\infty), 10^{-14} \text{ erg}$	−12.0	−11.9	−10.3	—	—	
$\tau, \text{ h}$	4.21	4.16	1.45	—	—	
$t_{so}, \text{ h}$	5.35	4.66	1.97	—	—	

Примечание. c_0, ρ_0, V_0 — параметры образцов, T — температура их изотермического исследования; $f''(0), g_0(0), T_0$ — исходные параметры, определенные по соотношению Орнштейна–Цернике (2); β_i, a_i, t_0 и χ^2 — определенные согласно выражению $L_{\text{cor}}(t) \approx a_i(t - t_0)^{\beta_i}$ (χ^2 — среднее квадратичное отклонение) значения четырех стадий СР; параметры изменения во времени f'' : $f''(\infty), \tau$ — время релаксации, t_{so} — время, соответствующее моменту изменения знака $f''(t)$.

водились в интервале стеклования (т.е. в условиях, при которых СР сильно заторможен и длится многие десятки часов) при температурах $525, 530, 540^\circ\text{C}$ для состава $13.5\% \text{Na}_2\text{O}-86.5\% \text{SiO}_2$ и $540, 580^\circ\text{C}$ для критического состава $7.5\% \text{Na}_2\text{O}-92.5\% \text{SiO}_2$. Значения c_0 и ρ_0 приведены в таблице.

5. Начальное состояние объектов исследования

Спинодальный распад — процесс многостадийный [35], поэтому для полноты получаемых результатов в первую очередь необходимо установить начальное состояние объектов. Состояние объекта является несомненно однофазным в двух случаях. Первый из них относится к ситуации, когда в длинноволновой части $I(s, 0)$ не зависит от s . В таких условиях пространственный масштаб флуктуаций имеет порядок межатомных расстояний. Во втором случае $I(s, 0)$ монотонно убывает

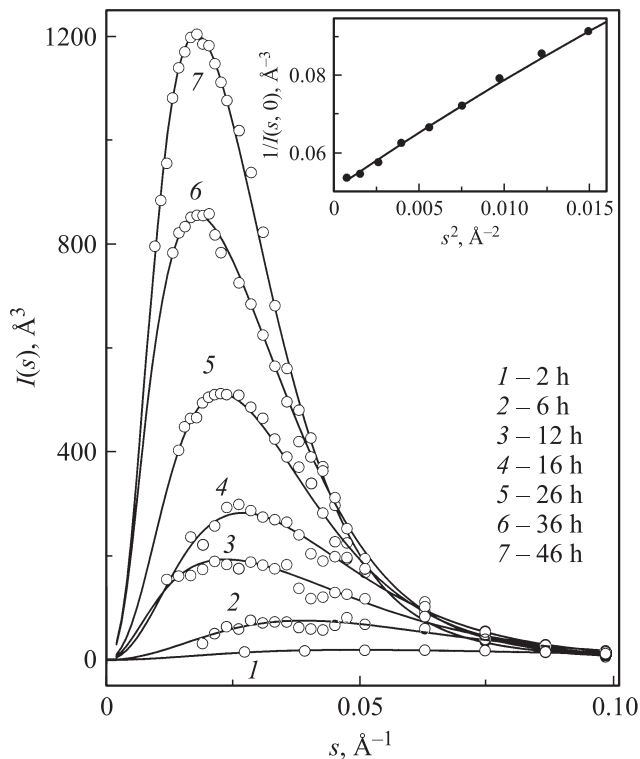


Рис. 4. Зависимости $I(s, T, t)$ для различных времен изотермической выдержки при 530°C для состава $13.5\% \text{Na}_2\text{O}-86.5\% \text{SiO}_2$. На вставке — зависимость Орнштейна–Цернике $1/I(s, 0)$ для исходного образца.

с возрастанием s , причем в длинноволновой области это происходит в соответствии с соотношением (2), согласно которому корреляционный размер флуктуаций концентрации l_{OZ} , определяемый величиной f/g'' , в той или иной степени превосходит межатомные расстояния. Этот размер может быть приписан состоянию вещества при некоторой эффективной надспинодальной температуре T_0 , от которой и был проведен „мгновенный“ скачок в лабильную область.

Начальное состояние стекол, использованных в работе, отвечало именно второму случаю. На вставке к рис. 4 для образца № 2 приведена зависимость величины $1/I(s, 0)$ от s^2 . Видно, что в соответствии с (2) она действительно линейна в области $s \leq 0.12 \text{ \AA}^{-1}$. Результат нелинейной регрессии по методу наименьших квадратов [42] соотношения (2) представлен на этом же графике. Начальные параметры $f''(0)$, $g_0(0)$ и T_0 приведены в таблице. Фактор недовосточности R_0 при экстраполивании экспериментальной зависимости соотношением OZ составляет 2%. Остальные образцы в исходном состоянии также удовлетворяли (2) (однако в силу некоторой неопределенности условий закалки во всех случаях зависимости $I(s, 0)$ оказались неидентичными). Таким образом, в исходных образцах присутствуют только тепловые флуктуации плотности $I_\rho(0)$ и закаленные от температур выше бинодальной

флуктуации концентрации с угловой зависимостью типа OZ. Следовательно, условие однофазности исходных объектов соблюдено. Отметим, что существенные отклонения в поведении интенсивности от формулы OZ проявляются уже через 10 min после начала распада.

