

Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах

© Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Н.Н. Холстинина

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: gea@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2009 г.
В окончательной редакции 7 октября 2009 г.)

Обсуждается возможность определения долей кристаллической и аморфной фаз по данным рентгено-структурных исследований частично кристаллических сплавов. Исследована кристаллизация аморфного микропровода состава $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$. Кристаллизация приводит к образованию α -Fe и Fe(Si). Проанализированы рентгенограммы серии образцов, содержащих разное количество кристаллической и аморфной фаз. Определен угловой диапазон и построен градуировочный график, который может быть использован для определения долей аморфной и кристаллической составляющих в аморфно-кристаллических образцах.

Авторы благодарят РФФИ (проекты № 07-02-00424, 07-02-91590, 09-02-00529) за финансовую поддержку.

1. Введение

Металлические стекла, или аморфные сплавы, обладают хорошими физико-химическими свойствами, сравнимыми со свойствами их кристаллических аналогов. Некоторые свойства могут быть улучшены путем создания частично кристаллической структуры, состоящей из аморфной и кристаллической фаз. Одним из первых сплавов с такой композитной аморфно-кристаллической структурой был сплав на основе железа $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, получивший название Finemet и являющийся магнитомягким материалом с высокими значениями магнитной проницаемости и намагниченности насыщения [1,2]. Этот нанокристаллический сплав был получен путем скоростной закалки расплава и последующего отжига, приводящего к образованию нанокристаллической структуры. Позже нанокристаллическая структура была сформирована методом контролируемой кристаллизации (термообработкой аморфных металлических сплавов) в ряде систем. После окончания первичной стадии кристаллизации такие материалы состоят из нанокристаллов и аморфной матрицы, отделяющей нанокристаллы друг от друга. Поскольку структура является двухфазной, свойства материала зависят от объемной доли аморфной и нанокристаллической фаз.

Существует несколько методов оценки доли фаз в многофазных системах. В случае кристаллических сплавов можно использовать различные компьютерные программы (например, PCW23 [3]), основанные на сравнении экспериментальной и расчетной дифракционных картин. Для вычисления интенсивности рассеяния рентгеновских лучей используется известная формула [4]

$$I = I_0 A(\mu, \theta) L(\theta) P(\theta) F^2(hkl) \exp(-2M) p V, \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность падающего пучка, $A(\mu, \theta)$ — фактор поглощения, $L(\theta) P(\theta)$ — комбинированный угловой фактор, $\exp(-2M)$ — температурный фактор, p —

фактор повторяемости плоскостей, V — облучаемый объем образца и, наконец, $F^2(hkl)$ — структурный фактор, зависящий от положения атомов в кристаллической решетке. При использовании этого метода, естественно, необходимо знать положения атомов в той или иной структуре. В кристаллической структуре положения атомов в решетке обычно известны, поэтому подобные программы используются довольно широко.

К сожалению, подобные методы неприемлемы для исследования аморфных материалов. Интенсивность рассеяния аморфной фазой определяется формулой [5]

$$I(S) = N F^2(S) \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi R^2 [\rho(R) - \rho_0] \left(\frac{\sin SR}{SR} \right) dR \right\}, \quad (2)$$

где N — полное число атомов в единице объема, $F(S)$ — амплитуда рассеяния, $\rho(R)$ — число атомов в единице объема, находящихся на расстоянии R от выбранного атома, ρ_0 — среднее число атомов в единице объема, S — волновой вектор. На ранних этапах исследований было предложено несколько моделей структуры аморфных сплавов. Первой моделью была модель хаотической плотной упаковки жестких сфер [6], с помощью которой удавалось достаточно успешно описывать функции распределения атомов в аморфной структуре. Позже эта модель была усовершенствована путем введения межатомных потенциалов (модель мягких сфер), что позволило строить парные функции распределения атомов [7,8] с более реалистическими значениями положения и интенсивности основной части и плеча второго максимума функции распределения. Однако определяемая в рамках этих моделей плотность аморфной структуры оставалась весьма далекой от реальных значений. Помимо моделей хаотической упаковки сфер и микрокристалличе-

ской модели, предполагавшей, что структуры состоят из экстремально мелких кристаллов, обсуждался целый ряд промежуточных или комбинированных вариантов. Однако исследования показали, что, с одной стороны, ни одна из предложенных моделей не позволяет описать эволюцию структуры при различных воздействиях и, с другой стороны, использование большого количества подгоночных параметров в моделях приводит к парадоксальной ситуации, когда одну и ту же рентгенограмму можно описать на базе противоположных моделей (микрорекристаллической и хаотической плотной упаковки). Поэтому существуют серьезные трудности моделирования кривой рассеяния аморфной структурой. Кроме того, необходимо отметить, что в случае аморфно-кристаллических образцов происходит неизбежное сравнение рассеяния от аморфной фазы с дифракцией от фазы кристаллической.

