

Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W–Ti–B

© О.В. Соболев

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,
61002 Харьков, Украина

E-mail: sool@kpi.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 11 сентября 2006 г.)

Методами рентгеновского малоуглового рассеяния и высококоррезирующей просвечивающей электронной микроскопии изучена кинетика структурного упорядочения в ионно-плазменных нанокристаллических конденсатах квазибинарного диборидного концентрационного сечения системы W–Ti–B. Показано, что образование упорядоченной наноструктуры связано с концентрационным расслоением по типу спинодального распада в металлической подрешетке формируемого при конденсации твердого раствора (W,Ti)₂B₅. Развита модель диффузионно-стимулированного концентрационного и структурного упорядочения при термическом воздействии в процессах конденсации и послеконденсационного отжига и определено влияние упорядоченной наноструктуры на нанотвердость и модуль упругости материала конденсата.

Работа выполнена при поддержке МОН Украины (проект М5467).

PACS: 61.82.Rx, 61.10.Eq, 64.60.Mu

Повышенный интерес, проявляемый в последние годы к исследованию процессов формирования упорядоченных структур при распаде твердых растворов по спинодальному типу [1–9], обусловлен в немалой степени тем, что термодинамически наиболее устойчивыми при этом являются области упорядочения размером в несколько нанометров [10–12], что соответствует размерному диапазону, в котором материал может приобретать не свойственные массивному состоянию физико-механические характеристики [13–17]. При этом время стабильности упорядоченных структур с характерным размером 2–7 нм к разрушающим термическим флуктуациям даже вблизи критической температурной точки спинодального распада вследствие относительно невысокой диффузионной подвижности атомов может превышать десятки минут [18,19]. Понятно, что при понижении температуры до комнатной время стабильного состояния структурно-упорядоченных наноразмерных областей возрастает на несколько порядков пропорционально уменьшению диффузионной подвижности атомов.

В настоящей работе для исследования процесса структурного упорядочения были выбраны образцы конденсатов системы W–Ti–B. При этом использовались концентрационные точки на квазибинарном сечении диаграммы MeB₂. Характерной особенностью ионно-плазменных конденсатов квазибинарной боридной системы TiB₂–WB₂ (в соответствии со структурным типом обычно обозначается W₂B₅ [20,21]) является значительное расширение области твердорастворного состояния на основе более простой решетки TiB₂ (от максимального значения растворения 63 mol.% W₂B₅ в TiB₂-матрице при равновесных условиях получения [20–22] до значений, превышающих 85 mol.% W₂B₅ в TiB₂-матрице, в конденсированном состоянии [23,24]), а также устойчивость такого твердорастворного состояния к распаду на

составляющие TiB₂ и W₂B₅ как при конденсации во всем используемом в работе интервале температур конденсации (80–950°С), так и при дальнейшем длительном выдерживании при комнатной температуре [23,24].

Нанокристаллическое структурное состояние конденсатов пересыщенных твердых растворов является неравновесным, его энергия может быть понижена в результате различных процессов структурного упорядочения [25]. Поэтому основной целью данной работы является исследование закономерностей протекания процессов упорядочения в конденсатах W–Ti–B с метастабильным наноструктурным состоянием.

1. Образцы и методика

Образцы толщиной 1000–1500 нм были получены методом магнетронного распыления спеченных двухфазных мишеней системы TiB₂–W₂B₅, а также чистой W₂B₅-мишени. Мишени имели следующие средние размеры: диаметр $d \approx 50$ мм, толщина $t \approx 4$ мм. Для получения пленок была использована планарная магнетронная распылительная система. Подложка располагалась на расстоянии 55 мм над анодом, а расстояние анод–мишень составляло 4.5 мм. В процессе получения пленок давление аргона в вакуумной камере P составляло 0.6 Па. Скорость осаждения пленок была близкой к 0.5 нм/с.

Образцы были получены на подложках из пластин слюды толщиной ~ 0.03 мм и монокристаллического кремния толщиной ~ 0.18 мм при различных температурах подложки при конденсации (T_s), изменяющихся в пределах 80–900°С. Часть образцов была отделена от подложек для проведения малоугловых рентгеновских и электронно-микроскопических исследований.

Кроме того, для исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) были приготовлены две серии образцов, не отделенных от подложки, при этом в качестве подложки была использована алюминиевая фольга толщиной ~ 0.015 mm. Использование тонкой алюминиевой фольги в качестве подложки не позволяло проводить ее нагрев выше 600°C без потери формы. Поэтому для данных серий образцов нанесение и отжиг проводились при температурах 600°C и ниже.