Ранее (до появления теорий Лангера и Стефенсона) стекла, по составу близкие к данному, были изучены в работах [24–26]. Во всех случаях в момент времени, принимаемый за начальный, на кривых интенсивности $I_{OZ}(s, 0)$ присутствовал дифракционный пик. Это означает, что уже при охлаждении из расплава в стеклах начался процесс формирования двухфазной структуры; следовательно, наблюдаемые отклонения от теории Кана–Кука в принципе могут быть связаны с указанным обстоятельством (например, с необходимостью учета наряду с величиной f'' также и производных более высокого порядка [12]).

Метод, использованный в нашей работе, позволил проводить закалку с высокой скоростью и избежать обсуждаемой неопределенности.

6. Эволюция неоднородной структуры при спинодальном распаде

Прежде всего кинетику CP необходимо обсудить с позиций поведения во времени t размеров L областей неоднородности, образуемых новыми фазами. В теоретических работах отмечалось, что частицы дисперсной фазы могут укрупняться за счет нескольких механизмов массопереноса, причем показатель степени β в соотношении $L \sim t^\beta$ может принимать различные значения: $\beta \approx 0$ для процессов, контролируемых упругими напряжениями и зависимостью эффективной межфазной поверхностной энергии от радиуса частиц [43]; $\beta = 1/2$ для процессов, контролируемых межфазной поверхностью [44]; $\beta = 1/3$ для механизма объемной диффузии [45]; $\beta = 1/4$ для диффузии по границам раздела [46]; $\beta = 1/5$ для диффузии вдоль дефектов [46]. Следовательно, характер временной функции размеров частиц позволяет не только установить, к какой стадии относится тот или иной период процесса фазового разделения, но и сделать заключения о механизме массопереноса. Обычно в исследованиях низкомолекулярных растворов и металлических сплавов, например принадлежащих системе Al–Zn [8], кинетика распада которых хорошо описывается теорией ККЛ, в качестве характерного размера таких доменов используют величину l , определяемую из положения пика интенсивности $I(s_m)$, т.е. $l \sim 1/s_m$. Для аморфных и некристаллических твердых систем такой подход вряд ли продуктивен, поскольку максимум у структурного фактора часто вообще не наблюдается.

Однако нужную информацию можно получить и без предварительной апелляции к каким-либо вариантам теории CP. Для этой цели следует использовать такое общее понятие теории рассеяния неоднородными телами [47], каким является корреляционная длина L_{cor} ,

связанная с пространственной корреляционной функцией $\alpha(r)$ и интенсивностью рассеяния $I(s)$ соотношением

$$L_{\text{cor}} = 2 \int_0^{\infty} \alpha(r) dr = \left[\pi \int_0^{\infty} s I(s) ds \right] / \left[\int_0^{\infty} s^2 I(s) ds \right]. \quad (8)$$

Использование интегрального параметра L_{cor} обусловлено отмеченными выше особенностями морфологии микроструктур образующихся фаз в результате СР ($L_{\text{cor}} = 3R/2$ для системы однородных сфер радиуса R).

Для стекла состава 13.5% Na₂O–86.5% SiO₂ и температуры 540°С вычисление L_{cor} по формуле (8) выполнено нами ранее в работе [35]. Было установлено, что L_{cor} изменяется во времени по степенному закону вида $L_{\text{cor}}(t) \approx a(t - t_0)^\beta$. В свою очередь показатель β является функцией времени, оставаясь, однако, постоянной величиной на дискретных временных интервалах. В целом этот показатель приобретает значение, близкое к 1/20 ($0 \leq t \leq 0.5$ h), 1/4 ($0.5 \leq t \leq 3$ h), 1/2 ($3 \leq t \leq 45$ h) и 1/3 (стадия переконденсации при $t \geq 45$ h). Вполне возможно, что эта картина достаточно универсальна, хотя несомненно, что соотношение между длительностью дискретных временных интервалов должно быть функцией состава стекол и температуры, чему и посвящена первая часть данной работы.

7. Изучение временного характера изменения размеров образующихся фаз

На рис. 4 представлены типичные экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния $I(s)$ для различных моментов времени t изотермического прогрева. При больших s выполняется закон Порода. Это обстоятельство позволило провести корректный расчет величины L_{cor} , несмотря на присутствие в выражении (8) интегралов с бесконечным верхним пределом [21].

