

УДК 54-161.6

ОБ ИНФОРМАТИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКТОГРАММ В ВИДЕ ГАЛО

© 2020 г. В. М. Иевлев^{1,2}, С. В. Канныкин^{2, *}, А. В. Костюченко³,
Е. К. Белоногов³, В. И. Путляев¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

³Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, Воронеж, 394026 Россия

*e-mail: svkannykin@gmail.com

Поступила в редакцию 20.12.2019 г.

После доработки 06.02.2020 г.

Принята к публикации 17.02.2020 г.

Изучена информативность дифрактограмм в виде гало, характерных для металлических сплавов, создаваемых спиннингованием — быстрым охлаждением расплава (на примере сплава $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$), и пленок оксидов, образующихся на неподогреваемых подложках в процессах ионного распыления кристаллических мишеней заданного состава (LiNbO_3 , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Моделирование дифрактограмм ожидаемых кристаллических фаз с учетом размерного эффекта дифракции показало хорошее соответствие модельного гало наблюдаемым методом рентгеновской дифрактометрии исследуемых образцов. На основании видимой корреляции сделано заключение о том, что в исследуемых структурах свойственная достаточно большим кристаллам когерентность упруго рассеянных волн утрачена вследствие произвольной взаимной ориентации кристаллических зародышей соответствующих фаз предельно малых размеров. Поэтому ограниченная предельно малыми размерами взаимно разориентированных областей когерентного рассеяния трансляционная симметрия — наиболее прозрачная характеристика природы таких (квазиаморфных) структур для систем с сильной межатомной связью.

Ключевые слова: рентгеновская дифрактометрия, размерный эффект дифракции, квазиаморфные материалы, моделирование

DOI: 10.31857/S0002337X20080059

ВВЕДЕНИЕ

В подавляющем большинстве технологических процессов создание аморфных материалов связано с быстрым охлаждением вещества из жидкого (например, спиннингование) или газообразного состояния (процессы в вакууме — термическое испарение или варианты ионного распыления с последующим нанесением на подложку). В последнее время обсуждается возможность аморфизации в твердом состоянии, активируемой в процессе интенсивной деформации.

Аморфные материалы используются в современных технологиях, но полная характеристика их структуры затруднена, что является следствием ограниченных возможностей дифракционных методов, успешно реализуемых применительно к кристаллическим веществам и материалам. Это отразилось и на определении этого класса веществ: от предельно расплывчатого “хаотическое расположение атомов и молекул” [1] или “полностью разупорядоченная структура” [2] до “состо-

ят из осколков кристаллической структуры” [3]. Наиболее используемая характеристика их атомной структуры — “наличие ближнего и отсутствие дальнего порядка” [4, 5]. Если исходить из того, что реализуемая скорость охлаждения 10^6 – 10^5 К/с, а элементарные процессы атомной перестройки 10^{-14} – 10^{-12} с⁻¹, нельзя исключать вероятность образования зародышей кристаллических фаз, ожидаемых для заданного элементного состава расплава; следует учитывать и немаловажную особенность классических аморфных веществ и материалов: в отличие от кристаллических материалов их переход из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств [4].

Ограничение метода рентгеновской дифрактометрии заключается в качественной характеристике структуры как “рентгеноаморфная” и даже “дифракционно аморфная” [6] исходя из дифрактограммы в виде гало.

В основе анализа ближнего порядка аморфных веществ методами рентгеновской дифрактометрии

лежит сопоставление экспериментальной функции радиального распределения атомов и соответствующего набора межатомных расстояний в кристалле того же состава или с заданной моделью структурных единиц. Разработанные подходы обобщены в монографии [7] и подтверждают ближний порядок в пределах первых двух координационных сфер не только в твердой фазе, но и в соответствующих расплавах. Ограничения этого подхода должны проявляться в анализе многокомпонентных “аморфных” структур.

Для конкретизации и обоснования структуры ближнего порядка “аморфных” металлов и металлических сплавов используют разные варианты атомного моделирования, в том числе и метод молекулярной динамики (например, [8–11]). Для металлических аморфных систем развиваются представления о среднем порядке, характеризующемся икосаэдрической упаковкой кластеров [12–17]. Принципиальные ограничения, неучет направленности связей, исключают применимость метода молекулярной динамики ко многим практически важным системам.

В энциклопедическом представлении “аморфного состояния” [1] отмечается, что в “обычном стекле”, в плавленом кварце содержатся фрагменты кристаллов размером 10^{-7} – 10^{-6} см. Там же высказана надежда, что “дальнейшие исследования должны сгладить резкую грань в наших представлениях аморфных стеклообразных веществ и обычных кристаллических твердых тел”.