Малоугловая рентгеновская съемка проводилась на дифрактометре ДРАМ в интервале углов рассеяния $2\vartheta \approx 0.05-5^\circ$ с регистрацией излучения позиционно-чувствительным детектором. Пространственное разрешение детектора составляло 0.1 mm, что при расстоянии от образца до детектора, равном 700 mm, позволяет получать разрешение 0.01° на один канал многоканального детектора, связанного с ПЭВМ. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка с медным анодом. Рабочее напряжение трубки $U = 26$ kV, ток $I = 22$ mA. Для съемки использовалась схема коллимации первичного пучка по Кратки [26]. При обработке кривых МУРР применялась специальная компьютерная программа, предусматривающая процедуру исключения коллимационных искажений на высоту и ширину первичного пучка по методике, описанной в [27].

Электронно-микроскопические исследования выполнялись на электронном микроскопе ПЭМ-У („Selmi“, г. Сумы) при ускоряющем напряжении 100 kV и увеличении электронно-микроскопических снимков $108\,000-270\,000$. Разрешение микроскопа по атомным плоскостям составляло 0.2 nm. Ионное утонение пленочных образцов микронной толщины осуществлялось ионами Xe с энергией 5 keV как со стороны, обращенной к подложке, так и со стороны поверхности конденсации. Угол между ионным пучком и поверхностью образца при утонении составлял 12° .

Измерение твердости H и модуля упругости E покрытий проводилось на нанотвердомере Nano Indenter II MTS Systems с индентором Берковича при максимальной нагрузке 30 mN и наибольшей глубине индентирования 300 nm. Твердость и модуль упругости находились по методу Оливера и Фарра [28,29].

2. Экспериментальные результаты

Для детального изучения процессов упорядочения методом МУРР был выбран состав распыляемой мишени 5 mass.% TiB_2-95 mass.% W_2B_5 , что приводило к формированию конденсата пересыщенного твердого раствора $(\text{W,Ti})\text{B}_2$ с практически равными периодами гексагональной кристаллической решетки (пространственная группа $R\bar{6}/mmm$) в базисной и призматических плоскостях ($a \approx c \approx 0.309$ nm [23,30]), что значительно упрощало трактовку результатов малоугловых рентгеновских исследований.

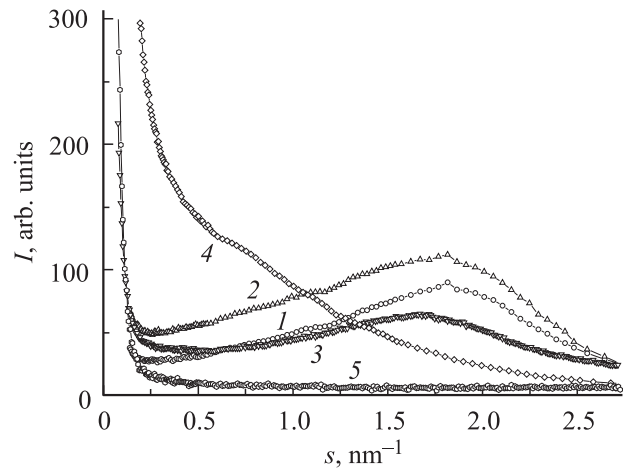


Рис. 1. Рентгеновское малоугловое рассеяние отделенными от подложки покрытиями квазибинарной системы $\text{W}_2\text{B}_5\text{-TiB}_2$, нанесенными при $T_s = 80$ (1), 300 (2), 700 (3) и 900°C (4). 5 — конденсат, полученный распылением W_2B_5 -мишени при $T_s = 500^\circ\text{C}$.

На рис. 1 приведены характерные кривые МУРР для отделенных от подложки образцов, полученных при разных T_s . Видно, что даже при самой низкой температуре подложки при конденсации (80°C) на кривых МУРР выявляется корреляционный максимум, интенсивность которого повышается с увеличением температуры подложки до 300°C (кривые 1, 2 на рис. 1). Тенденция увеличения интенсивности корреляционного максимума без смещения его положения сохраняется до $T_s = 500^\circ\text{C}$. Для пленок, полученных при $T_s = 600-700^\circ\text{C}$, наблюдается смещение положения максимума в сторону меньших значений модуля вектора рассеяния $s = |\mathbf{s}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (λ — длина волны характеристического излучения, θ — половина угла рассеяния), сопровождающееся уменьшением его интенсивности (кривая 3 на рис. 1). Дальнейшее повышение температуры приводит к еще большему смещению максимума интенсивности корреляционной кривой в сторону меньших значений s до 0.7 nm $^{-1}$ при $T_s = 900^\circ\text{C}$ и уменьшению его интенсивности практически до границы выявляемости на фоне равномерного изменения $I(s)$ МУРР (кривая 4 на рис. 1). Для сравнения на рис. 1 (кривая 5) приведена кривая МУРР от конденсата W_2B_5 . Видно, что на ней корреляционный максимум, связанный с концентрационным упорядочением, не выявляется.

