

01,16

Сравнительный анализ структуры объемных металлических стекол на основе палладия, полученных с использованием обработки расплавов флюсом

© Д.В. Лузгин¹, А.И. Базлов², А.Ю. Чурюмов², К. Georgarakis^{1,3}, А.Р. Yavari^{1,3,4}

¹ WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

³ SIMaP–CNRS, INP Grenoble, Grenoble, France

⁴ European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

E-mail: dml@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

(Поступила в Редакцию 13 марта 2013 г.)

Представлен сравнительный анализ структурных особенностей объемных металлических стекол на основе палладия, полученных разливкой в медную изложницу в атмосфере аргона после обработки расплавов флюсом и исследованных с использованием рентгеновского синхротронного излучения. Рассчитаны функции радиального распределения и проведен анализ ближнего порядка (в первой-второй координационных сферах) и среднего порядка (от третьей до нескольких следующих координационных сфер) в расположении атомов.

Работа выполнена при поддержке World Premier International Research Center Initiative (WPI), MEXT, Japan, а также при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 14.A18.21.1202).

1. Введение

Большое число объемных металлических стекол было получено в разных системах с использованием методов прямого литья в металлическую изложницу или закалки в воду, при этом их толщина достигает 100 mm [1–4]. Сплавы, богатые палладием и никелем, обработанные флюсом, в настоящий момент имеют лучшую стеклообразующую способность. Хорошо известный сплав $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ и подобные ему сплавы представляют собой объемные металлические стекла [5] со сравнительно высокой стеклообразующей способностью, особенно после обработки флюсом B_2O_3 [6]. Их структура [7], свойства [8–10], релаксационные процессы [11,12] и кристаллизация [13–15] интенсивно изучались в последние годы.

Стеклообразующая способность четверных сплавов на основе систем Pd–Ni–Cu–P [16,17] и Pd–Ni–P–Si [18] значительно выше, чем в случае тройных сплавов Pd–Ni–P [19], что соответствует принципам достижения высокой стеклообразующей способности [1,20] (для достижения максимальных размеров отливок и наименьших скоростей охлаждения состав обрабатывается флюсом). Однако даже в двойных сплавах системы Pd–Si металлические стекла могут быть получены в массивном виде после обработки расплава флюсом [21,22].

Структура различных металлических стекол изучалась при помощи дифракции рентгеновских лучей [23–26], электронной микроскопии высокого разрешения [27–32] и компьютерного моделирования [33–37]. Металлические стекла метастабильны, подвергаются релаксации [38] и расстекловыванию

(кристаллизации) при нагреве [39]. Тепловое расширение, температура стеклования T_g и изменение объема (структурная релаксация) при нагреве исследовались при помощи дилатометрии [40] и рентгеноструктурного анализа сплавов на основе La [41], а также $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [42], $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [43], $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ [44,45], $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ [46,47], $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}\text{Pd}_5$, $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5$ [48].

В настоящей работе проводится сравнение особенностей структурного строения объемных металлических стекол $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$ и $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$, исследованных методом дифракции рентгеновских лучей на просвет.

2. Методика эксперимента

Слитки сплавов изготавливались в вакуумированной кварцевой трубке путем плавления чистых шихтовых материалов Pd (99.9 wt.%), Ni (99.99 wt.%), Cu (99.99 wt.%), Si (99.9 wt.%), P (99.9999 wt.%). Для улучшения стеклообразующей способности расплавы обрабатывались флюсом B_2O_3 . Литье образцов производилось впрыскиванием расплава газообразным аргоном через сопло в кварцевой трубке в медную изложницу. Толщина образцов составляла несколько миллиметров.

Структура сплавов исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа при ускоряющем напряжении 200 kV. Толщина образцов клиновидной формы в сечениях, исследованных на просвет, составляла от нескольких десятков нанометров до порядка ~ 10 nm в самых тонких местах.

Для исследования *in situ* структуры сплавов методом дифракции рентгеновских лучей использовалось монохромное высокоэнергетическое рентгеновское излучение с энергией порядка 93 keV, полученное в синхротроне ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), который оснащен двойным кремниевым монохроматором с азотным охлаждением.