На рис. 5 представлены временные зависимости L_{cor} при различных температурах изотермического прогрева. Из рисунка видно, что длительность стадий увеличивается при уменьшении температуры исследования и концентрации иона-модификатора, что коррелирует с увеличением вязкости. Действительно, для стекол состава 13.5% Na₂O при уменьшении температуры изотермического прогрева от 540 до 525°С первая стадия с $L \approx t^{1/20}$ заканчивается через 0.5 и 1.2 h соответственно. Уменьшение содержания в стекле Na₂O также сопровождается значительным увеличением длительности стадий: для первой стадии при 540°С от 30 min для стекла с содержанием 13.5% Na₂O до 120 h для стекла критического состава с содержанием 7.5% Na₂O. Вторая стадия с зависимостью $L \approx t^{1/4}$ продолжалась для этих составов еще 3.5 и 100 h. За это время значение L_{cor} выросло только на 1.6 и 2 nm соответственно. Для стекла критического состава при $T = 580$ °С первая стадия с $\beta = 1/20$ закончилась уже через 10 h, величина L_{cor}

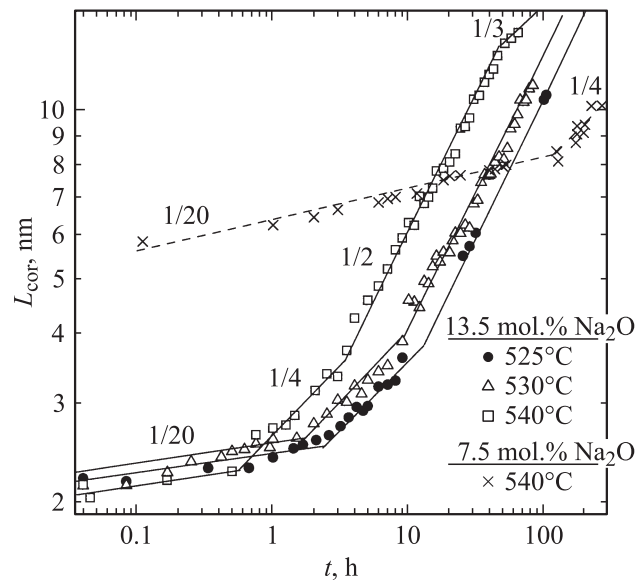


Рис. 5. Кинетика роста величины L_{cor} в процессе СР для стекол состава 13.5% Na₂O–86.5% SiO₂ и для 7.5% Na₂O–92.5% SiO₂ (критический состав). Около кривых приведены значения β в зависимостях $L_{\text{cor}}(t) \approx a(t - t_0)^\beta$.

выросла только на 1.7 nm. В продолжение следующих 60 h наблюдалась вторая стадия с зависимостью $L \approx t^{1/4}$, за это время L_{cor} выросло на 10 nm.

Из анализа экспериментальных временных зависимостей L_{cor} для СР, представленных на рис. 5, видно, что наблюдение за соотношением длительности стадий при перемещении фигуративной точки на диаграмме распада подтверждает не только сам факт существования и последовательности стадий [35], но и прямую зависимость длительности стадий как от температуры опыта, так и от состава образца.

В своей совокупности полученные результаты соотносятся с выводами теорий следующим образом. Прежде всего отметим, что четвертый временной интервал с $\beta = 1/3$ несомненно соответствует детально изученной в теоретическом аспекте поздней стадии распада, на которой кинетика определяется процессом переконденсации [45]. Понятие о самой начальной стадии, названной „флуктуационной“, впервые было введено в работе [10]. Ее отличительная особенность заключается в преимущественном увеличении амплитуды неоднородностей без существенного изменения их размеров. Естественно, что в этих условиях показатель β имеет экстремально малую, но, как показывает эксперимент, все же отличную от нуля величину. Согласно одному из выводов теории [14,15], дальнейший рост размеров областей неоднородности при образовании новых фаз по спиноподобному механизму должен происходить именно по закону $L \approx t^{1/4}$. Таким образом, обнаружение в нашей работе [35] второй стадии, где кинетика распада описывается зависимостью $L_{\text{cor}}(t) \approx at^{1/4}$, следует рассматривать как экспериментальное подтверждение этого

предсказания теории. Однако из теории следует, что после окончания стадии, для которой $\beta = 1/4$, непосредственно начинается стадия перекоандсации с $\beta = 1/3$. Эксперимент, однако, показал, что моменту включения механизма перекоандсации предшествует еще одна достаточно продолжительная стадия, названная в работе классической, где $\beta = 1/2$. Этот результат является пока что единственным примером, показывающим, что на определенном этапе СР может приобретать черты, свойственные классическому механизму, для которого показатель равен именно $1/2$ [48]. Наиболее примечательными, по-видимому, являются значение $\beta \sim 1/20$, отсутствующее в современных теориях СР, и значение $\beta \sim 1/4$, уже предсказанное в работах [13–15].