По положению дифракционного малоуглового максимума, которое остается практически неизменным в достаточно большом температурном интервале (что является признаком концентрационного упорядочения при распаде твердого раствора по спиноподобному типу [26,31,32]), можно вычислить период модуляции упорядоченной структуры a_m . Его величина определяется как $a_m = 2\pi / s_m$ (s_m — положение максимума интенсивности корреляционной кривой на зависимости $I(s)$) и при спиноподобном типе распада соответствует наиболее

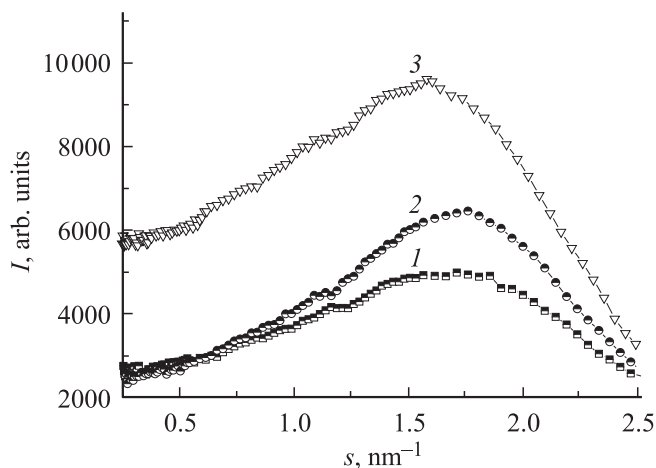


Рис. 2. Зависимости изменения интенсивности корреляционной кривой при различной температуре конденсации покрытий на алюминиевую подложку. T_s , °C: 1 — 180, 2 — 300, 3 — 600.

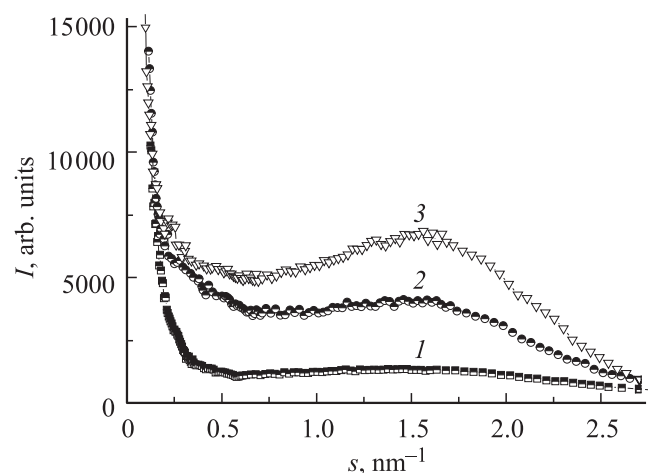


Рис. 3. Кривые рентгеновского малоуглового рассеяния покрытиями на алюминиевой подложке при разном времени их отжига. 1 — исходное состояние; 2 — $T_{an} = 600^\circ\text{C}$, $t = 30$ min; 3 — $T_{an} = 600^\circ\text{C}$, $t = 30 + 60$ min.

вероятной длине волны концентрационного упорядочения λ_m при расслоении твердого раствора [26,31].

Расчет λ_m показывает, что в температурном интервале 80–500°C ее значения остаются практически неизменными и равными 3.5 nm, а с повышением температуры до 700°C длина волны концентрационного упорядочения возрастает до 3.9 nm. В последнем случае, как видно из рис. 1 (кривая 3), происходит небольшое снижение интенсивности корреляционного максимума, что свидетельствует о понижении совершенства упорядочивающейся структуры. Дальнейшее повышение T_s приводит к резкому увеличению λ_m (до 9 nm при $T_s = 900^\circ\text{C}$) и сопровождается процессом структурного разупорядочения, что проявляется в снижении интенсивности корреляционного пика на фоне равномерно спадающей кривой МУРР $I(s)$ (кривая 4 на рис. 1).

Исследование динамики упорядочения в не отделенных от подложки пленках проводилось на двух сериях образцов, нанесенных на алюминиевую фольгу. В одной серии изменялась температура подложки при конденсации от 180 до 600°C, а во второй — конденсированные без нагрева при температуре, близкой к комнатной, пленки отжигались в интервале температур 300–600°C при времени отжига 20–90 min.