Определения “квазиаморфные тела” [18] или “состоящие из осколков кристаллической структуры” [3] вполне могут “сгладить эту грань”, если считать вещества состоящими из структурных элементов – зародышей кристаллических фаз, соответствующих элементному составу материала. Последнее согласуется с выводами работы [6] о структуре аморфного сплава Al–Ni–La, где анализ проведен в рамках т. н. фрагментарной модели [19]. В ней представлено развитие подхода, базирующегося на сопоставлении экспериментальной функции радиального распределения атомов сплава с идеализированной структурой аморфного вещества, атомная структура которого представлена возможными для соответствующего элементного состава зародышами кристаллических фаз (без учета граничной фазы).

Обращение к данной теме вызвано следующими фактами: положение профиля гало на оси 2θ дифрактограммы в большинстве случаев соответствует положению совокупности наиболее интенсивных отражений для соответствующих кристаллических фаз (возможны гало с многоуровневым профилем распределения интенсивности, например, для металлических сплавов, получаемых быстрым охлаждением расплава [20–22]); в работах [23, 24] расслоение гало таких сплавов

представлено как следствие “двухфазной аморфной структуры” без конкретизации аморфных фаз; в исследовании реальной структуры “аморфных” объектов методами рентгеновской дифрактометрии (РД) и дифракции быстрых электронов не рассматривалась информативность гало с учетом размерного эффекта дифракции, проявляющегося в изменении пространственного распределения интенсивности, т.е. в расширении узлов обратной решетки с ограничением размера или с сильно выраженной анизотропией формы области когерентного рассеяния [25, 26]. Целесообразность учета размерного эффекта следует из результатов работы [27], в которой был представлен подход к анализу ультрадисперсных систем, основанный на моделировании дифракционных картин от ансамбля наночастиц заданных структуры, размера и формы, с расчетом интенсивности по формуле Дебая в каждой точке профиля.

Цель настоящей работы – установить возможную природу и, с учетом размерного эффекта, оценить информативность дифрактограмм в виде гало, наблюдаемых при исследовании “аморфных” металлических сплавов и сложных оксидных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами анализа служили: дифрактограммы полученного быстрым охлаждением из расплава “аморфного” сплава состава $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ в виде лент толщиной 30–40 мкм (спиннингование) и после формирования в приповерхностном слое следов локальной деформации методом наноиндентирования¹; пленок системы Li–Nb–O состава, близкого к стехиометрии LiNbO_3 (LN), толщиной до 1.5 мкм, нанесенных на ненагреваемую подложку в процессе ионно-лучевого распыления (ИЛР) мишени из монокристалла LN^{22} ; пленок фосфата кальция толщиной ~1.5 мкм, нанесенных в процессе ИЛР керамической мишени гидроксиапатита (ГА) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Исследование методом РД проводили на приборе ARL X'TRA в геометрии Брэгга–Брентано. Съемку проводили в режиме θ – θ , при этом образцы помещали на кремниевую пластину с “нулевым фоном”. В качестве источника использовали рентгеновскую трубку с медным анодом (CuK_α), а дискриминацию неупруго рассеянного излучения осуществляли полупроводниковым энергодисперсионным детектором разрешением 250 эВ с охладителем на элементах Пельтье. Прибор был откалиброван по стандартному образцу NIST SRM-1976a, средняя погрешность положения рефлексов на оси 2θ относительно эталона не пре-

¹ В рамках проекта РФФИ 17-03-01140 А.

² В рамках проекта РФФИ 18-29-11062.

вышала 0.005° . Модельные профили рентгеновских дифрактограмм рассчитывали по методу Ритвельда [28] в программе HighScore Plus 3.0 [29]. Инструментальная функция прибора была рассчитана в приближении фундаментальных параметров [30]. Кристаллографические данные фаз (*.cif формат) были взяты из базы Springer Materials [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены фрагменты дифрактограмм исходного образца (1) сплава $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ и после формирования областей множественной локальной деформации методом наноиндентирования (2), активирующей кристаллизацию [21]. Сопоставление гало со спектром отражений для возможных кристаллических фаз согласно диаграмме состояния показывает, что в интервале 2θ от 36° до 55° находится 11 отражений наибольшей интенсивности фазы Fe_3P , 6 отражений фазы Fe_2P и одно отражение $\alpha\text{-Fe}$. Асимметрия гало на экспериментальной дифрактограмме 1 (рис. 1а) соответствует угловому распределению интенсивности отражений; она более выражена для дифрактограммы 2 (рис. 1а) вследствие развития процесса кристаллизации, на вершине гало проявляются заметные флуктуации интенсивности в области, соответствующей отражениям 201 (Fe_2P), 420 (Fe_3P) и 110 ($\alpha\text{-Fe}$).