Таким образом, можно заключить, что на начальной стадии СР с $\beta \sim 1/20$ происходит увеличение амплитуды неоднородностей без существенного изменения их размеров [10]. Потом (начиная с $\beta \sim 1/4$) механизм массопереноса осуществляется за счет диффузии по границам раздела [46]. Далее реализуются процессы, контролируемые межфазной поверхностью [44] с $\beta = 1/2$. И наконец, наступает стадия перекоандсации, характерная для механизма объемной диффузии [45] с $\beta = 1/3$. Значения β_i , a_i , t_0 и χ^2 приведены в таблице.

8. Апробация теории Стефенсона

Нами была осуществлена апробация теории СР, разработанной Стефенсоном, и получено ее подтверждение в отношении кинетики СР стекол состава 13.5% Na₂O–86.5% SiO₂ при температурах изотермического прогрева 525, 530 и 540°C.

Соотношение (7) с кинетическим фактором (5) нелинейно относительно искомым четырех параметров регрессии $\rho_0 f''$, $\rho_0 g_0$, $\rho_0 V_{10}^2 \eta$ и s_{ex} . Поэтому при определении этих параметров для каждого момента времени t использовались градиентные методы нелинейного регрессивного анализа (НРА) [42], обеспечивающие хорошую сходимость итераций, даже если порядки параметров регрессии, как в нашем случае, сильно отличаются друг от друга. Для существенного понижения порядков регрессии в расчетах вместо см использовались Å. В процессе определения параметров фактор недовольности R_0 составлял 3–5%. Электронная $\rho^e(c)$ и „молекулярная“ $\rho_0(c)$ плотности рассчитывались на основании литературных данных [49] о массовой плотности $\rho_m(c)$. Было получено, что $\rho(c_0) = \rho_0 = 2.316 \cdot 10^{-2} \text{ Å}^{-3}$, $(d\rho^e/dc)_{c=c_0} = 0.315 e/\text{Å}^3$ и $\rho_0 V_{10} = 0.558$. Литературные данные [49] о величине упругих констант ($E = 6.388 \cdot 10^{13} \text{ erg/cm}^3$, $\nu = 0.2$) позволили убедиться в соблюдении четырех условий Стефенсона (в нашем случае $s_d^2 = 0.53 \text{ Å}^{-2}$; $t_{tr} = 360 \text{ s}$ и $s_{ex}^2/s_d^2 = 0.048 \ll 1$) и вычислить правую часть неравенства, соответствующего условию IV. Оказалось, что оно выполняется, если $|\rho f''| \ll 7.4 \cdot 10^{12} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$. Наконец, для последующих количественных вычислений параметров в абсолютных

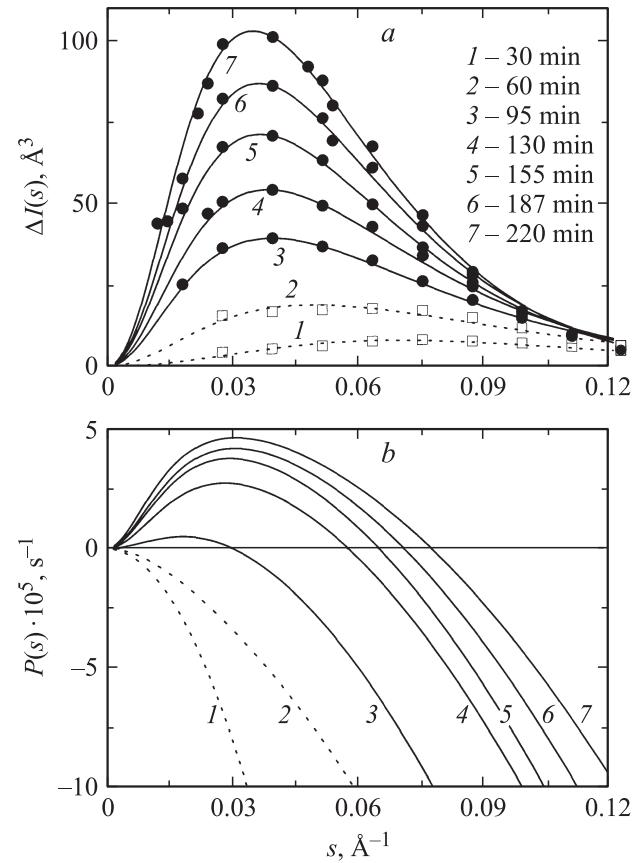


Рис. 6. Интерполяции экспериментальных зависимостей $\Delta I(s)$ для стекла состава 13.5% Na₂O–86.5% SiO₂ при 540°C согласно теории Стефенсона (см. (5)–(7)) для начальных стадий СР (a) и расчет кинетического фактора $P(s)$ (b).

единицах значения интенсивности умножались на величину $[r(d\rho^e/dc)]^{-2}$, где r — классический радиус электрона.