Как правило, доли кристаллической и аморфной фаз в аморфно-кристаллических образцах определяют по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) или измерения электросопротивления. При определении доли кристаллической фазы методом калориметрии предполагается, что площадь экзотермического пика на термограмме пропорциональна доле кристаллической фазы, сформировавшейся в аморфной матрице на стадии кристаллизации, соответствующей данному пику. Объемная доля V_{cr} кристаллической фазы, образовавшейся в процессе фазового превращения при нагреве до определенной температуры, может быть вычислена по уменьшению энтальпии первичной кристаллизации, измеренной по площади первого пика при последующем нагревании. Аналогичный подход используется и при вычислении доли кристаллизующейся фазы при измерениях электросопротивления. Определение доли кристаллической фазы при ДСК-измерениях основывается на следующих предположениях: а) объемная доля кристаллической части материала пропорциональна теплоте, выделяющейся при фазовом превращении; б) теплоты образования разных фаз одинаковы. Первое условие справедливо только в том случае, если в сплаве при этом не протекает больше никаких процессов. В ряде случаев такой подход оправдан, поскольку теплоты образования разных фаз действительно бывают близкими, однако первичная кристаллизация может сопровождаться эволюцией структуры аморфной фазы, изменением ее состава, образованием новых аморфных фаз и так далее, и тогда такие методы определения доли фаз оказываются неприемлемыми. Еще одним слабым местом указанного подхода является возможное увеличение доли кристаллической фазы в процессе охлаждения образца.

Для определения доли кристаллической фазы в частично кристаллических образцах по данным рентгеноструктурного анализа Хуанг [9] предложил использовать сравнение интегральных интенсивностей пиков от аморфной и кристаллической фаз. В этом случае объемная доля кристаллической фазы V_{cr} может быть

определена из простого соотношения

$$V_{cr} = I_{cr}/(I_{cr} + \alpha I_a), \quad (3)$$

где I_{cr} и I_a — интегральные интенсивности отражений от кристаллической и аморфной фазы (в исследуемом угловом интервале) соответственно, а α — некая константа (параметр Хуанга), которая может быть разной в различных системах. Величина $\alpha = 1.05$ для сплава Finemet [10] и $\alpha = 0.37$ для сплава $Al_{88}Ni_4Sm_8$ [11]. В работе [11] было показано, что объемная доля кристаллической фазы, определенная разными методами, может заметно различаться.

Самым простым способом решения этой проблемы может быть экспериментальное исследование образцов с заранее известным разным соотношением долей аморфной и кристаллической фаз. В этом случае можно сравнить рентгенограммы таких образцов и использовать полученные результаты для анализа структуры с неизвестным соотношением кристаллической и аморфной фаз. Поэтому целью настоящей работы было проведение экспериментального исследования структуры образцов с разным соотношением аморфной и кристаллической фаз и определение долей кристаллической и аморфной фаз в частично кристаллических образцах. Для исследования были выбраны образцы микропровода на основе железа.

2. Методика эксперимента

Аморфный микропровод состава $Fe_{73.9}B_{13.2}Si_{10.9}C_2$ был получен методом Улитовского–Тейлора, при котором формируется композитный микропровод, состоящий из металлической сердцевинки и стеклянной оболочки. Общий диаметр микропровода составлял $25 \mu m$, диаметр металлической сердцевинки — $19 \mu m$. Образцы отжигали при разных температурах в течение 1 h.