С учетом размерного эффекта дифракции, проявляющегося в расширении пространственного распределения интенсивности дифрагированной волны, представляемого в [26] функцией

$$I \sim \frac{\sin^2(\pi t_1 s)}{(\pi s_1)^2} \frac{\sin^2(\pi t_2 s)}{(\pi s_2)^2} \frac{\sin^2(\pi t_3 s)}{(\pi s_3)^2},$$

где t_1, t_2, t_3 — размеры трехмерной области когерентного рассеяния; s_1, s_2, s_3 — проекции вектора отклонения от точного выполнения условия Вульфа–Брэгга (текущие координаты в обратном пространстве). Таким образом, гало можно рассматривать как результат суммирования предельно размытых отражений кристаллических фаз.

Соответственно, модель строения “аморфного” (квазиаморфного) материала, которая следует из учета размерного эффекта дифракции, может быть представлена состоящей из нанокристаллических областей размером в несколько периодов кристаллической решетки, полученных “измельчением” макроскопических кристаллов, соответствующих ожидаемым кристаллическим фазам для данного элементного состава. В отличие от нанопорошков нанозерна в данной модели разделены зернограничной фазой, т.е. соединены химическими связями того же типа, что и в микрокристаллических поликристаллах. Следует отметить, что в таком материале сохраняется достаточный объем когерентно рассеивающего кристаллическо-

го пространства³ для формирования достаточной интенсивности рассеяния при случайной ориентации нанозерен (т.е. для каждой заданной ориентации нанозерен относительно первичного пучка есть множество других аналогично ориентированных нанозерен).

Интервал 2θ экспериментального гало на рис. 1 соответствует интервалу длин векторов возможных отражений $|\vec{g}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$ для фазы $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ от 4 до 6 nm^{-1} . Для размера кристаллических зародышей фаз около 2 нм (даже для Fe_3P это 16 ячеек Бравэ) ширина соответствующего дифракционного пика на половине высоты составляет 2.5 nm^{-1} . При характерной для кристаллов Fe_2P и Fe_3P высокой плотности заселения отражениями рассматриваемого интервала углов их перекрытие должно приводить к образованию гало. Следует отметить, что форма наблюдаемого гало отражает интенсивность рефлексов каждой фазы, зависящую от ее доли. В частности, доля фазы Fe_3P увеличивается в результате ее продолжающегося синтеза за счет уменьшения доли метастабильной фазы Fe_2P и фазы $\alpha\text{-Fe}$ [32].

В соответствии с составом сплава была построена модельная дифрактограмма (рис. 1б) исходя из полного расхода фосфора на синтез фаз Fe_2P , Fe_3P , остающейся доли $\alpha\text{-Fe}$ и размера зародышей каждой фазы около 2 нм. Видно хорошее соответствие с экспериментальной дифрактограммой (рис. 1а). Из этого следует, что вывод авторов [33] о “сходстве” структуры этого сплава со структурой $\alpha\text{-Fe}$ был преждевременным, поскольку гало отображает наличие в составе сплава и образующихся интерметаллидов.

Обсуждаемая природа многоуровневого гало наиболее выразительно проявляется для сложных оксидов, например в пленках системы Li-Nb-O или фосфата кальция, формируемых в процессе ИЛР на неподдерживаемых подложках.

На рис. 2а приведен фрагмент рентгеновской дифрактограммы пленки фосфата кальция состава, близкого к ГА. Профиль интенсивности гало перекрывает интервал углов 2θ , на который приходятся 6 наиболее интенсивных отражений кристаллического ГА (в скобках относительная интенсивность): 0002 (174), $12\bar{3}0$ (360), $12\bar{3}1$ (999), $11\bar{2}2$ (532), $30\bar{3}0$ (614), $20\bar{2}2$ (209) по данным [34]. Модельная дифрактограмма (рис. 2б), построенная с учетом размерного эффекта (размер области когерентного рассеяния (ОКР) взят равным 1.5 нм, т.е. удвоенный период вдоль оси c), качественно согласуется с экспериментальной.

³ Примером такого суммирования предельно малых объемов когерентно рассеивающего пространства могут служить эпитаксиальные пленки на стадии дискретного зарождения.