На рис. 2 приведены характерные кривые для первой серии образцов. Видно, что увеличение температуры конденсации приводит к повышению степени совершенства структурного упорядочения, что сопровождается увеличением интенсивности корреляционного максимума (кривые 1, 2 на рис. 2). Характерная для отделенных пленок (рис. 1) тенденция, связанная с повышением степени совершенства структурного упорядочения при увеличении температуры, сохраняется и для пленок, не отделенных от алюминиевой фольги, однако смещение пика в сторону меньших углов в последнем случае начинается при сравнительно более низкой $T_s = 500$ –550°C.

Отжиг в течение 20–90 min, что соответствует временному интервалу нанесения покрытий, также приводит к увеличению интенсивности корреляционного максимума. Как и в случае конденсации, при отжиге проявляется зависимость интенсивности корреляционного максимума от температуры. Так, если сравнить результаты для отжига в течение часа, то при температуре $T_{an} = 300^\circ\text{C}$ рост интенсивности максимума по сравнению с исходным состоянием составляет ~ 5%, при $T_{an} = 400^\circ\text{C}$ интенсивность увеличивается на 24%, при $T_{an} = 450^\circ\text{C}$ — на 43%, а при $T_{an} = 600^\circ\text{C}$ увеличение интенсивности достигает 3.2 раза. На рис. 3 приведены характерные кривые для отжига в течение 30 и 30 + 60 min при наиболее высокой температуре ($T_{an} = 600^\circ\text{C}$). Видно, что в достаточно большом временном интервале при высокой температуре (600°C) наблюдается увеличение интенсивности корреляционного максимума, что свидетельствует о протекании во всем этом временном интервале процесса упорядочения.

На рис. 4 приведены электронно-микроскопические (ЭМ) снимки отделенных от подложки пленок, полученных при различной T_s . Как видно, при относительно невысокой температуре осаждения в пленке формируется структура, не имеющая дальнего кристаллического порядка (на рис. 4, а приведены ЭМ-снимки конденсата, полученного при температуре $T_s = 300^\circ\text{C}$, с отчетливо проявляющимся контрастом, показанным в правом верхнем углу в несколько увеличенном виде, характерным для подвергнутой спиноподобному распаду неупорядоченной кластерной структуры [33,34]).

На аморфно-кластерный характер структуры указывает большое размытие дифракционных линий, полученных в режиме микродифракции (верхний левый угол снимка), а также галообразный вид линий при широкоугольной рентгенодифрактометрической съемке [24].

Сопоставление данных просвечивающей электронной микроскопии и МУРР показывает, что размер обла-