После введения поправок на рассеяние пучка, а также учета поляризации, поглощения [49] и комптоновского рассеяния [50] измеренные значения интенсивности были приведены к абсолютным электронным единицам на атом с помощью обобщенного метода [51] с учетом атомных факторов рентгеновского рассеяния и поправки на аномальную дисперсию [52]. Общий структурный фактор $S(Q)$ и интерференционная функция $Qi(Q) = Q[S(Q) - 1]$ (где $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ — модуль вектора рассеяния, θ — угол дифракции, λ — длина волны) были получены из интенсивности когерентного рассеяния с использованием факторов атомного рассеяния [53]. Для Q менее 18 nm^{-1} значения $Qi(Q)$ были плавно экстраполированы к нулю. Радиальная функция распределения RDF(R), определяющая плотность вероятности нахождения атома на расстоянии r от исходной частицы, и нормализованная парная функция распределения PDF(R) были получены преобразованием Фурье функции $Qi(Q)$ [53]. Спектры, приведенные в статье, получены при комнатной температуре, если оговорено особо.

3. Результаты

Использование просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения позволило выявить формирование аморфной фазы без четкого присутствия

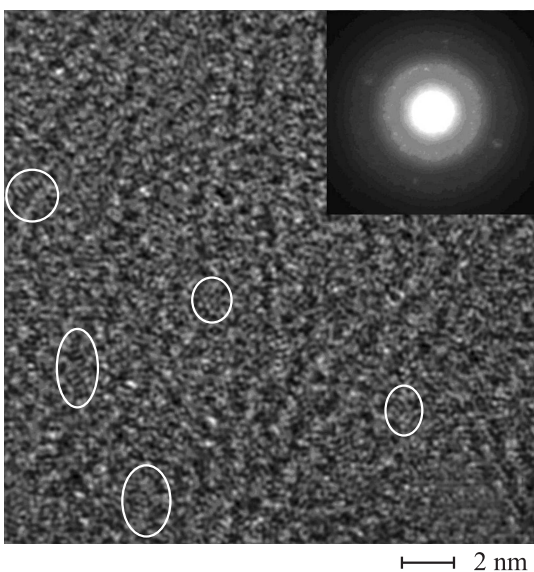


Рис. 1. Структура сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ (ПЭМ высокого разрешения). На вставке — картина нанолучевой дифракции, содержащая кроме гало от аморфной фазы рефлексы от нанокристаллической фазы.

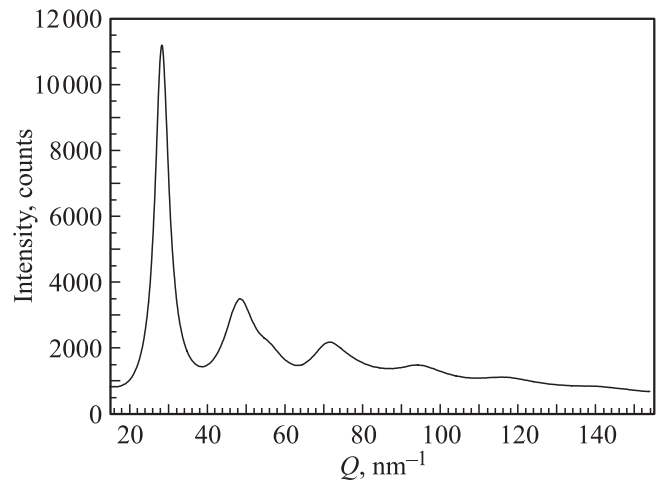


Рис. 2. Спектр рентгеновского излучения сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$.

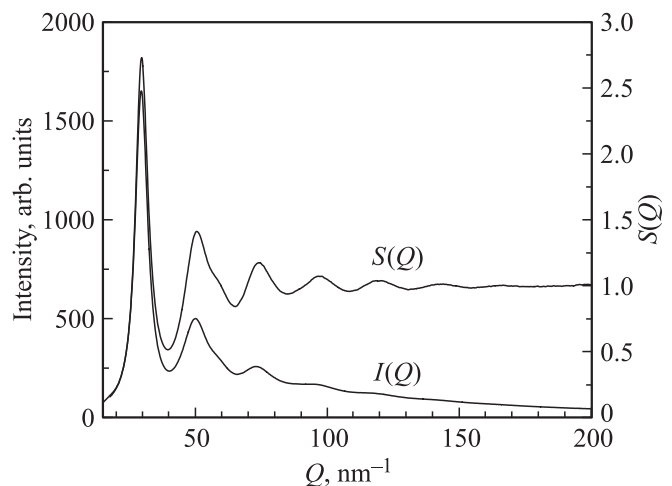


Рис. 3. Структурный фактор $S(Q)$, рассчитанный по профилю интенсивности дифракции рентгеновских лучей $I(Q)$ для сплава $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$.