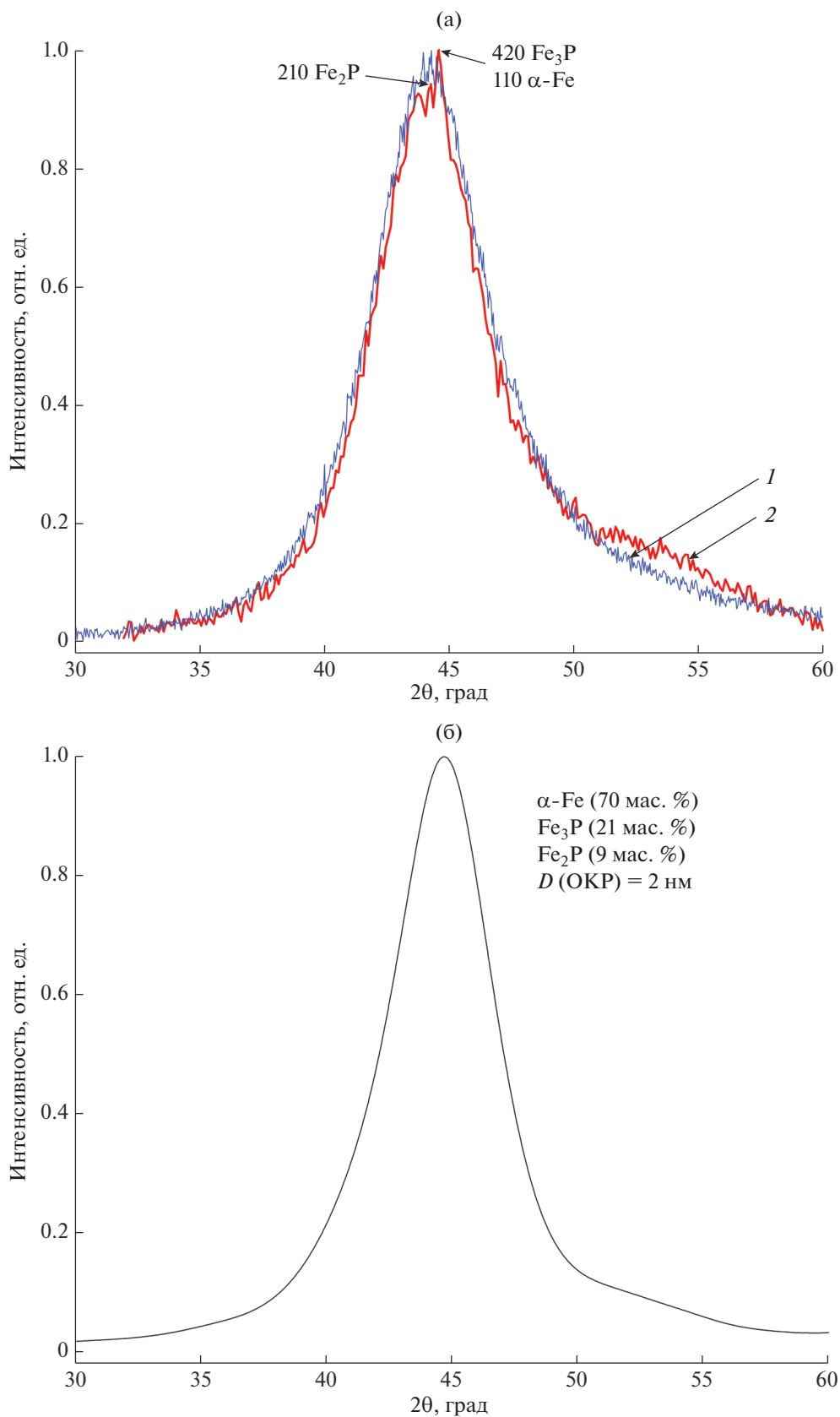


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм исходного образца сплава $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$: а — экспериментальные до (1) и после (2) формирования областей множественной локальной деформации методом наноиндентирования, активирующей кристаллизацию; б — модельная дифрактограмма.