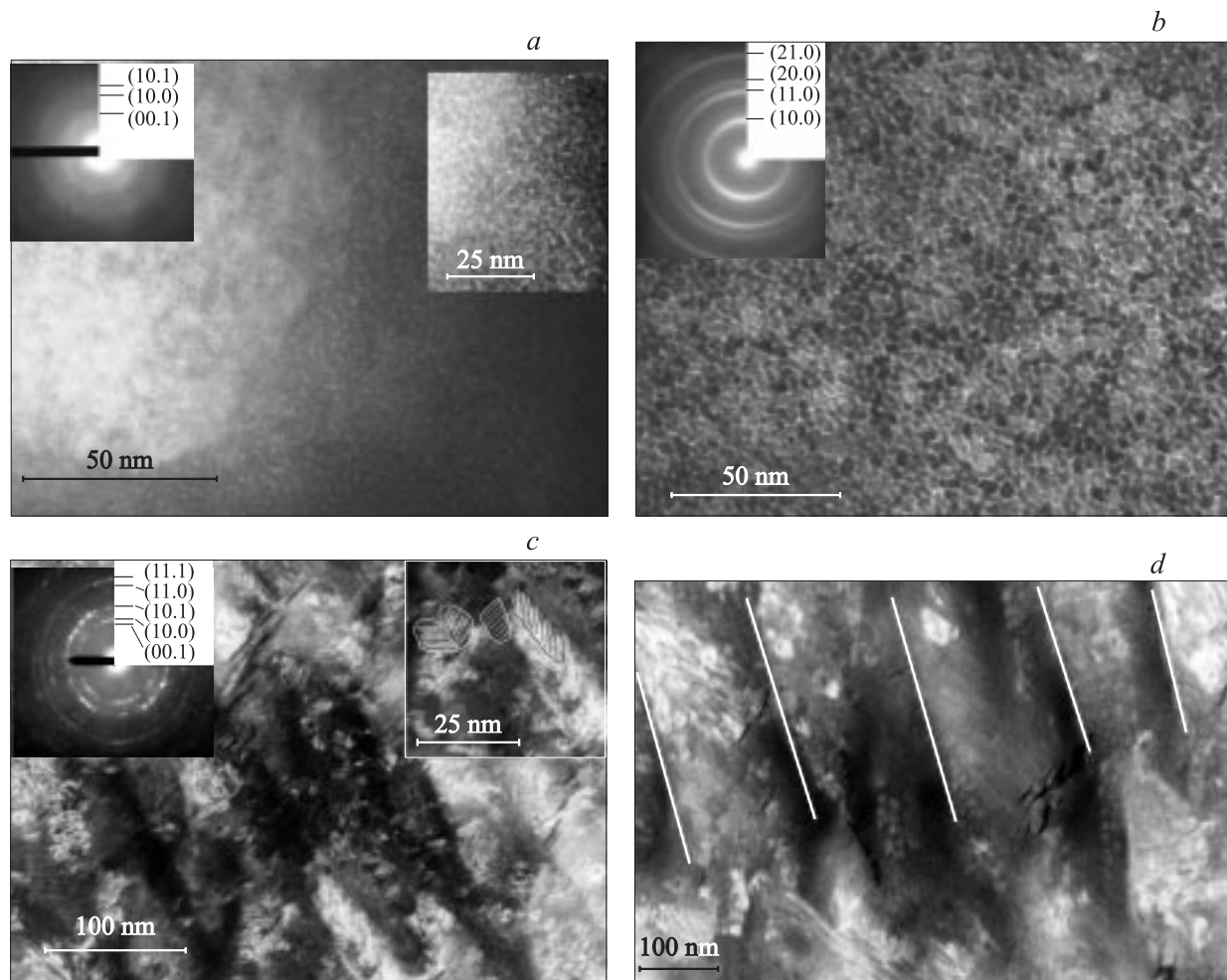


Рис. 4. Просвечивающие электронно-микроскопические снимки конденсатов, нанесенных при $T_s = 300$ (a), 700 (b) и 800°C (c, d).

стей с характерным контрастом, выявляемым для не имеющей дальнего кристаллического порядка структуры (см. вставку на рис. 4, a), находится в интервале 4–5 nm, что коррелирует с длиной волны концентрационного упорядочения, рассчитанной по положению максимума на кривых 1, 2 (рис. 1).

Повышение T_s до 700°C не приводит к существенному изменению среднего размера (3.7–4.0 nm) областей упорядочения в плоскости роста конденсата, однако контраст на ЭМ-снимках резко усиливается (рис. 4, b). Для получения фазового контраста применялся светлосильный режим съемки с недофокусировкой. Наличие светлых участков на границе выявляемых упорядоченных блоков при таком режиме съемки свидетельствует об их меньшей плотности по сравнению с внутриблочным объемом. При спинодальном распаде твердого раствора $(\text{W,Ti})\text{B}_2$ такой контраст, наиболее вероятно, может возникать при вытеснении более легких атомов Ti и B на границе блоков и обогащении внутриблочного объема атомами вольфрама.

ЭМ-снимки пленок, полученных при более высокой $T_s = 800^\circ\text{C}$, показывают, что при этой температуре в

плоскости роста пленки формируются стержневидные образования со средней длиной ~ 20 nm и средним расстоянием между образованиями ~ 5 nm (рис. 4, c, вставка в правом углу). Такие анизомерные образования формируют более крупные субмикроблоки с размером 25–50 nm (на правой вставке к рис. 4, c характерные области выделены светлой линией), которые в свою очередь образуют микромасштабную периодичность с длиной упорядочения 100–200 nm (на рис. 4, d показаны границы блоков этого упорядочения). В выявленных субмикроблоках можно выбрать определенное направление, параллельно которому располагаются когерентно-связанные выделения. Характерно, что в разных областях эти направления имеют разную ориентацию.

Сопоставление структурных данных с результатами исследования твердости и модуля упругости конденсатов методом наноиндентирования показало, что в системе „ $(\text{W,Ti})\text{B}_2$ -покрытие“–„кремниевая подложка“ при повышении степени структурного упорядочения покрытия, которое наблюдается в интервале температур конденсации 300 – 700°C , происходит непрерывный рост твердости и модуля упругости от $H = 28.6$ GPa и $E = 290$ GPa

при $T_s = 300^\circ\text{C}$ до $H = 34.6$ GPa и $E = 323$ GPa при $T_s = 700^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение T_s до 950°C хотя и приводит к небольшому росту твердости (до 35.6 GPa), однако сопровождается снижением модуля упругости твердорастворного покрытия до 300 GPa. Полученные результаты исследования наноиндентирования хорошо согласуются с данными работы [35] для пленок системы TiB₂-TiN микронных толщин на кремниевой подложке, в которой также было отмечено значительное понижение модуля упругости конденсата по сравнению с массивным состоянием. Так, по данным [35], при $T_s = 100^\circ\text{C}$ модуль упругости составлял 219 GPa, уменьшаясь до 181 GPa при $T_s = 400^\circ\text{C}$, в то время как в массивном состоянии модуль упругости TiB₂ составляет 550–580 GPa, а для TiN — 618 GPa [36]. По данным наноиндентирования, модуль упругости W₂B₅ в массивном состоянии также достаточно высок и составляет 496 GPa [29].