Исследования структуры исходных и отожженных образцов проводили методом рентгенографии на дифрактометре Siemens D500 с использованием $Fe K\alpha$ -излучения. После того как были установлены условия отжига, обеспечивающего полную кристаллизацию микропровода, полностью закристаллизованный микропровод использовался для приготовления образцов с аморфно-кристаллической структурой. Перед проведением рентгеноструктурных исследований микропровода освобождались от стеклянной изоляции. Была приготовлена серия комбинированных образцов, содержащих различное количество отрезков аморфного и закристаллизованного микропровода одинаковой длины. Образцы, содержащие N_1 отрезков полностью закристаллизованного микропровода и N_2 отрезков исходного аморфного микропровода, помещались в один слой на сапфировую подложку и закреплялись по концам. Качество укладки контролировалось с помощью оптической микроскопии. Обычно использовалась серия из 20 отрезков

($N_1 + N_2 = 20$) длиной около 10 см каждый. Измерения проводились с шагом 0.05° (2θ). Для определения интегральных интенсивностей полученные отражения аппроксимировались гауссианами, подгонка проводилась по стандартному методу наименьших квадратов.

3. Результаты эксперимента

После получения микропровода были аморфными. Отжиг при температурах ниже 400°C в течение 1 h не приводил к кристаллизации аморфной фазы. При повышении температуры отжига до 420°C наряду с диффузным гало на рентгенограммах появляются дифракционные пики, указывающие на начало кристаллизации.

На рис. 1 показаны рентгенограммы образцов, отожженных при 420°C (кривая 1) и 450°C (кривая 2). С повышением температуры отжига доля кристаллической фазы увеличивается. Рентгенограммы частично закристаллизованных образцов содержат дифракционные отражения от кристаллической фазы и диффузные гало от аморфной фазы. После сглаживания и вычитания фона рентгенограммы анализировались с помощью специальной программы, позволяющей оценить вклад каждой из фаз. Профили отражения от кристаллической и аморфной фаз описывались с помощью функции Гаусса. При разложении накладывающихся диффузных гало и дифракционных пиков использовались параметры гауссиана, полученные при описании диффузного гало исходной аморфной фазы. На рис. 2 показан пример такого разложения для образца, отожженного при 450°C .

На начальной стадии кристаллизации в аморфной матрице образуются кристаллы $\alpha\text{-Fe}$ ($Im\bar{3}m$, $a = 2.8664 \text{ \AA}$, ASTM 6-696) и твердого раствора $\text{Fe}(\text{Si})$ ($Im\bar{3}m$, $a = 2.841 \text{ \AA}$, ASTM-35-519). В соответствии

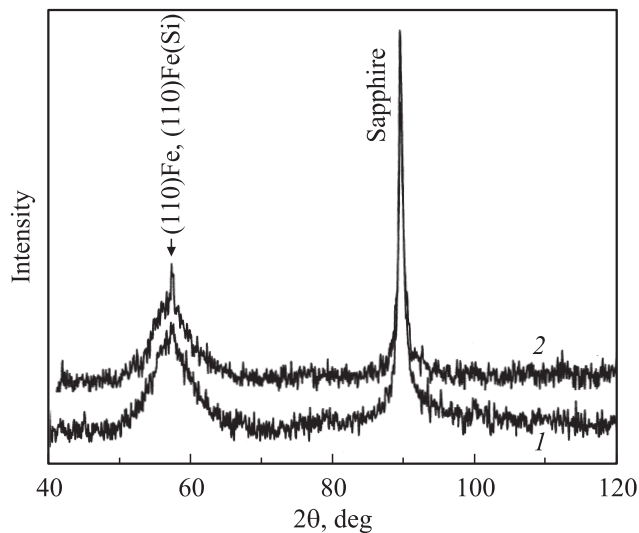


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, отожженных при 420°C (1) и 450°C (2).

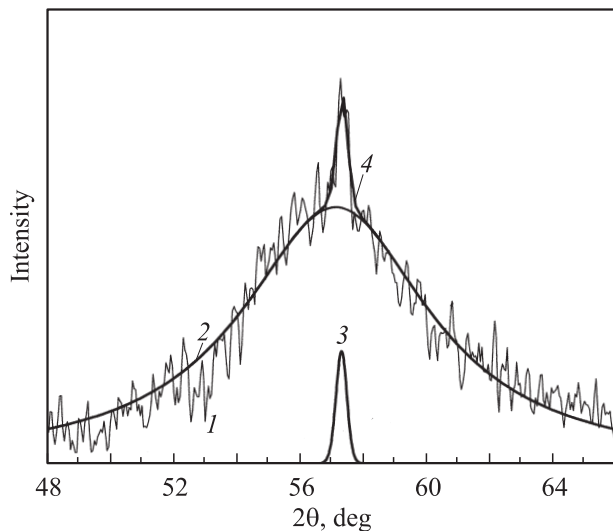


Рис. 2. Рентгенограмма образца, отожженного при 450°C . Экспериментальная кривая (1) и рассчитанные кривые: аморфная фаза (2), кристаллическая фаза (3) и суммарная (аморфная + кристаллическая) (4).