кристаллических частиц в виде атомных плоскостей в сплавах $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$ и $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$. В то же время видны некоторые районы с высокой степенью среднего порядка с корреляцией до нескольких межатомных расстояний. В структуре сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ присутствуют не только зоны среднего порядка (рис. 1), но и наночастицы (рис. 1, вставка), хотя данный сплав является рентгеноаморфным (рис. 2).

Экспериментальные спектры, полученные с использованием синхротронного излучения, были дополнительно обработаны в соответствии с процедурой, описанной выше. Структурный фактор $S(Q)$, рассчитанный по профилю интенсивности дифракции рентгеновских лучей $I(Q)$ для сплава $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$, после необходимых корректировок представлен в качестве примера на рис. 3.

Типичные парные функции распределения атомов PDF(R) исследуемых сплавов, полученные преобразова-

Расположение максимумов в PDF(R) (R_j и r^{av} в nm) и КЧ1

Сплав		R_{1-1}	R_{1-2}	R_{2-1}	R_{2-2}	R_3	R_4	r_1^{av}	КЧ1
Pd _{42.5} Cu ₃₀ Ni _{7.5} P ₂₀	abs	0.2232	0.2742	0.4539	0.5291	0.6902	0.9170	0.1276	12.6
	R/r_i^{av}	1.7492	2.1489	3.5572	4.1466	5.4091	7.1865		
	R_R	-0.0064	0.0123	0.0092	0.0060	0.0181	0.0135		
Pd ₄₀ Ni ₄₀ Si ₄ P ₁₆	abs	0.225	0.271	0.4487	0.5255	0.6757	0.8986	0.1268	12.1
	R/r_i^{av}	1.7745	2.1372	3.5386	4.1443	5.3289	7.0868		
	R_R	0.0080	0.0068	0.0039	0.0054	0.0030	-0.0006		
Pd ₈₁ Si ₁₉	abs	—	0.2782	0.4647	0.5443	0.6949	0.9349	0.1336	9.4
	R/r_i^{av}	—	2.0823	3.4783	4.0741	5.2014	6.9978		
	R_R	—	-0.0190	-0.0132	-0.0116	-0.0210	-0.0131		
Среднее для трех сплавов	av	0.2241	0.2745	0.4558	0.5330	0.6869	0.9168	0.1293	
Пик		P_{1-1}	P_{1-2}	P_{2-1}	P_{2-2}	P_3	P_4		

нием Фурье от интерференционной функции, приведены на рис. 4. Как показано на рис. 4 наличие среднего порядка [54], связанного с максимумами PDF(R), было об-

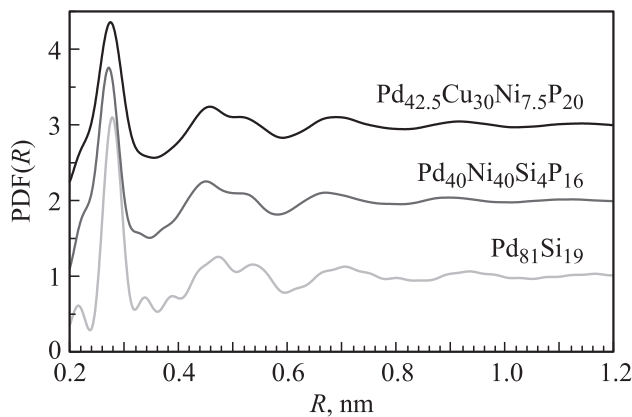


Рис. 4. Функции PDF(R) для металлических стекол на основе Pd.