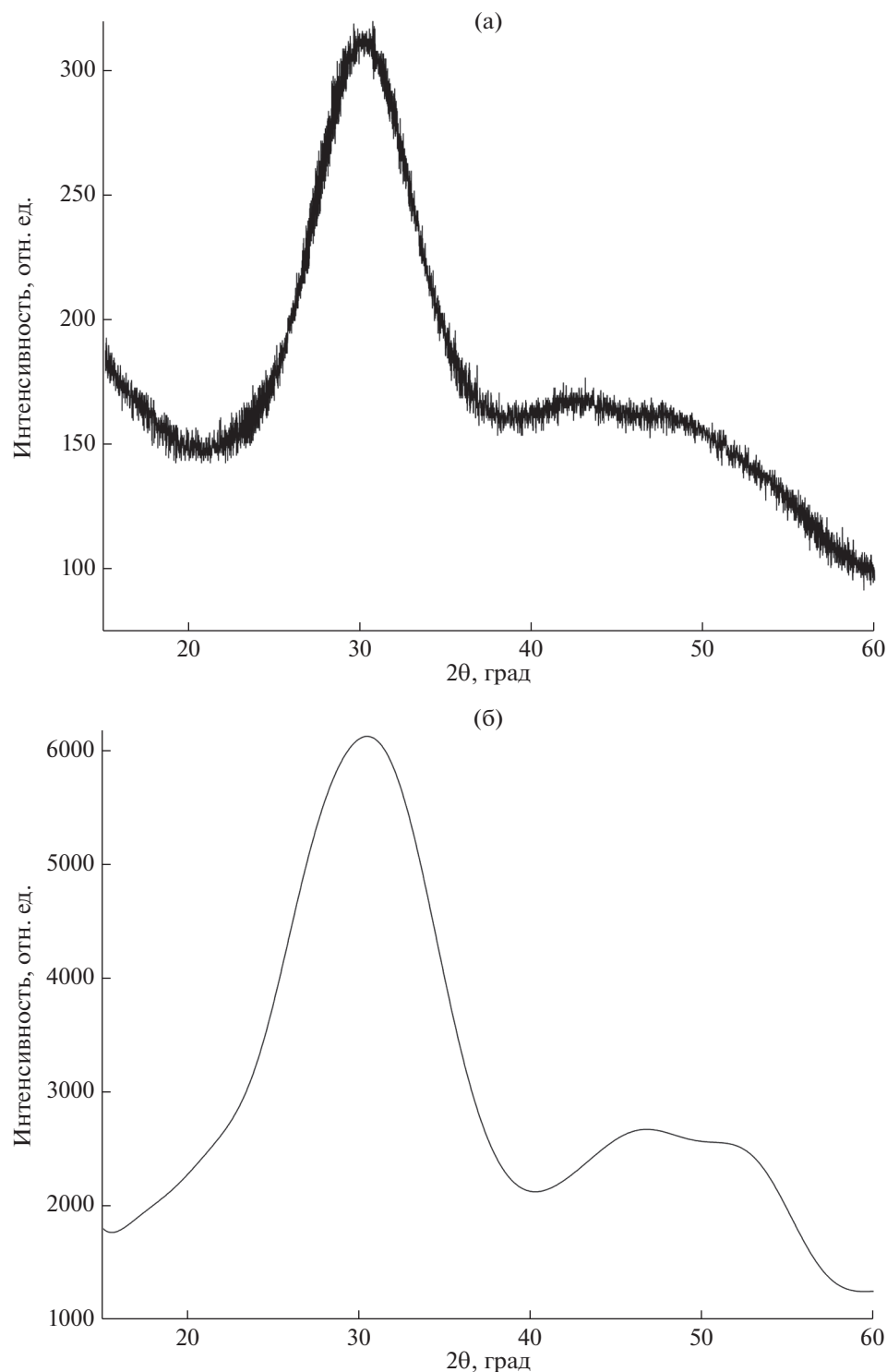


Рис. 2. Фрагменты рентгеновской дифрактограммы пленки ГА: экспериментальной (а), модельной (б).

Традиционное описание строения аморфного фосфата кальция $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (АФК, $\text{Ca}/\text{P} = x/y = 1.33\text{--}1.67$) базируется на случайной упаковке областей ближнего порядка — кластеров Познера $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$, размер которых примерно

0.95 нм [35]. В модели упорядоченной или случайной упаковки хиральных кластеров Познера с внедрением в промежутки между ними ионов Ca^{2+} и $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$ [36] удается описать соответственно кристаллические и аморфные фосфаты