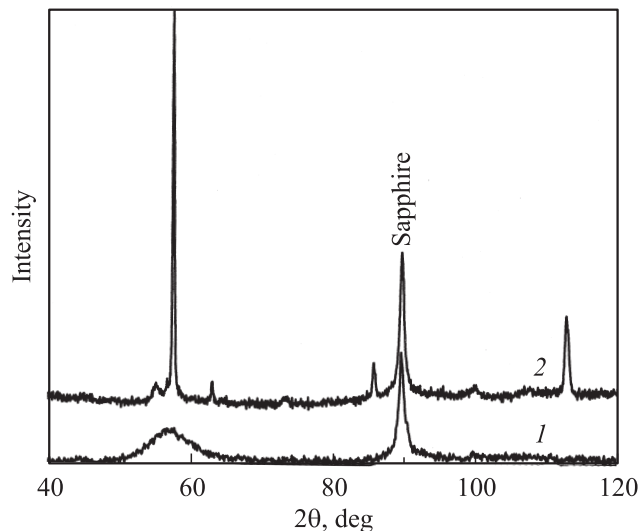


Рис. 3. Рентгенограммы исходного (1) и отожженного при 600°C образцов.

с результатами рентгенографических и электронно-микроскопических исследований после отжига при 600°C образцы являются полностью кристаллическими. На рис. 3 приведены рентгенограммы исходного образца (1) и отожженного при 600°C (2). На рисунке видны также отражения от сапфировой подложки.

Как было отмечено выше, объемная доля кристаллической фазы в частично кристаллических сплавах часто оценивается по формуле (3). Однако коэффициент α неизвестен. Для определения величины α была измерена серия рентгенограмм. Целью этих измерений было вычисление соотношения $I_{\text{cr}}/(I_{\text{cr}} + I_{\text{a}})$ для ряда образцов с известным значением величины V_{cr} .

Для проведения указанных измерений были приготовлены образцы, состоящие из отрезков аморфного и закристаллизованного микропровода. Для того чтобы исключить возможное присутствие аморфной фазы в образце, использовали микропровод, отожженный при 650°C . Со всех образцов (и аморфных, и кристаллических) была предварительно снята изоляция. Каждый образец в серии состоял из N_1 штук кристаллических отрезков и N_2 штук аморфных отрезков (исходного микропровода) одного и того же размера. Так, например, из 2 кристаллических и 18 аморфных отрезков составлялся образец, содержащий 10% кристаллической фазы ($V_{\text{cr}} = 10\%$), из 4 кристаллических и 16 аморфных — образец, содержащий 20% кристаллической фазы ($V_{\text{cr}} = 20\%$), и т.д. Полученные рентгенограммы представлены на рис. 4. На этом рисунке кривая 1 соответствует 100% аморфной фазы, кривая 2 — образцу, содержащему 90% аморфной (A) + 10% кристаллической (Cr) фазы, кривая 3 — 80%A + 20%Cr, кривая 4 — 60%A + 40%Cr, кривая 5 — 40%A + 60%Cr,