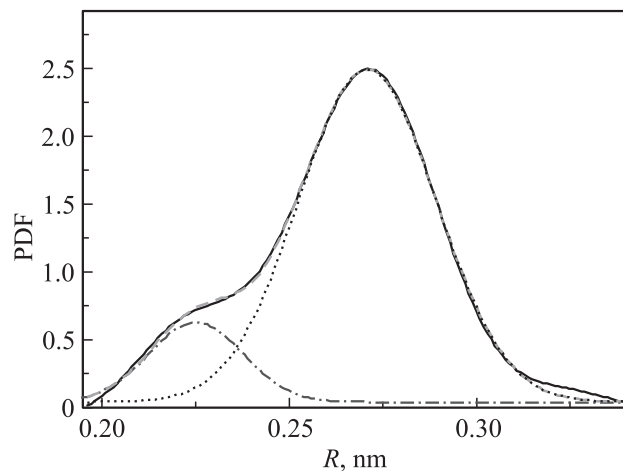


Рис. 5. Расщепление первого максимума сплава Pd₄₀Ni₄₀Si₄P₁₆ (сплошная линия) на два пика функцией Гаусса (пунктирная и штрихпунктирная линии) и суммарный график (штриховая линия). Результирующее значение коэффициента детерминации $R^2 = 0.99$.

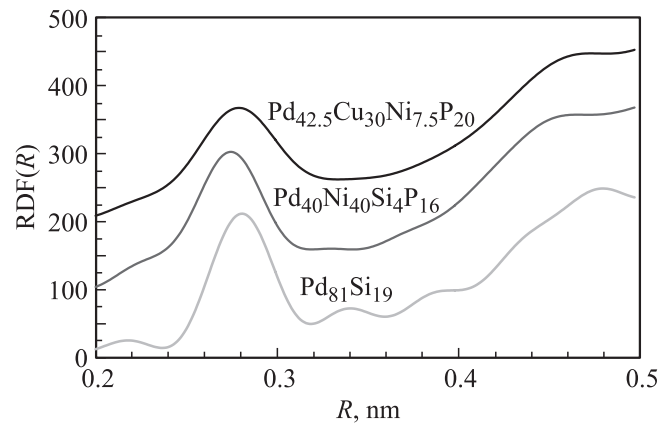


Рис. 6. Функции RDF(R) для металлических стекол на основе Pd.

наружено до межатомных расстояний ~ 1.2 nm и более. Поскольку строение максимумов мало зависит от значения обрезания по Q при преобразовании Фурье (при использованных значениях Q до $140-200$ nm⁻¹), можно считать, что данный порядок не является артефактом.

Как показано на рис. 5, функции PDF(R) сплавов Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ и Pd₄₀Ni₄₀Si₄P₁₆ в первой и второй координационных сферах имеют по меньшей мере по два максимума. Первый максимум PDF(R) — от 0.2 до 0.35 nm (с откорректированной базовой линией) — был расщеплен с использованием двух функций Гаусса, что дало разумное соответствие с оригинальной функцией PDF(R) (рис. 5). Такое же расщепление на два пика было проведено и для второй координационной сферы. Максимумы, соответствующие третьей и четвертой координационным сферам, были достаточно хорошо описаны одним пиком функции Гаусса с коэффициентом детерминации R^2 , близким к 0.99.

Функции RDF(R) для массивных металлических стекол на основе Pd представлены на рис. 6. Эти функции были использованы для нахождения координационного числа в первой координационной сфере (КЧ1).

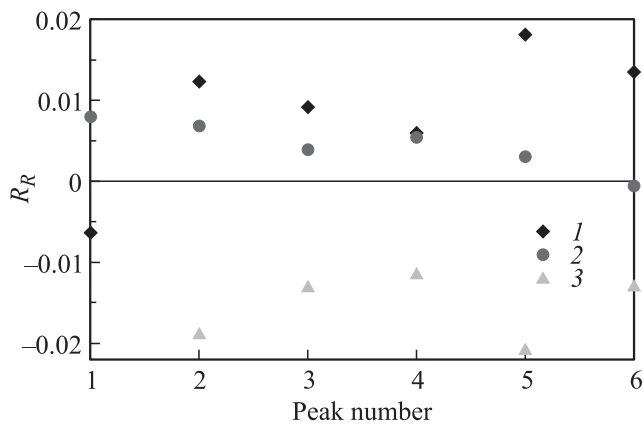


Рис. 7. Значения R_R для металлических стекол на основе Pd. 1 — $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$, 2 — $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$, 3 — $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$.