3. Обсуждение результатов

Обобщая полученные результаты, следует отметить, что при высоких скоростях переохлаждения, характерных для ионно-плазменной конденсации [37], создаются условия для стабилизации пересыщенного твердого раствора (W,Ti)B₂ в дораспадном состоянии или на начальной стадии распада. При этом начиная с самой низкой температуры конденсации происходит концентрационное расслоение твердого раствора, сопровождающееся структурным упорядочением (кривая I на рис. 1). Следует отметить, что само явление спиноподобного распада в твердых растворах реализуется, если энергия взаимодействия между атомами одного сорта велика по сравнению с тепловым движением атомов (kT) и возникает тенденция к собиранию этих атомов в кластеры в поле градиента концентраций. Поэтому такое структурное упорядочение при концентрационном расслоении твердого раствора может проявляться как в кристаллических, так и в не имеющих дальнего порядка материалах, что и было выявлено в настоящей работе для конденсатов системы W-Ti-B при сравнении результатов малоуглового рентгеновского и электронно-микроскопического исследования (кривые $I-3$ на рис. 1; рис. 4, a, b).

Для твердого раствора (W,Ti)B₂ с ростом T_s до 700°C структурное упорядочение проявляется в повышении степени совершенства модулированной структуры, приводящем к увеличению интенсивности корреляционного максимума на кривой малоуглового рассеяния. Такой характер изменения свидетельствует о том, что фактором, определяющим степень совершенства структурного упорядочения в этом температурном интервале, является диффузионная подвижность атомов, которая возрастает с увеличением T_s .

В этой связи полезно провести сравнительную оценку диффузионной подвижности атомов при конденсации и отжиге. По полученным при разных временах

и температурах конденсации и отжига малоугловым кривым можно определить коэффициент диффузионной подвижности \tilde{D} , который в отличие от коэффициента гетеродиффузии при спиноподобном расслоении имеет отрицательное значение (восходящая диффузия) [11,32]. Согласно результатам феноменологической теории спиноподобного распада [18,32,33], интенсивность рассеяния флуктуацией состава (структуры) со временем t изменяется как $I(s, t) = I_0 \exp(2R(s)t)$, где $R(s)$ — кинетический фактор или, как его еще называют, коэффициент усиления [11,33]. $R(s)$ в свою очередь определяется диффузионной подвижностью. Величину \tilde{D} можно определить из графика, построенного в координатах „ $R(s)/s^{2\alpha}$ – $s^{2\alpha}$ “ [18,19,32]. Проведенный таким образом анализ влияния изотермического отжига в течение 30 и 90 min на интенсивность кривой малоуглового рассеяния (рис. 3) привел к значениям $\tilde{D} = -1.9 \cdot 10^{-18}$ см²/s (при отжиге во временном интервале 0–30 min) и $\tilde{D} = -0.8 \cdot 10^{-18}$ см²/s (при последующем отжиге в течение дополнительных 60 min).

При этом достаточным для оценки и простым оказалось использование для расчета \tilde{D} данных только в одной точке s_m в соответствии с формулой, предложенной в [38]: $\tilde{D} \approx \frac{\lambda_m^2(-R(s))}{4\pi^2}$, или, учитывая, что $\lambda_m^2 = \frac{4\pi^2}{s_m^2}$, получаем $\tilde{D} \approx -\frac{R(s)}{s_m^2}$. Появление знака минус в формуле перед коэффициентом усиления связано с восходящим характером диффузии, при котором вторая производная изменения свободной энергии от состава $\partial^2 f / \partial c^2 < 0$ [32,38]. Так, в приведенном на рис. 3 случае отжига при $T_{\text{an}} = 600^\circ\text{C}$ в соответствии с упрощенной формулой расчета получаем для отжига в течение 30 min значение $\tilde{D} = -1.7 \cdot 10^{-18}$ см²/s, а для 90 min — $\tilde{D} = -0.7 \cdot 10^{-18}$ см²/s, что с точностью до десятых совпадает с результатами довольно громоздкого полнопрофильного анализа.