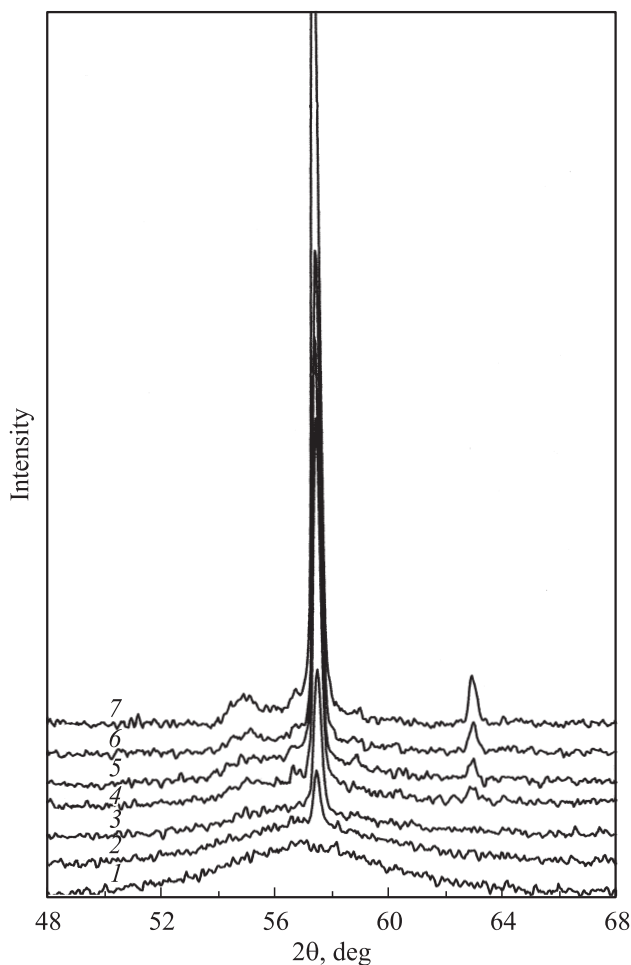


Рис. 4. Рентгенограммы образцов, содержащих различное количество кристаллических микропроводков: 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), 60 (5), 80 (6) и 100% (7).

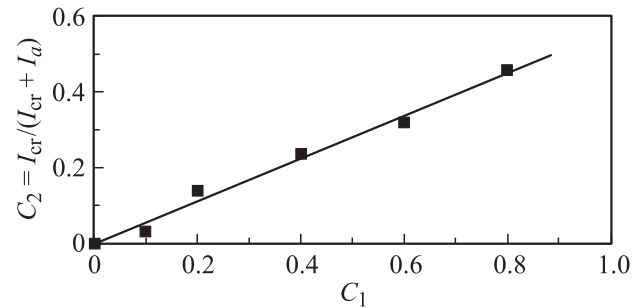


Рис. 5. Зависимость соотношения интегральных интенсивностей от реальной концентрации C_1 кристаллической фазы.

кривая 6 — 20%A + 80Cr и, наконец, кривая 7 — полностью кристаллическому образцу (100%Cr).

После вычитания фона дифракционные кривые раскладывались на составляющие от аморфной и кристаллической фаз, как это было показано на рис. 2, и определялась интегральная интенсивность отражения от каждой из фаз. На рис. 5 приведена зависимость отношения интегральных интенсивностей от реальной концентрации C_1 кристаллической фазы в образце. На рисунке I_a и I_{cr} — интегральные интенсивности аморфной и кристаллической частей соответственно, полученные по экспериментальным данным, а C_1 — реальная концентрация кристаллической фазы (доля кристаллических отрезков в образце). Следует отметить, что особенностью рентгенограмм от металлических аморфных сплавов является очень интенсивный первый диффузный максимум и два существенно более слабых максимума на больших углах. Результаты, представленные на рис. 5, были получены для случая, когда для расчета интенсивностей использовалась только область первого (наиболее интенсивного) пика на рентгенограммах.

Результаты, полученные по данным обработки серии рентгенограмм с разной объемной долей (или концентрацией) кристаллической фазы, могут быть использованы для определения доли кристаллической фазы в образцах, отожженных при разных температурах, представленных на рис. 2.

4. Обсуждение результатов

Как было отмечено выше, результаты, представленные на рис. 5, были получены при условии рассмотрения только области первого диффузного максимума на рентгенограммах. Казалось бы, для оценки доли фаз более корректно использовать максимально большой угловой интервал. На рис. 6 наряду с расчетами, выполненными с учетом области только первого пика (кривая 1), показана соответствующая зависимость, основанная на вычислении площади всех наблюдаемых отражений (кривая 2). Зависимость 2 не является линейной. Причина такой формы зависимости может быть связана с изменением соотношения сигнал/шум.