4. Обсуждение результатов

Положение максимумов в функции распределения PDF(R) представлено в таблице. Атомные радиусы компонентов по Гольдшмидту составили $r_{\text{Cu}} = 0.128$ nm, $r_{\text{Ni}} = 0.125$ nm [55], $r_{\text{Pd}} = 0.138$ nm, $r_{\text{Si}} = 0.115$ nm и $r_{\text{P}} = 0.106$ nm [56]. Таким образом, можно рассчитать средневзвешенный атомный радиус для каждого сплава, используя формулу $r_i^{\text{av}} = \Sigma(C_i r_i)$, где C_i — атомная доля компонента, r_i — атомный радиус компонента. Позиция максимума R_{1-1} в четверных сплавах (рис. 4 и таблица) соответствует атомным расстояниям Cu, Ni–P и Cu, Ni–Si, в то время как в двойном сплаве данный максимум отсутствует. Относительная разница положения пиков R_R (таблица) рассчитывается следующим образом:

$$R_R = r^{\text{av}}(R_j/r_i^{\text{av}} - R_j^{\text{av}}/r^{\text{av}})/R_j^{\text{av}}, \quad (1)$$

где R_j — позиция j -го пика, R_j^{av} — средняя позиция j -го пика для всех трех сплавов, а r^{av} — средневзвешенное значение атомного радиуса для всех трех сплавов (рис. 7). Значение КЧ1 также представлено в таблице (abs означает абсолютное значение). Значение R_R может косвенно свидетельствовать о плотности упаковки структуры одного сплава по отношению к другим.

В случае сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ некоторые атомы находятся в наночастицах и не вносят вклада в указанное координационное число, которое значительно меньше, чем в других сплавах. Отрицательные значения R_R в случае сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ могут быть связаны с наличием в структуре нанокристаллов. Однако сплавы $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ и $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$ также демонстрируют некоторые структурные различия. Значения R_R для пиков сплава $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ в основном превышают те же значения для сплава $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$, что, по-видимому, отображает различия в структуре. В то же время данный подход позволяет описать их состав общей формулой $\text{Pd}_{40+x}\text{TM}_{40-x}\text{M}_{20}$, где TM означает

переходный металл, а M — металлоид. Можно поспорить, является ли медь переходным металлом, поскольку находится в подгруппе B Периодической системы Менделеева и имеет заполненный d -уровень. В то же время медь и никель в аморфных сплавах проявляют близкие свойства, растворяются в твердом состоянии друг в друге и в палладии (за исключением фазового расслоения при длительных выдержках) и образуют многочисленные фазы с Si и P.

Набор относительно резких пиков на рис. 4 для образца стеклообразного сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ при 0.22, 0.34, 0.39, 0.48, 0.55 nm указывает на существование наноразмерных упорядоченных областей в данном сплаве, которые также видны на рис. 1, но не выявляются с помощью обычного рентгеноструктурного анализа (рис. 2), так как их размер составляет около 1–3 nm. Ранее наноразмерные упорядоченные области в образцах сплавов Pd–Si были обнаружены с помощью ПЭМ и был предложен призматический характер их структуры [57,58]. Структура наноразмерных упорядоченных областей (кластеров) в аморфных сплавах $\text{Pd}_{75}\text{Si}_{25}$ оказалась близкой к фазе Pd_2Si с гексагональной решеткой с параметрами решетки $a = 0.715$ nm, $c = 0.312$ nm. В работе [59] методом электронной микроскопии также было обнаружено наличие ГЦК Pd-подобных кластеров в сплавах Pd–Cu–Si и Pd–Ni–P при подходящих условиях фокусировки.

Пики при 0.39, 0.48, 0.55 nm на рис. 4 соответствуют ГЦК-Pd. Пик, соответствующий ближайшему межатомному расстоянию 0.275 nm, по-видимому, экранирован максимумом от аморфной фазы. Индексация одной из картин нанолучевой дифракции также подтвердила формирование наночастиц Pd. С другой стороны, наличие пиков при 0.22 и 0.34 nm указывает на образование наноразмерных упорядоченных областей, соответствующих другой, вероятно интерметаллической, фазе. В то же время эти пики исчезают при нагреве сплава в вакууме и переходе образца в жидкое состояние (рис. 8).