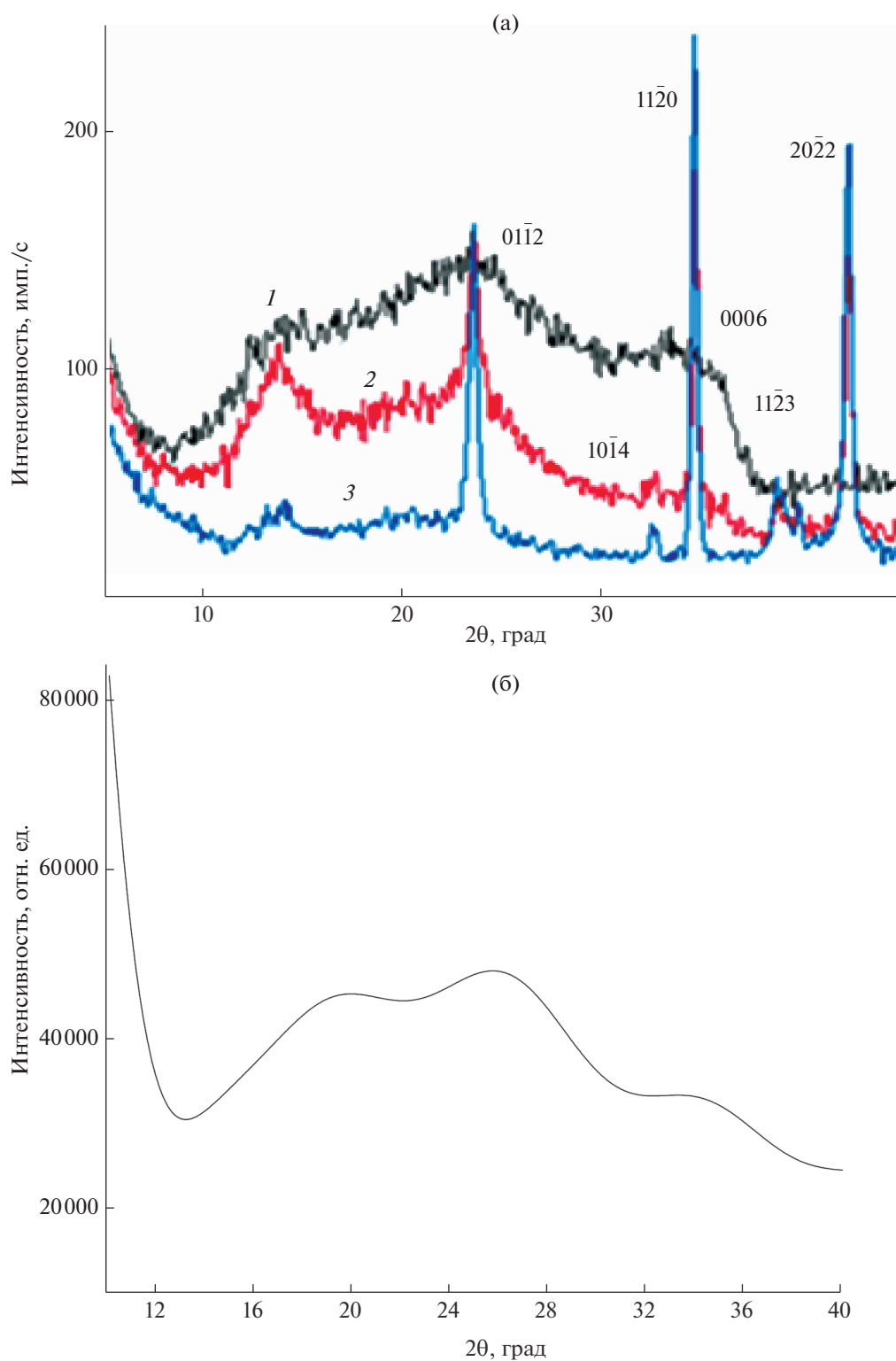


Рис. 3. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм пленок, нанесенных методом ИЛР на поверхность пластины кремния, до (1), после ТО на воздухе при 425°C в течение 1 (2) и 2 ч (3) (а); б — модельная дифрактограмма.

кальция в интервале составов $\text{Ca/P} = 1.5\text{--}1.67$. Таким образом, для моделирования дифрактограммы АФК заданного состава необходимо “измельчить”

ОКР соответствующего фосфата кальция, в рассматриваемом примере это — ГА. Поскольку из растворов чаще всего осаждают АФК с $\text{Ca/P} = 1.5$, мак-

симум гало для которого находится при $2\theta \approx 30^\circ$ (съемка с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, см., например, [37]), в этом случае для моделирования АФК с $\text{Ca/P} = 1.5$, по-видимому, следует в качестве макроскопического прототипа выбрать структуру $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, поскольку при нагревании АФК первоначально кристаллизуется именно $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [38].

Следует подчеркнуть, что при построении моделей дифрактограмм не учтены возможные анизотропия формы кристаллических зародышей, распределение их по размерам, объемная доля зернограничной фазы. При учете толщины межзеренных границ (для равновесной структуры границ зерен чистых металлов это два параметра кристаллической решетки [39–43]) объемная доля зернограничной фазы при предполагаемом размере зародышей кристаллической фазы может достигать 50%; особенности атомного строения зернограничной фазы могут проявиться в рассеянии и, следовательно, модулировать интенсивность фона.

На рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы, характеризующие структуру исходной пленки системы Li-Nb-O (1), после ее термообработки при 425°C на воздухе в течение 1 (2) и 2 ч (3) непосредственно в высокотемпературной камере Anton Paar 1200N рентгеновского дифрактометра. Можно сделать вывод о том, что исходные пленки состоят из предельно наноструктурированных предшественников — зародышей кристаллических фаз: оксидов ниобия, оксида лития и продукта синтеза — LiNbO_3 , поскольку три уровня гало дифрактограммы 1 перекрывают интервал интенсивных линий, отвечающих кристаллическим структурам Nb_2O_5 (левый и средний), NbO_2 , LiNbO_3 (средний и правый) и Li_2O (правый уровень).