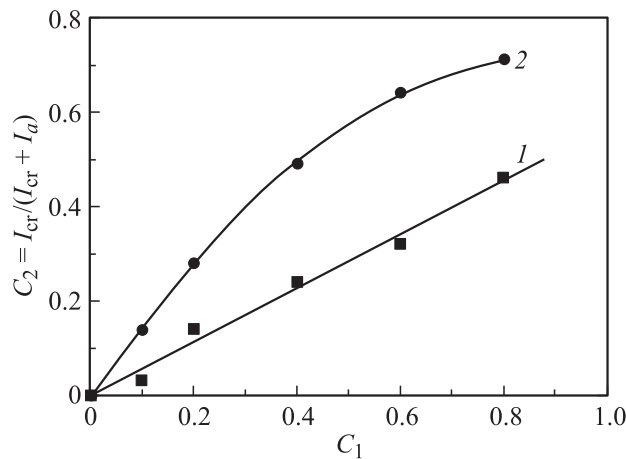


Рис. 6. Зависимости отношения интенсивностей от реальной концентрации C_1 кристаллической фазы, рассчитанные по одному (1) и всем (2) отражениям.

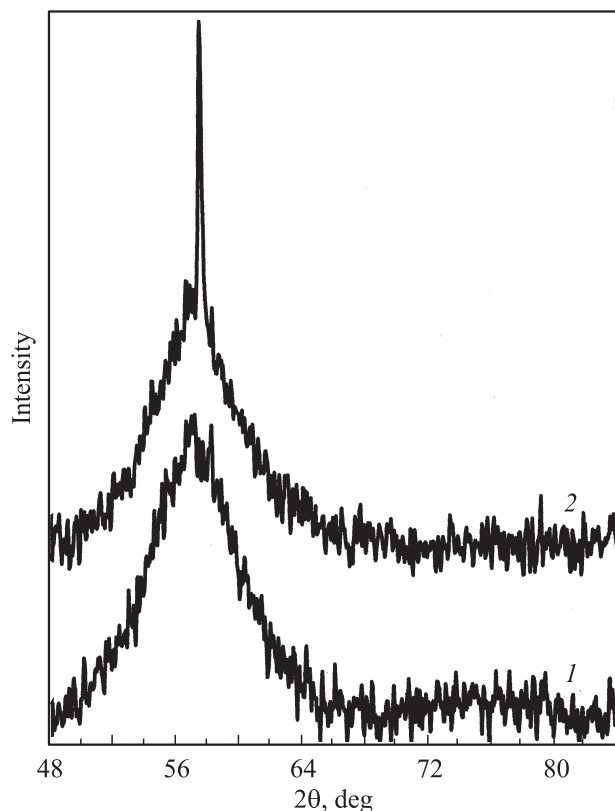


Рис. 7. Рентгенограммы аморфного образца (1) и образца, содержащего 10% кристаллической фазы (2).

4.1. Проблема определения интенсивности. На рис. 7 представлена часть рис. 4, на которой приведены только рентгенограммы аморфного образца (кривая 1) и образца, содержащего 10% кристаллической фазы (кривая 2). В исследованном угловом интервале рентгенограмма аморфной фазы содержит интенсивный первый пик и слабый второй пик с плечом.

Однако добавление всего 10% кристаллической фазы приводит к значительному уменьшению интенсивности второго максимума, поэтому интенсивность отражения аморфной фазы может быть определена с большой ошибкой. Точность определения интегральной интенсивности аморфной фазы еще больше ухудшается при дальнейшем уменьшении доли аморфной фазы. С другой стороны, слабые отражения от кристаллической фазы тоже не видны на рентгенограмме 2 (рис. 7), и реально можно определять интенсивность только самого сильного отражения (110) от кристаллической фазы. Поэтому представляется более разумным анализировать только область первого диффузного гало.

4.2. Проблема фона. Как было отмечено выше, до начала разложения пиков на составляющие проводилось вычитание фона. Этот момент важен для последующего анализа. Величина фона на рентгенограммах от аморфных металлических сплавов высока, и она значительно уменьшается при увеличении доли кристаллической фазы. В принципе для вычислений следовало бы использовать полный угловой интервал (от 0 до 180°), однако это практически невозможно в реальном эксперименте. Попробуем оценить возможные ошибки, связанные с вычитанием фона.