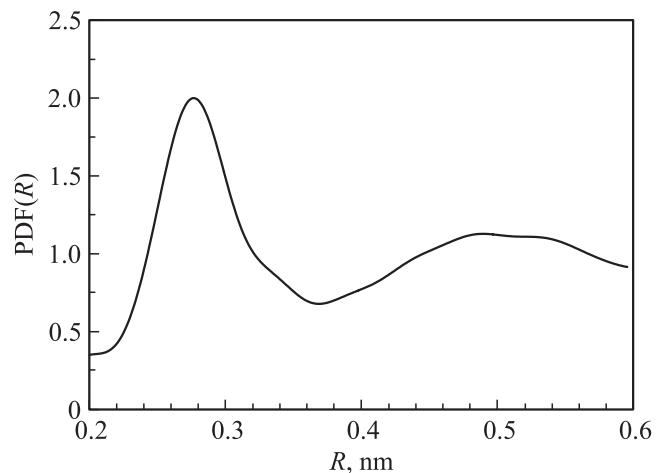


Рис. 8. Функция PDF(R) для сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ при 1273 K.

Функции PDF(R) сплавов Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ и Pd₄₀Ni₄₀Si₄P₁₆ в первой координационной сфере имеют по меньшей мере два максимума. Первый субпик (P_{1-1}) в основном соответствует атомным парам Cu–P и Ni–P, в то время как второй субпик при 0.274 nm (P_{1-2}) в основном соответствует смеси атомных пар Pd–Pd, Pd–Cu и Pd–Ni. Расчетные межатомные расстояния для атомных пар Cu–P и Ni–P равны 0.234 и 0.231 nm, соответственно. Несмотря на то, что эти значения больше, чем экспериментальные для сплавов Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ и Pd₄₀Ni₄₀Si₄P₁₆ (0.223 и 0.225 nm соответственно), следует ожидать сокращения межатомного расстояния в соответствии с крайне отрицательной энтальпией смешения между этими элементами. Подобное сокращение межатомных расстояний по сравнению с расчетными значениями, полученными из радиусов Гольдшмидта, наблюдается в Pd–Ni–P [60] и других сплавах [61] ввиду наличия сильного взаимодействия между атомами металлов и фосфора. Межатомные расстояния для атомных пар Pd–Pd, Pd–Cu и Pd–Ni, рассчитанные с использованием атомных радиусов Гольдшмидта, равны 0.276, 0.266 и 0.263 nm соответственно, что достаточно близко к 0.274 и 0.271 nm, отвечающим центру масс P_{1-2} для сплавов Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ и Pd₄₀Ni₄₀Si₄P₁₆. Меньшее значение центра масс P_{1-2} для Pd₄₀Ni₄₀Si₄P₁₆ соответствует меньшему содержанию палладия в данном сплаве.

Пики функции PDF(R), соответствующие третьей и последующим координационным сферам, могут свидетельствовать о наличии порядка средней дальности в данных сплавах, отвечающего за плотную упаковку атомных кластеров, обнаруженных в аморфных сплавах [27,34,35]. Об этом также косвенно свидетельствует относительно высокая плотность (низкий удельный объем) объемных металлических стекол, которая всего на 0.5% ниже, чем плотность данных сплавов в кристаллическом состоянии [62,63]. В то же время, например, при плавлении кристаллического образца имеют место большие изменения плотности.

5. Заключение

Получены функции радиального распределения сплавов Pd₈₁Si₁₉, Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ и Pd₄₀Ni₄₀Si₄P₁₆ и исследовано положение максимумов, соответствующих наиболее вероятным положениям атомов. Показано наличие ближнего (первая-вторая координационные сферы, от 0.2 до 0.6 nm) и среднего порядка (как минимум третья-пятая сферы, до 1.2–1.5 nm). Для максимумов ближнего порядка получены соответствующие расстояния для атомных пар. Имеющиеся различия в атомном строении данных сплавов проявляются в смещении максимумов PDF(R) разных координационных сфер по отношению к средневзвешенному атомному радиусу. Набор относительно резких пиков стеклообразного сплава Pd₈₁Si₁₉

указывает на существование наноразмерных упорядоченных областей в данном сплаве типа ГЦК-Pd, что подтверждается методом электронной микроскопии, а также, вероятно, наночастиц интерметаллидного соединения.