В качестве типичного примера на рис. 6, a представлены зависимости $\Delta I(s) = I(s, T, t) - I(s, 0)$ от волнового вектора s для начальных моментов СР, происходящего при 540°C ($\beta = 1/20$ и $1/4$). Там же линиями показаны результаты НРА экспериментальных данных для каждого момента времени t . Соотношение между обоими типами величин $\Delta I(s, T, t)$ оказалось вполне удовлетворительным, что и демонстрирует рис. 6, a. На рис. 7, a–d представлены полученные зависимости от времени величин f' , g , η и s_{ex} соответственно, которые демонстрируют явную релаксацию всех четырех параметров. Наконец, как итог всех вычислений рис. 6, b представляет эволюцию кинетического фактора $P(s)$ в начальные моменты распада.

9. Обсуждение результатов

Наибольшее внимания заслуживает поведение параметра f'' , величина которого после скачка температуры из области однофазных состояний в спиновальную

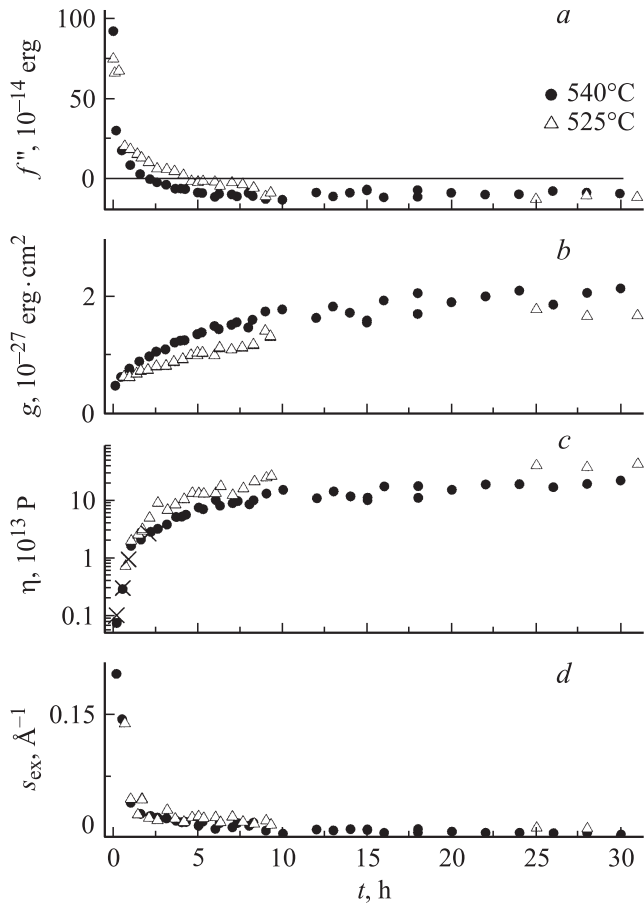


Рис. 7. Релаксация физических параметров f'' (a), g (b), η (c) и s_{ex} (d) в процессе СР для стекол состава 13.5% Na₂O–86.5% SiO₂ при температурах изотермической выдержки, рассчитанных из экспериментальных данных РМУР на основании теории Стефенсона.

область меняет не только свою абсолютную величину (на два порядка), но и знак (рис. 7, a). После того как величина f'' приобрела отрицательные значения, у кинетического фактора $P(s)$ в соответствии с (5) возникла область положительных значений (рис. 6, b), что является признаком протекания распада именно по спиноподобному механизму.

Из рис. 7, a следует, что, начиная практически с первых моментов распада, изменение во времени f'' — ключевой в теории СР величины — удовлетворительно описывается выражением $f''(t) = [f''(0) - f''(\infty)]e^{t/\tau} + f''(\infty)$. При всех температурах наблюдения знак $f''(\infty)$ отрицателен, что указывает на протекание распада именно по спиноподобному механизму, а абсолютная величина $f''(\infty)$ имеет порядок 10^{-13} erg. Время релаксации τ составляет часы и увеличивается с понижением температуры.

Аналогичным образом ведет себя и другое характерное время t_{so} , соответствующее моменту изменения знака $f''(t)$: $t_{so} = -\ln\{-f''(\infty)/[f''(0) - f''(\infty)]\}\tau$. Поскольку при $t < t_{so}$ производная $f''(t) > 0$, кинетический

фактор $P(s)$ в этом временном интервале отрицателен для всех s (кривые 1, 2 на рис. 6, b). При $t > t_{so}$ у фактора $P(s)$ уже существует область положительных значений (рис. 6, b, кривые 3–7). Ее ширина определяется критическим модулем $s_{cr}(t)$, т.е. в соответствии с $s_{cr} = (-f''/2g)^{1/2}$ — соотношением между $f''(t)$ и также релаксирующей величиной $g(t)$ (рис. 7, b). Значения $f''(\infty)$, τ и t_{so} приведены в таблице.

Для более предметного обсуждения полученных экспериментальных результатов обратимся к непосредственному сопоставлению многостадийности распада с основными данными, полученными на основе теории Стефенсона. Для определенности рассмотрим кинетику изменения этих параметров при $T = 540^\circ\text{C}$.