Проведенные для всего исследованного интервала температур и времен конденсации и отжига оценки показывают, что подвижность атомов достаточно быстро понижается с увеличением времени воздействия. Так, при $T_{\text{an}} = 450^\circ\text{C}$ и наиболее коротком времени отжига (20 min) $\tilde{D} = -3.4 \cdot 10^{-19}$ см²/s. При увеличении времени отжига до 40 min \tilde{D} изменяется до $-1.9 \cdot 10^{-19}$ см²/s, а при отжиге в течение 60 min среднее значение \tilde{D} составляло $-9 \cdot 10^{-20}$ см²/s. При $T_{\text{an}} = 600^\circ\text{C}$ величина \tilde{D} при приближении к начальной стадии структурного упорядочения изменялась еще более значительно: от $-1.8 \cdot 10^{-18}$ см²/s при времени отжига 30 min до $-(0.7-0.8) \cdot 10^{-18}$ см²/s при времени отжига 90 min.

Сопоставление результатов исследования влияния термического воздействия при конденсации и отжиге на процессе структурного упорядочения для приблизительно равного промежутка времени (60 min) показывает, что в температурном интервале 100–500°C диффузионная подвижность упорядочивающихся атомов при нагреве в процессе конденсации значительно выше (рис. 5).

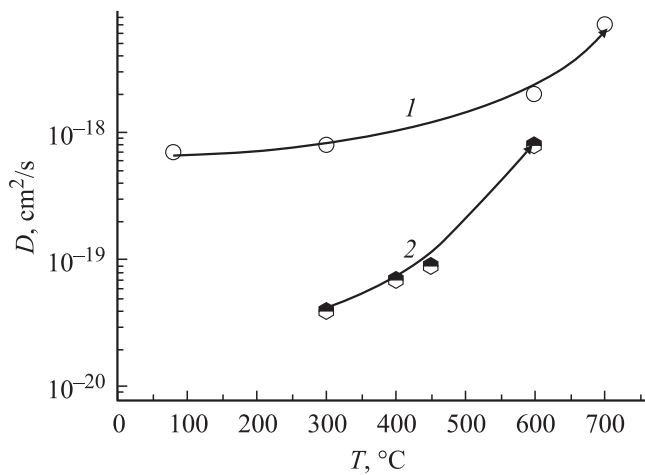


Рис. 5. Изменение среднего значения коэффициента диффузионной подвижности атомов при структурном упорядочении в зависимости от температуры. 1 — T_s , 2 — T_{an} .

В то же время при температуре, превышающей 600°C, средние значения \bar{D} при конденсации и отжиге достаточно близки. Полученный результат может быть объяснен дополнительным действием при конденсации радиационного фактора, вклад которого в общий эффект при низких температурах наиболее значителен.

Проведенные оценки показывают, что при достаточно большом времени термического воздействия, составляющем десятки минут, коэффициент диффузионной подвижности атомов при концентрационно-структурном упорядочении близок по величине к коэффициенту гетеродиффузии атомов в интерметаллидах [18,39]. Такое совпадение, по-видимому, не случайно и связано с доминирующим влиянием диффузионной подвижности металлических атомов на процесс структурного упорядочения, фиксируемого методом малоуглового рассеяния. Поэтому следует считать процесс упорядочения металлических атомов, которыми в исследуемой системе являются атомы W и Ti, фактором, определяющим кинетику изменения интенсивности корреляционного максимума на кривых МУРР.

Таким образом, сопоставление приведенных оценок величины \bar{D} и наиболее вероятной длины волны концентрационного упорядочения в металлической подрешетке при расслоении твердого раствора с данными просвечивающей электронной микроскопии показывает, что формирование упорядоченной ячеикообразной структуры размером 4–5 nm с более плотной центральной частью и менее плотной периферией отвечает модели структурного упорядочения при концентрационном расслоении. Согласно этой модели, центральная часть областей упорядочения обогащается более тяжелыми атомами вольфрама, а более легкие атомы твердого раствора вытесняются на периферию этих областей.

Создание при температуре нагрева менее 800°C такой модулированной наноструктуры, как и ее разрушение

при более высокой температуре, должно в наибольшей мере сказываться на изменении жесткости материала [10], что и наблюдалось в настоящей работе при исследовании изменения модуля упругости материала E , являющегося наиболее чувствительной к этому параметру характеристикой материала при наноиндентировании.

Автор признателен академику А.П. Шпаку, П.Г. Черемскому и Ю.А. Куницкому за полезную дискуссию, Е.Н. Зубареву и В.А. Севрюковой за высококачественные электронно-микроскопические исследования, С.Н. Дубу за помощь в определении механических характеристик конденсатов методом наноиндентирования.