Список литературы

- [1] A. Inoue. *Acta Mater.* **48**, 279 (2000).
- [2] W.L. Johnson. *MRS Bull.* **24**, 42 (1999).
- [3] T. Egami. *Mater. Trans.* **43**, 510 (2002).
- [4] A.R. Yavari, A. Inoue. *MRS 1998 Fall-Meeting Proc.* **554**, 21 (1999).
- [5] H.S. Chen. *Rep. Prog. Phys.* **43**, 353 (1980).
- [6] A.J. Drehman, A.L. Greer, D. Turnbull. *Appl. Phys. Lett.* **41**, 716 (1982).
- [7] H.G. Read, K. Mono, A.P. Tsai, A. Inoue. *Mater. Sci. Eng. A.* **226–228**, 453 (1997).
- [8] G. Wilde, G.P. Gorler, R. Willnecker, G. Dietz. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 397 (1994).
- [9] A. Aronin, G. Abrosimova, I. Zver'kova, D. Lang, R. Lück. *J. Non-Cryst. Solids* **208**, 139 (1996).
- [10] G. Wilde, S.G. Klose, W. Soellner, G.P. Gorler, K. Jeropoulos, R. Willnecker, H.J. Fecht. *Mater. Sci. Eng. A* **226–228**, 434 (1997).
- [11] O. Haruyama, K. Sugiyama, M. Sakurai, Y. Wased. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 3053 (2007).
- [12] G.W. Koebrugge, J. Sietsma, A. Beukel. *Acta Met. Mater.* **40**, 753 (1992).
- [13] A. Garcia-Escorial, A.L. Greer. *J. Mater. Sci.* **22**, 4388 (1987).
- [14] A.R. Yavari, S. Hamar-Thilbauld, H.R. Sinning. *Scripta Met.* **22**, 1231 (1988).
- [15] Z. Jiang, K. Saksl, N. Nishiyama, A. Inoue. *J. Appl. Phys.* **92**, 3651 (2002).
- [16] N. Nishiyama, A. Inoue. *Mater. Trans. JIM* **37**, 1531 (1996).
- [17] I.-R. Lu, G. Wilde, G.P. Görlner, R. Willnecker. *J. Non-Cryst. Solids* **250–252**, 577 (1999).
- [18] N. Chen, L. Gu, G.Q. Xie, D.V. Louzguine-Luzgin, A.R. Yavari, G. Vaughan, S.D. Imhoff, J.H. Perepezko, T. Abe, A. Inoue. *Acta Mater.* **58**, 5886 (2010).
- [19] H.S. Chen. *Acta Met.* **22**, 1505 (1974).
- [20] D.V. Louzguine-Luzgin, D.B. Miracle, L. Louzguina-Luzgina, A. Inoue. *J. Appl. Phys.* **108**, 103 511 (2010).
- [21] K.F. Yao, N. Chen. *Science in China. Ser.: G Physics Mechanics and Astronomy* **51**, 414 (2008).
- [22] D.V. Louzguine-Luzgin, K. Georgarakis, V. Zadorozhnyy, N. Chen, K. Nakayama, G. Vaughan, A.R. Yavari, A. Inoue. *Intermetallics* **20**, 135 (2012).
- [23] K. Suzuki. In: *Proc. of the 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals / Eds T. Masumoto, K. Suzuki.* Japan Institute of Metals, Sendai (1982). V. 1. P. 309.
- [24] Y. Waseda, H.S. Chen. *Phys. Status Solidi A* **49**, 387, (1978).
- [25] E. Matsubara, Y. Waseda. *Mater. Trans. JIM* **36**, 883 (1995).
- [26] M.J. Kramer, R.T. Ott, D.J. Sordelet. *J. Mater. Res.* **22**, 382 (2007).
- [27] H.W. Sheng, W.K. Luo, F.M. Alamgir, J.M. Bai, E. Ma. *Nature* **439**, 419 (2006).
- [28] A. Hirata, Y. Hirotsu, T. Ohkubo, N. Tanaka, T.G. Nieh. *Intermetallics* **14**, 903 (2006).
- [29] A.R. Yavari. *Nature* **439**, 405 (2006).
- [30] Г.Е. Абросимова. *УФН* **181**, 1265 (2011).