В процессе термической обработки проявляются основные отражения от кристаллической фазы LiNbO_3 (отмечены соответствующими индексами), при последующем отжиге их доля увеличивается. Снижение уровня общего фона дифрактограммы свидетельствует о расходовании исходных наноразмерных фаз в процессе синтеза LiNbO_3 , что хорошо видно по изменению интенсивности пика при $2\theta \sim 14^\circ$, наиболее вероятно отвечающего нанокристаллическому оксиду Nb_2O_5 . Модельная дифрактограмма (рис. 3б), построенная с учетом размерного фактора ($3 \times 3 \times 3$ ячейки для каждой фазы), показала, что исходная пленка может состоять из продукта синтеза (LiNbO_3), а также оксидов LiNbO_2 [44] и Nb_2O_5 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свойственная достаточно большим кристаллам когерентность упруго рассеянных волн в рассмотренных структурах утрачена вследствие про-

извольной взаимной ориентации кристаллических зародышей соответствующих фаз предельно малых размеров. Поэтому ограниченная предельно малыми размерами взаимно разориентированных ОКР трансляционная симметрия — наиболее прозрачная характеристика природы таких (квазиаморфных) структур для систем с сильной межатомной связью.

При моделировании дифрактограмм квазиаморфных материалов возможен подход, при котором для соответствующих им по составу и структуре кристаллических фаз (прототипов) производится уменьшение размера ОКР до нескольких параметров кристаллической решетки.

Квазиаморфные структуры можно рассматривать как один из вариантов предельного наноструктурирования кристаллических веществ. Поэтому их “кристаллизацию” можно считать развитием процесса собирательной рекристаллизации, характерного, например, для наноструктурированных пленок металлов. В квазиаморфных объектах, например в соответствующих металлических сплавах, этот процесс проявляется формированием рекристаллизованных областей, разделенных относительно большими (протяженными) промежутками исходной структуры (распространенная характеристика таких металлических структур — “аморфно-кристаллические”). Развитие процесса собирательной рекристаллизации может тормозиться отторжением на его фронт атомов, избыточных относительно стехиометрического состава фазы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 17-03-01140 А (в части исследования аморфных сплавов $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$) и 18-29-11062 (в части исследования пленок LiNbO_3) с использованием оборудования ЦКПНО Воронежского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большая советская энциклопедия. Изд. 2-е. Т. 2. М.: Большая советская энциклопедия, 1952. С. 292.
2. Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир, 1971. 113 с.
3. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: уч. пособие. М.: Высшая школа, 1968. 487 с.
4. Карпатьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1970. 312 с.
5. Аморфные металлические сплавы / Под ред. Любурского Ф.Е.; пер. с.англ. М.: Металлургия, 1987. 584 с.
6. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А. Атомное строение аморфного металлического сплава $\text{Al}[83.5]\text{Ni}[9.5]\text{Si}[1.4]\text{La}[5.6]$ // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 361–372.

7. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1980. 327 с.
8. *Alder B.J., Weinwright T.E.* Phase Transition for a Hard Sphere System // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 27. P. 1208–1209.
9. *Barker J.A., Hoare M.R., Finney J.L.* Relaxation of the Bernal Model // *Nature*. 1975. V. 257. P. 120–122.
10. *Maeda K., Takeuchi S.* A Simple Computer Modeling of Metallic Amorphous Structure // *J. Phys. F: Metal Phys.* 1978. V. 8. № 12. P. 283–288.
11. *Евтеев А.В., Косилов А.Т.* Закономерности самоорганизации структуры металлических стекол $\text{Fe}_{83}\text{M}_{17}$ (М: С, В, Р) // *Вестн. ВГТУ. Сер. Материаловедение*. 1999. Вып. 1.5. С. 53–60.
12. *Sheng H.W., Luo W.K., Alamgir F.M. et al.* Atomic Packing and Short-to-Medium Range Order in Metallic Glasses // *Nature*. 2006. V. 439. P. 419–425.
13. *Hui X., Gao R., Chen G.* Short-to-Medium Range Order in $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ Metallic Glass // *Phys. Lett. A*. 2008. V. 372. № 17. P. 3078–3084.
14. *Wang C.C., Wong C.H.* Short-to-Medium Range Order of Al-Mg Metallic Glasses Studied by Molecular Dynamics Simulations // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. № 42. P. 10222–10229.
15. *Qi L., Liu M., Zhang S.L.* Atomic Packing and Short-to-Medium Range Order Evolution of Zr–Pd Metallic Glass // *Chin. Sci. Bull.* 2011. V. 56. № 36. P. 3908–3911.
16. *Sha Z.D., Zhang Y.W., Feng Y.P., Li Y.* Molecular Dynamics Studies of Short to Medium Range Order in $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ Metallic Glass // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. № 33. P. 8319–8322.
17. *Zhang Y., Mattern N., Liang T.X.* Atomic Packing Short-to-Medium Range Order in a U–Fe Metallic Glass // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. № 2. P. 021909-1–021909-4.
18. *Хейденрайх Р.* Основы просвечивающей электронной микроскопии. М.: Мир, 1966. С. 471.
19. *Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н.* Фрагментарная модель как метод фазового анализа дифракционно-аморфных материалов // *ЖСХ*. 2009. Т. 50. № 7. С. 100–106.
20. *Абросимова Г.Е.* Эволюция структуры аморфных сплавов // *УФН*. 2011. Т. 181. С. 1256–1281.
21. *Глезер А.М., Шурьгина Н.А.* Аморфно-нанокристаллические сплавы. М.: Физ. мат. лит., 2013. 452 с.
22. *Вавилова В.В., Иевлев В.М., Канькин С.В., Ильинова Т.Н., Заболотный В.Т., Корнеев В.П., Аносова М.О., Балдохин Ю.В.* Нанокристаллизация и изменение свойств аморфного сплава $\text{Fe}_{80.2}\text{P}_{17.1}\text{Mo}_{2.7}$ при термической и фотонной обработках // *Металлы*. 2014. № 6. С. 43–50.
23. *Inoue A., Yamamoto M., Kimura H.M., Masumoto T.* Ductile Aluminum-Base Amorphous Alloys with Two Separate Phases // *J. Mater. Sci.* 1987. V. 6. P. 194.
24. *Yavari A.R.* On the Structure of Metallic Glasses with Double Diffraction Halos // *Acta Metall.* 1988. V. 36. P. 1863.
25. *Вайнштейн Б.К.* Структурная электронография. М.: АН СССР, 1956. 314 с.
26. *Хириш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М.* Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.
27. *Яценко Д.А., Цыбуля С.В.* Dianna (Diffraction Analysis of Nanopowders) – программное обеспечение для структурного анализа ультрадисперсных систем рентгенографическими методами // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2012. Т. 76. № 3. С. 433–436.
28. *Rietveld H.* A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // *J. Appl. Crystallog.* 1969. V. 2. P. 65–71.
29. *Degen T., Sadki M., Bron E., König U., Nénert G.* The HighScore Suite // *Powder Diffraction*. 2014. V. 29. № 2. P. 13–18.
30. *Cheary R.W., Coelho A.A., Cline J.P.* Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2004. V. 109. P. 1–25.
31. URL: <https://materials.springer.com/>.
32. *Антонова М.С., Белоногов Е.К., Боряк А.В., Вавилова В.В., Иевлев В.М., Канькин С.В., Палий Н.А.* Активируемая фотонной обработкой нанокристаллизация и твердость сплава $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ // *Неорган. материалы*. 2015. Т. 51. № 3. С. 333–337.
33. *Вавилова В.В., Ковнеристый Ю.К., Палий Н.А.* Связь структуры ближнего порядка аморфных сплавов системы Fe–P–Si с кристаллической структурой основного компонента (Fe) // *ДАН*. 2000. Т. 372. № 4. С. 500–502.
34. ICDD PDF-2 00-054-0022
35. *Harper R.A., Posner A.S.* Radial Distribution Study of Non-Crystalline Tricalcium Phosphate // *Mater. Res. Bull.* 1970. V. 5. № 2. P. 129–136.
36. *Onuma K., Ito A.* Cluster Growth Model for Hydroxyapatite // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. № 11. P. 3346–3351.
37. *Tadic D., Veresov A., Putlayev V., Epple M.* In-vitro Preparation of Nanocrystalline Calcium Phosphates as Bone Substitution Materials in Surgery // *Mat.-wiss. Werkstofftech.* 2003. V. 34. № 12. P. 1048–1051.
38. *Somrani S., Rey C., Jemal M.* Thermal Evolution of Amorphous Tricalcium Phosphate // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. P. 888–892.
39. *Budai J., Gaudig W., Sass S.L.* The Measurement of Grain Boundary Thickness Using X-ray Diffraction Techniques // *J. Mater. Chem. A*. 1979. V. A40. № 6. P. 757–767.
40. *Carter C.B., Donald A.M., Sass S.L.* The Study of Grain Boundary Thickness Using Electron Diffraction Techniques // *J. Mater. Chem. A*. 1980. V. A41. № 4. P. 467–475.
41. *Hagege S., Carter C.B., Cosandey F.* The Variation of Grain Boundary Structural width with Misorientation Angle and Boundary Plane // *J. Mater. Chem. A*. 1982. V. A45. № 4. P. 723–740.
42. *Lamarre P., Sass S.L.* Detection of the Expansion at Large Angle $\langle 001 \rangle$ Twist Boundary Using Electron Diffraction // *Scr. Met.* 1983. V. 17. № 9. P. 1141–1146.
43. *Бурова С.В.* Фасетирование и структура межзеренных и межфазных границ в тонких пленках: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Воронеж: ВПИ, 1985. 16 с.
44. ICDD PDF-2 00-043-1172