Список литературы

- [1] Н.М. Антонов, В.В. Гусаров, И.Ю. Попов. ФТТ **41**, 907 (1999).
- [2] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka. Thin Solid Films **476**, 1 (2005).
- [3] М.А. Захаров. ФТТ **42**, 1234 (2000).
- [4] D.J. Seol, S.Y. Hu, Y.L. Li, J. Shen, K.H. Oh, L.Q. Chen. Acta Mater. **51**, 5173 (2003).
- [5] S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, V.A. Shchukin, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, D. Bimberg. ФТТ **40**, 849 (1998).
- [6] P.H. Mayrhofer, A. Horling, L. Karlsson, J. Sjolen, T. Larsson, C. Mitterer, L. Hultman. Appl. Phys. Lett. **83**, 2049 (2003).
- [7] H. Kim, P.C. McIntyre. J. Appl. Phys. **92**, 5094 (2002).
- [8] R. Schur, F. Sogawa, M. Nishioka, S. Ishida, Y. Arakawa. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L 357 (1997).
- [9] F. Leonard, R.C. Desai. Phys. Rev. B **58**, 8277 (1998).
- [10] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [11] К.В. Чунстов. Старение металлических сплавов. Наук. думка, Киев (1985). 232 с.
- [12] А.П. Шпак, О.В. Соболев, П.Г. Черемской, Ю.А. Куницкий, А.Н. Стеценко. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies **4**, 375 (2006).
- [13] А.И. Гусев. УФН **168**, 55 (1998).
- [14] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. ФММ **89**, 83 (2000).
- [15] Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore. ФТТ **45**, 1122 (2003).
- [16] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. ФММ **88**, 50 (1999).
- [17] А.П. Шпак, О.В. Соболев, Ю.А. Куницкий, П.Г. Черемской. Самоорганизация в низкоразмерных системах. ИМФ НАНУ, Киев (2005). 128 с.
- [18] K.B. Rundman, J.E. Hilliard. Acta Met. **15**, 1025 (1967).
- [19] C.P. Chou, D. Turnbull. J. Non-Cryst. Sol. **17**, 169 (1975).
- [20] C. Schmalzried, R. Telle, B. Freitag, W. Mader. Z. Metallkd. **92**, 1197 (2001).
- [21] A. Pohl, P. Kizler, R. Telle, F. Alinger. Z. Metallkd. **85**, 658 (1994).
- [22] Р. Телле, Е. Фендлер, Г. Петцов. Порошковая металлургия **3**, 58 (1993).
- [23] О.В. Соболев, А.Т. Пугачев, А.Н. Стеценко. Вестн. ВГТУ **15.1**, 18 (2004).
- [24] O.V. Sobol', O.N. Grigorjev, Yu.A. Kunitsky, S.N. Dub, A.A. Podteleznikov, A.N. Stetsenko. Sci. Sintering **38**, 63 (2006).

- [25] О.В. Соболев. Материалы VII Междунар. конф. „Физические явления в твердых телах“. ХНУ, Харьков (2005). С. 45.
- [26] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 280 с.
- [27] А.П. Шпак, П.Г. Черемской, Ю.А. Куницкий, О.В. Соболев. Кластерные и наноструктурные материалы. Академперіодика, Киев (2005). Т. 3. 516 с.
- [28] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [29] О.В. Соболев, С.Н. Дуб, О.Н. Григорьев, А.Н. Стеценко, А.А. Подтележников. *Сверхтвердые материалы* **157**, 38 (2005).
- [30] О.В. Соболев, А.Н. Стеценко, В.О. Шабаршин. Материалы X Междунар. конф. „Физика и технологии тонких пленок“. Гостинец, Ивано-Франковск (2005). Т. 1. С. 213.
- [31] К.В. Чуистов. Модулированные структуры в стареющих сплавах. Наук. думка, Киев (1975). 228 с.
- [32] Р.Д. Доэрти. В сб.: *Физическое материаловедение* / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. Металлургия, М. (1987). Т. 2. С. 276.
- [33] В.П. Скрипов, А.В. Скрипов. *УФН* **128**, 193 (1979).
- [34] W. Lu, Z. Suo. *J. Mech.&Phys.Sol.* **49**, 1937 (2001).
- [35] Д.В. Штанский, Ф.Б. Кирюханцев-Корнцев, А.Н. Шевейко, И.А. Башков, О.В. Малочкин, Е.А. Левашов, Н.Б. Дьяконов, И.В. Лясоцкий. *ФТТ* **47**, 242 (2005).
- [36] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер, Д.В. Штанский. *ФТТ* **39**, 1859 (1997).
- [37] O.V. Sobol', E.A. Sobol', A.A. Podtelezchnikov. *Functional Mater.* **6**, 868 (1999).
- [38] L.G. Harrison. *Kinetic theory of living pattern*. Cambridge University Press, Cambridge, England (1993). 354 p.
- [39] Свойства элементов. В 2-х ч. *Физические свойства*. Справочник. 2-е изд. Металлургия, М. (1976). Ч. 1. 600 с.