Пусть полными интенсивностями рассеяния (в полном угловом интервале) аморфным и кристаллическим образцами одного и того же состава будут J_a и J_{cr} соответственно. Согласно закону сохранения интенсивности, во всем угловом интервале эти интенсивности должны быть равны: $J_a = J_{cr}$. Предположим, что интенсивность фона для кристаллической фазы пренебрежимо мала, а для аморфной фазы она пропорциональна количеству аморфной фазы и составляет $k J_a$, где k — коэффициент. Последнее предположение кажется вполне разумным, поскольку при уменьшении доли аморфной фазы фон падает. Тогда в случае аморфно-кристаллического образца интенсивность будет представлять собой сумму вкладов $C_1 J_{cr} + (1 - C_1) J_a$, где C_1 — доля кристаллической фазы в образце (например, $C_1 = 0.4$). Если фон был вычтен, рассчитанный вклад кристаллической фазы в полную интенсивность будет выглядеть следующим образом:

$$C_2 = C_1 J_{cr} / (C_1 J_{cr} + (1 - C_1) J_a - k(1 - C_1) J_a). \quad (4)$$

Последний член в знаменателе представляет собой вычитаемый фон и, естественно, зависит от доли аморфной фазы в образце. Строго говоря, кристаллическая фаза тоже вносит свой вклад в фон, однако он много слабее и при расчете им можно пренебречь. В формуле (4) $C_1 J_{cr}$ является интенсивностью рассеяния кристаллической фазой I_{cr} , определяемой из эксперимента, а $(1 - C_1) J_a$ — определяемой экспериментально интенсивностью рассеяния аморфной фазой I_a . Если учитывать, что $J_a = J_{cr}$, то отношение (4) легко упрощается до соотношения

$$C_2 = C_1 / [1 - k(1 - C_1)]. \quad (5)$$

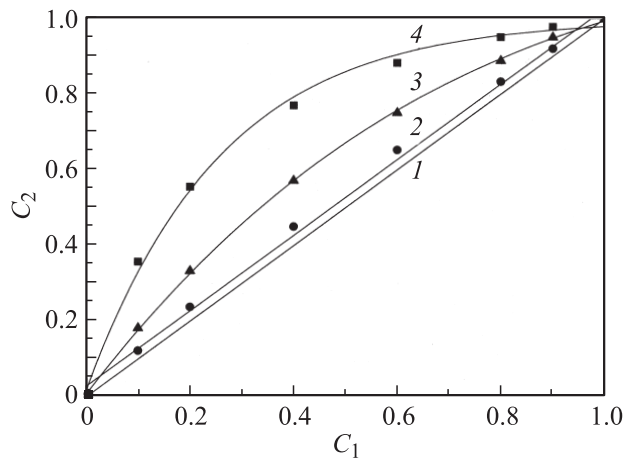


Рис. 8. Зависимость рассчитанной доли кристаллической фазы от реальной для величины вклада неучитываемого фона $k = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3) и 0.8 (4).

В идеальном случае, когда фон практически отсутствует и $k = 0$, зависимость $C_2(C_1)$ является линейной. На рис. 8 показано несколько зависимостей $C_2(C_1)$ для различных значений коэффициента k : $k = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3) и 0.8 (4). Видно, что отклонение от линейной зависимости увеличивается при увеличении коэффициента k (увеличении доли фона). Это означает, что несоответствие между вычисленной и реальной концентрациями растет при увеличении доли неучтенного фона. Поэтому более корректные результаты могут быть получены в угловом интервале с минимальной частью неучтенного фона, т.е. в области первого диффузного гало.

Влияние параметра k на зависимость $C_2(C_1)$ (рис. 8) проявляется и в отклонении от линейной зависимости, показанной кривой 2 на рис. 6. При ее построении учитывались все отражения от кристаллической фазы. Поэтому наиболее точные значения могут быть получены при расчете интенсивностей в угловом интервале с минимальным вкладом фона, и именно зависимость, представленную на рис. 5, можно использовать в качестве градуировочного графика для определения долей кристаллической и аморфной фаз в частично кристаллических (аморфно-кристаллических) образцах.

График зависимости отношения интегральных интенсивностей от реальной концентрации кристаллической фазы в образце, приведенный на рис. 5, показывает, что расчет просто отношений площадей пиков на рентгенограммах (без учета коэффициента α) не позволяет определить долю кристаллической или аморфной фазы. Однако построенная зависимость дает возможность оценить количество аморфной (или кристаллической) фазы. Например, отношение интегральных интенсивностей кристаллической и аморфной составляющих пика рентгенограммы образца, отожженного при 450°C в течение 1 h, составляет 0.04, эта величина соответствует доле кристаллической фазы ~ 0.07 (рис. 5).