Первая стадия с $\beta = 1/20$ сопровождается резким изменением всех четырех параметров регрессии. В течение первой стадии модуль вектора переключения s_{ex} резко уменьшается почти в 5 раз (рис. 7, d) от 0.14 до 0.03 \AA^{-1} , что связано именно с увеличением вязкости (рис. 7, c). Отметим, что максимальное значение $s_{ex} = 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ с хорошей точностью совпадает с оценкой его максимальной величины из литературных данных 0.16 \AA^{-1} .

Переход ко второй стадии ($\beta = 1/4$) сопровождается более плавным уменьшением f'' и s_{ex} . Возрастание вязкости также более медленное.

Третья ($\beta = 1/2$) и четвертая ($\beta = 1/3$) стадии характеризуются практически постоянными значениями всех четырех параметров.

Временные зависимости вязкости стекла, рассчитанные на основании численных значений параметра $\rho_0 V_{10}^2 \eta$, представлены на рис. 7, c. При сопоставлении с зависимостью на рис. 7, a видно, что начальный период $f'' > 0$ сопровождается резким возрастанием вязкости стекла практически в 15 раз (от $2.14 \cdot 10^{12}$ до $3.29 \cdot 10^{13}$ P). Зависимости, полученные на основании данных РМУР,

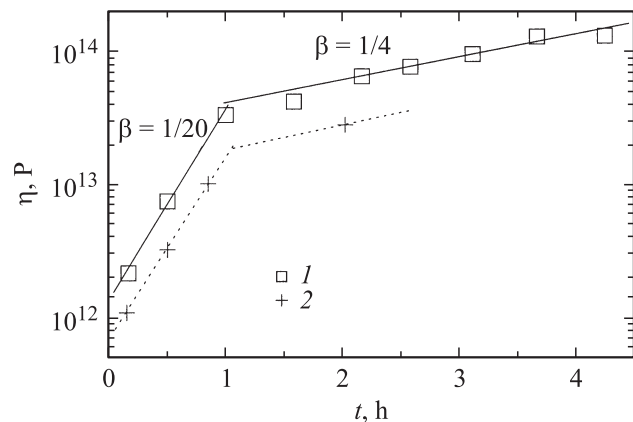


Рис. 8. Кинетика изменения вязкости в течение начальных стадий СР. 1 — расчет из экспериментальных данных РМУР на основании теории Стефенсона для 13.5% Na₂O–86.5% SiO₂ при 540°C, 2 — измерение вязкости [50] для 11.4% Na₂O–88.5% SiO₂ при 580°C.

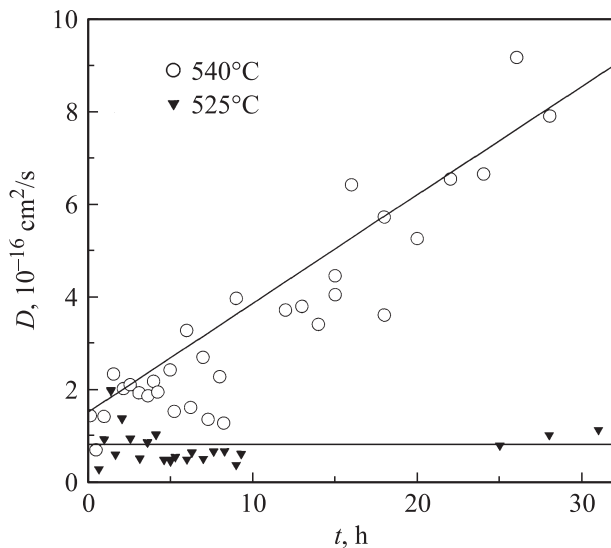


Рис. 9. Временные зависимости коэффициента диффузии D для СР при 525 и 540°C. Расчет из экспериментальных данных РМУР.

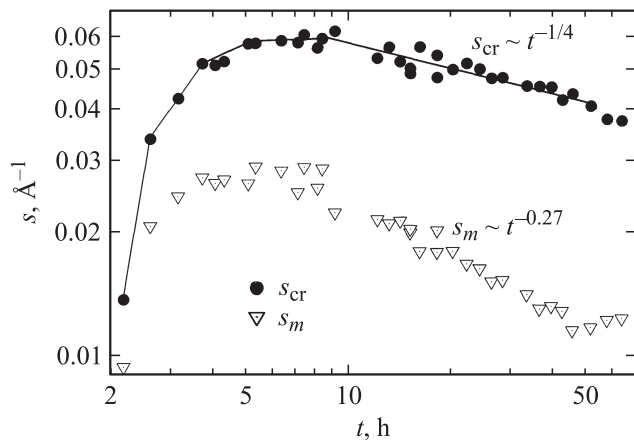


Рис. 10. Временные зависимости критического s_{cr} и максимального s_m волновых векторов для СР при 540°C.

симбатны редким экспериментальным данным по изучению кинетики вязкости [50] (рис. 8), несмотря на некоторые различия в составе и температуре изотермического прогрева. Точка перегиба соответствует переходу от первой ($\beta = 1/20$) ко второй ($\beta = 1/4$) стадии.