- [31] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Е.Ю. Игнатъева. ФТТ **48**, 3, 523 (2006).
- [32] А.М. Глезер. Рос. хим. жур. **XLVI**, 5, 57 (2002).
- [33] J.D. Bernal. Nature **185**, 68 (1960).
- [34] D.V. Miracle, T. Egami, K.M. Flores, K.F. Kelton. MRS Bull. **32**, 629 (2007).
- [35] D.V. Miracle. Nature Mater. **3**, 697 (2004).
- [36] D.V. Miracle. Acta Mater. **54**, 4317 (2006).
- [37] Г.А. Петраковский. УФН **134**, 305 (1981).
- [38] Г.В. Афонин, А.С. Макаров, А.В. Лысенко, А.А. Калоян, В.А. Хоник. Металловедение и терм. обраб. металлов **5**, 19 (2012).
- [39] D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue. J. Nanosci. Nanotechnol. **5**, 999 (2005).
- [40] D. Schermeyer, H. Neuhäuser. Mater. Sci. Eng. A **226–228**, 846 (1997).
- [41] Q.K. Jiang, Z.Y. Chang, X.D. Wang, J.Z. Jiang. Met. Mater. Trans. A **41**, 1634 (2010).
- [42] T.J. Egami. J. Mater. Sci. **13**, 2587 (1978).
- [43] N. Mattern, H. Hermann, S. Roth, J. Sakowski, M.P. Macht, P. Jovari, J. Jiang. Appl. Phys. Lett. **82**, 2589 (2003).
- [44] K. Georgarakis, D.V. Louzguine-Luzgin, J. Antonowicz, G. Vaughan, A.R. Yavari, T. Egami, A. Inoue. Acta Mater. **59**, 708 (2011).
- [45] D.V. Louzguine-Luzgin, R. Belosludov, A.R. Yavari, K. Georgarakis, G. Vaughan, Y. Kawazoe, T. Egami, A. Inoue. J. Appl. Phys. **110**, 043 519 (2011).
- [46] A.R. Yavari, N. Nikolov, N. Nishiyama, T. Zhang, A. Inoue, J.L. Uriarte, G. Heunen. Mater. Sci. Eng. A **375–377**, 709 (2004).
- [47] A.R. Yavari, A. Le Moulec, A. Inoue, N. Nishiyama, N. Lupu, E. Matsubara, W.J. Botta, G. Vaughan, M. Di Michiel, A. Kvik. Acta Mater. **53**, 1611 (2005).
- [48] D.V. Louzguine, A.R. Yavari, K. Ota, G. Vaughan, A. Inoue. J. Non-Cryst. Solids **351**, 1639 (2005).
- [49] C.N.J. Wagner. J. Non-Cryst. Solids **1**, 31 (1978).
- [50] D.T. Cromer. J. Chem. Phys. **47**, 4857 (1969).
- [51] C.N.J. Wagner, H. Ocken, M.L. Joshi. Z. Naturforsch. **20a**, 325 (1965).
- [52] International tables for X-ray crystallography / Eds J.A. Ibers, W.C. Hamilton. Kynoch, Birmingham (1974). V. 4. P. 1.
- [53] Y. Waseda. The structure of non-crystalline materials. McGraw-Hill, N.Y. (1980). 670 p.
- [54] D.V. Louzguine-Luzgin, K. Georgarakis, A.R. Yavari, G. Vaughan, G. Xie, A. Inoue. J. Mater. Res. **24**, 274 (2009).
- [55] W.F. Gale, T.C. Totemeier. Smithells metals reference book. 8th ed. Elsevier Butterworth–Heinemann Ltd., Oxford, UK (2004), P. 4.
- [56] N. Senkov, D.V. Miracle. Mater. Res. Bull. **36**, 2183 (2001).
- [57] M. Matsushita, Y. Hirotsu, T. Ohkubo, T. Oikawa, A. Makino. Mater. Sci. Eng. A **217/218**, 392 (1996).
- [58] F. Lancon, L. Billard, J. Laugier, A. Chamberod. J. de Phys. **46**, 235 (1985).
- [59] Y. Hirotsu, T. Ohkubo, M. Matsushita. Microsc. Res. Tech. **40**, 284 (1998).
- [60] D.V. Louzguine-Luzgin, J. Antonowicz, K. Georgarakis, G. Vaughan, A.R. Yavari, A. Inoue. J. Alloys Comp. **466**, 106 (2008).
- [61] A. Hirata, Y. Hirotsu, S. Kuboya, T.G. Nieh. Intermetallics **16**, 491 (2008).
- [62] A. Inoue, T. Negishi, H.M. Kimura, T. Zhang, A.R. Yavari. Mater. Trans. JIM **39**, 318 (1998).
- [63] D.V. Louzguine-Luzgin, N. Chen, V.Yu. Zadorozhnyy, I. Seki, A. Inoue. Intermetallics **33**, 67 (2013).