Линейная зависимость (рис. 5) может быть использована для определения коэффициента α (параметра Хуанга) в формуле (3). Если обсуждаемый подход верен, то реальная концентрация C_1 связана с рассчитанным соотношением площадей под пиками C_2

$$C_2 = \frac{I_{cr}}{I_{cr} + I_a} \quad (6)$$

коэффициентом b , который может быть легко определен по рис. 5. Тогда, используя соотношение

$$b = \frac{C_2}{C_1} = \left[\frac{I_{cr}}{I_{cr} + I_a} \right] / \left[\frac{I_{cr}}{I_{cr} + \alpha I_a} \right], \quad (7)$$

легко вычислить значения параметра α

$$\alpha = \frac{(b - 1)I_{cr}}{I_a} + b. \quad (8)$$

Результаты вычислений приведены в таблице. Видно, что значения α являются более-менее одинаковыми в интервале $0.2 \leq C_1 \leq 0.6$, но они заметно различаются для $C_1 = 0.8$ и 0.1. Особенности этих двух точек связаны с малой долей одной из фаз, что уже обсуждалось ранее. В случае $C_1 = 0.1$ доля кристаллической фазы очень мала, и значительная часть первого дифракционного пика вычитается вместе с фоном. При этом ошибка определения интегральной интенсивности пика велика. В случае преобладания кристаллической фазы интегральная интенсивность диффузного гало резко уменьшается. Поэтому коэффициент α можно считать постоянным только при сравнимом количестве обеих фаз.

Результаты расчета параметра Хуанга α

C_1	C_2	I_{cr}/I_a	α
0.1	0.04	0.04	0.42
0.2	0.14	0.16	0.75
0.4	0.24	0.31	0.75
0.6	0.33	0.48	0.77
0.8	0.46	0.84	0.93

Таким образом, величина коэффициента α , определенная выше, и градуировочный график, приведенный на рис. 5, могут быть использованы для определения доли кристаллической (и аморфной) фазы в ряде частично кристаллических сплавов на основе железа. В случае преобладания доли одной из фаз более корректно использовать градуировочный график.

5. Выводы

1) Проанализирована возможность определения доли кристаллической фазы по рентгеновским спектрам металлических сплавов и оценен угловой интервал, наиболее приемлемый для расчета. Наиболее корректные значения могут быть получены при расчете интегральных

интенсивностей максимумов в области первого диффузного гало, т. е. в области с максимальным соотношением сигнал/шум.

2) На основании результатов рентгеноструктурных исследований серии образцов с разным содержанием кристаллической фазы показана возможность оценки долей кристаллической и аморфной фаз в частично кристаллических образцах из рентгеновских спектров. Построен градуировочный график для определения доли кристаллической (и аморфной) фазы в частично кристаллических образцах.

3) Определены параметр Хуанга для частично кристаллических сплавов на основе железа и условия его применимости.

Список литературы

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. *J. Appl. Phys.* **64**, 6044 (1988).
- [2] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi. *Mater. Trans. JIM* **31**, 307 (1990).
- [3] W. Kraus, G. Nolze. *J. Appl. Cryst.* **29**, 301 (1996).
- [4] A. Guinier. *Theorie et technique de la radiocristallographie*. Dumond, Paris (1956).
- [5] А.Ф. Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. Высш. шк., М. (1980). 328 с.
- [6] T. Ichikawa. *Phys. Status Solidi A* **29**, 293 (1975).
- [7] R. Yamamoto, H. Matsuoka, M. Doyama. *J. Phys. F: Metal Phys.* **7**, L 243 (1978).
- [8] R. Yamamoto, H. Matsuoka, M. Doyama. *Phys. Lett. A* **64**, 457 (1978).
- [9] S. Huang. *Structure and structure analysis of amorphous materials*. Claredon, Oxford (1984).
- [10] X.Y. Zhang, F.X. Zhang, J.W. Zhang, W. Yu, M. Zhang, J.H. Zhao, R.P. Liu, Y.F. Xu, W.K. Wang. *J. Appl. Phys.* **84**, 1918 (1998).
- [11] T. Gloriant, M. Gich, S. Suriñach, M.D. Baro, A.L. Greer. *Mater. Sci. Forum* **343–346**, 365 (2000).