На основании значений параметров s_{ex} и $\rho_0 V_{10}^2 \eta$ рассчитана величина подвижности M_{10} , оказавшаяся равной $1.6 \cdot 10^{-3}$ s/g, которая находится в хорошем количественном соответствии с литературными данными [49]. Коэффициент диффузии D рассчитывался согласно соотношению $D = k_B T M_{10}$. На рис. 9 представлены рассчитанные значения коэффициента диффузии D . Полученное значение $D = 1.78 \cdot 10^{-16}$ cm²/s для начального периода совпадает с достаточной точностью с данными [51], согласно которым диффузия кислорода в стекле 13.5% Na₂O–86.5% SiO₂ имеет значение $D = 1.75 \cdot 10^{-16}$ cm²/s при

температуре 540°C. Следовательно, кинетика начальных стадий СР в натриево-силикатном стекле контролируется диффузией наиболее крупного иона кислорода (согласно литературным данным [49], коэффициент диффузии натрия на восемь порядков больше, чем величина D кислорода, а кремния — более чем на восемь порядков меньше). Видно, что для температуры 540°C значения коэффициента диффузии D линейно возрастают в процессе отжига.

Особое внимание следует обратить на поведение величины $s_{cr}(t)$, наиболее часто используемой в теоретических работах. При $f'' > 0$ значения $P(s)$ сугубо отрицательны (рис. 6, b) во всем волновом интервале s , поэтому в данных условиях s_{cr} вообще не существует. Постепенное уменьшение значений f'' приводит к возникновению положительной части кинетического фактора (при $f'' < 0$) и появлению (рис. 10) критического волнового вектора s_{cr} . Значения критического волнового вектора s_{cr} , отделяющие волны, растущие со временем, от убывающих, резко увеличиваются по мере роста положительной части $P(s)$. В течение второй релаксационной ($\beta = 1/4$) стадии происходит возрастание s_{cr} по закону $s_{cr} \sim t^2$. После установления равновесных значений параметров (при $\beta = 1/2$) рост s_{cr} сначала замедляется $s_{cr} \sim t^{0.6}$, выходит на плато ($s_{cr} \sim \text{const}$) и, наконец, приобретает предсказанный в работе [52] характер зависимости $s_{cr} \sim t^{-1/4}$. Временная зависимость s_m имеет аналогичный характер, что ясно видно из рис. 10. Однако $s_{ex} < s_{cr}$, поэтому в данном волновом интервале процессы взаимодиффузии подавляются вязкоупругими свойствами. Сам факт постепенного изменения кинетического фактора от сугубо отрицательных значений к появлению положительных значений с максимумом еще раз свидетельствует в пользу того, что нам удалось зафиксировать все стадии развития СР от однофазного состояния до стадии переконденсации.

10. Заключение

Можно считать установленным, что невозможно воспроизвести в деталях кинетику СР на первых двух стадиях с помощью постоянных равновесных параметров, так как начальные стадии характеризуются значительной релаксацией этих величин. Как нам представляется, альтернативный способ воспроизведения данных процессов заключается в непосредственном определении релаксации этих параметров от однофазного состояния и подстановке полученных зависимостей в выражения (5) и (7). Именно такая попытка была предпринята в [28], где исследовалась возможность применения теории линейной диффузии Кана, Кука. Однако в этой работе уже самые начальные стадии сопровождаются наличием положительной части зависимостей $P(s)$, что свидетельствует о том, что кинетика относится, вероятнее всего, к третьей стадии. Следовательно, все параметры системы должны иметь равновесные значения. Тем не менее

для совпадения теории ККЛ и эксперимента автору потребовалось вводить существенные релаксационные зависимости для f'' и диффузии.

Из представленных в работе экспериментальных результатов и их интерпретации наиболее интересными, с нашей точки зрения, являются закономерности, выявленные для начальной стадии многоступенчатого процесса СР. Эти закономерности могут позволить более детально разобраться в причинах роста однородных эпитаксиальных слоев многокомпонентных твердых растворов и полупроводников, составы которых соответствуют области СР.

Список литературы

- [1] В.И. Васильев, А.Г. Дерягин, В.И. Кучинский, В.М. Смирнов, Г.С. Соколовский, Д.Н. Третьяков, Н.Н. Фалеев. Письма в ЖТФ **24**, 6, 58 (1998).
- [2] Л.С. Вавилова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, Н.А. Пихтин, И.С. Тарасов, И.П. Ипатов, В.А. Шукин, Н.А. Берг, А.А. Ситникова. ФТП **33**, 1108 (1999).
- [3] G.B. Stringfellow. J. Cryst. Growth. **65**, 454 (1981).
- [4] J.W. Cahn. Acta Met. **9**, 795 (1961).
- [5] В.П. Скрипов, А.В. Скрипов. УФН **128**, 193 (1979).
- [6] Н.Ф. Бункин, А.В. Лобеев, Г.А. Ляхов. УФН **167**, 1069 (1997).
- [7] В.И. Клейн. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Изд-во Саратов. ун-та (1995). 733 с.
- [8] J.J. Hoyt, V. Clark, D. de Fontaine, J.P. Simon, O. Lyon. Acta Met. **37**, 1597 (1989).
- [9] Н.С. Андреев, О.В. Мазурин, Е.А. Порай-Кошиц, Г.П. Роскова, В.Н. Филипович. Явление ликвации в стеклах. Наука, Л. (1974). 218 с.
- [10] В.Н. Филипович. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **3**, 1192 (1967).
- [11] H.E. Cook. Acta Met. **18**, 297 (1970).
- [12] J.S. Langer, M. Bar-on, H.D. Miller. Phys. Rev. A **11**, 1417 (1975).
- [13] H.A. Furukawa. Adv. Phys. **34**, 703 (1985).
- [14] G.F. Mazenko, O.T. Valls, M. Zanetti. Phys. Rev. B **40**, 379 (1989).
- [15] G.F. Mazenko. Phys. Rev. B **43**, 5247 (1991).
- [16] B. Ditchek, L.H. Schwartz. Ann. Rev. Mater. Sci. **9**, 219 (1979).
- [17] О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Наука, Л. (1991) 276 с.
- [18] H.A. Войшвилло. Опт. и спектр. **12**, 412 (1962).
- [19] N.S. Andreev. J. Non-Cryst. Solids **30**, 99 (1978).
- [20] R.W. Hopper. J. Non-Cryst. Solids **70**, 111 (1985).
- [21] Т.Н. Василевская, Т.В. Антропова. ФТТ **51**, 2386 (2009).
- [22] K.B. Rundman, J.E. Hilliard. Acta Met. **15**, 1025 (1967).
- [23] J. Zarzycki, F. Naudin. J. Non-Cryst. Solids **1**, 215 (1969).
- [24] J.F. Neilson. Phys. Chem. Glass. **10**, 54 (1969).
- [25] N.S. Andreev, G.G. Boiko, N.A. Bokov. J. Non-Cryst. Solids **5**, 41 (1970).
- [26] M. Tomozawa, R.K. MacCrone, H.A. Herman. Phys. Chem. Glass. **11**, 136 (1970).
- [27] G.R. Srinikasan, R. Colella, P.B. Macedo, V. Volterra. Phys. Chem. Glass. **14**, 90 (1973).
- [28] R. Yokota. J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 29 (1978).
- [29] A.F. Craievich. Phys. Rev. Lett. **47**, 1308 (1981).
- [30] R. Yokota, H. Nakajima. J. Non-Cryst. Solids **70**, 343 (1985).
- [31] Н.С. Андреев, Т.Н. Василевская. ФХС **24**, 305 (1998).
- [32] G.B. Stephenson. J. Non-Cryst. Solids **66**, 393 (1984).
- [33] G.B. Stephenson. Acta Met. **36**, 2663 (1988).
- [34] G.B. Stephenson, W.K. Warburton, W. Haller, A. Bienstock. Phys. Rev. B **43**, 13417 (1991).
- [35] Т.Н. Василевская, Н.С. Андреев. ФХС. **22**, 710 (1996).
- [36] A. Guinier. Nature **142**, 569 (1938).
- [37] J.D. van der Waals. Z. Phys. Chem. **5**, 133 (1890).
- [38] L.S. Ornstein, F. Zernike. Proc. Amst. Acta. Sci. **19**, 1312 (1917).
- [39] В.В. Голубков, А.П. Титов, Е.А. Порай-Кошиц. ПТЭ **1**, 215 (1975).
- [40] Б.М. Щедрин, Л.А. Фейгин. Кристаллография **11**, 159 (1966).
- [41] T.R. Taylor, P.W. Schmidt. Acta Phys. Austr. **25**, 293 (1967).
- [42] P.R. Bevington. Data reduction and error analysis for the physical sciences. McGraw-Hill, N.Y. (1969).
- [43] А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской. Микроскопическая теория неоднородных структур. М. (1987). 333 с.
- [44] G.Z. Wagner. Electrochem. B **65**, 581 (1961).
- [45] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ **35**, 479 (1958).
- [46] A.S. Ardell. Acta Met. **20**, 61 (1972).
- [47] Д.И. Свєргун, Л.Ф. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 280 с.
- [48] F.C. Frank. Proc. Roy. Soc. A **201**, 586 (1950).
- [49] О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Наука, Л. (1973). Т. 1. 444 с.
- [50] Г.П. Роскова. Автореф. канд. дис. ИХС АН СССР, Л. (1975). 24 с.
- [51] F.V. Di Marcello. Am. Ceram. Soc. Bull. **45**, 4, 420 (1966).
- [52] J. Schmelzer, T.N. Vasilevskaia, N.S. Andreev. In: Nucleation theory and applications / Ed. J.W.P. Schmelzer, G. Röpke, V.B. Priezhev. JINR, Dubna (1999). 510 p.