

PACS numbers: 61.46.Fg, 61.46.Np, 61.72.jd, 61.72.Qq, 64.75.Jk, 64.75.Nx, 66.30.Pa

Модель стягування бінарних порожнистих наноболонки

Т. В. Запорожець, О. М. Подолян, А. М. Гусак

*Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка, 81,
18031 Черкаси, Україна*

Запропоновано феноменологічний модель стягування наноболонки бінарного твердого розчину. Досліджено різні сценарії еволюції бінарної порожнистої наноболонки залежно від характеристик оболонки і зовнішніх умов. Одержані результати якісно узгоджуються з експериментами.

The phenomenological model of the shrinking of a binary solid-solution nanoshell is proposed. Different evolution scenarios of binary hollow nanoshell with various nanoshell parameters under various external conditions are investigated. The obtained results qualitatively correlate with the experimental data.

Предложена феноменологическая модель стягивания наноболочки бинарного твёрдого раствора. Исследованы различные сценарии эволюции бинарной пустотелой наноболочки в зависимости от характеристик оболочки и внешних условий. Полученные результаты качественно согласуются с экспериментами.

Ключові слова: наноболонка, пара, ефект Гіббса–Томсона, сегрегація, твердий розчин.

(Отримано 29 червня 2011 р.)

1. ВСТУП

Особливістю матеріалознавчих технологій останнього десятиліття є створення та дослідження матеріалів у нанорозмірній шкалі. Одним з напрямків є синтез порожнистих наноструктур (оболонки і дротинок), які можуть використовуватися для доставки ліків в організмі (технологія Drug Delivery), виготовлення фільтрів, наповнювачів тощо. Донедавна порожнисті частинки мікронного розмі-

ру одержували в основному хемічними методами (наприклад, утворення оболонки золота шляхом його нанесення на ядро кремнезему, яке потім розчиняється хемічним способом [1]). Принципово відмінним є спосіб одержання порожнин у результаті Френкелевого ефекту, який пояснює експерименти для мікронних зразків, описані в давніх роботах [2, 3], а також низку нових експериментів з нанощкали [4–13]. Причиною утворення порожнин у радіально симетричних системах «ядро–оболонка» є різна рухливість атомів металевого ядра та атомів оболонки іншого металу або халькогену. Необхідною умовою утворення порожнини є більша рухливість внутрішнього компонента. У результаті дифузійної реакції потік рухливішого компонента ядра назовні компенсується потоком вакансій всередину, внаслідок чого вакансійне пересичення призводить до Кіркендаллового руху межі або утворення пор. Можливість Кіркендаллових зсувів у нанорозмірних зразках залишається маловивченим, натомість утворення порожнин зафіксовано *in situ*.

Очевидно, що внаслідок виникнення додаткової вільної внутрішньої поверхні порожнисті наноструктури нестійкі й відразу після завершення стадії утворення пори мусить наступити стадія її стягування, яка теоретично передбачена в роботах [14, 15]. Дійсно, експериментально вдалося спостерігати досить швидку стадію стягування при температурах, на 100–200 К вищих від температури утворення порожнин [16, 17]. Для системи Ag/Au одержано обидві стадії за незмінних зовнішніх умов [13].

Як свідчать експерименти R. Nakamura зі стягування оксидів міді Cu_2O та нікелю NiO [16], еволюція морфології нанооболонки в процесі стягування залежить від зовнішніх умов (температури, парціального тиску кисню в атмосфері). Зокрема, можливо або повне відновлення чистого металу, або фазові переходи одного оксиду в інший, тобто доокиснення Cu_2O з утворенням нового оксиду CuO. Так, при відпалюванні у вакуумі порожнистих нанооболонки діаметром 10–20 нм і 40–50 нм при температурі 523 К протягом години частинки оксиду Cu_2O стягувалися в суцільні кульки міді. Виявилось, що деяка частина оксиду в частинці все-таки залишається, але якщо змінити умови експерименту (підвищити температуру або подовжити час відпалу), то досягається повне відновлення міді з оксиду. У процесі стягування на внутрішній поверхні спостерігається виділення частинок чистої міді, що свідчить про рух атомів кисню назовні і формування відновленої зони зсередини. Після утворення такого прошарку атоми металу агрегують і заповнюють нанопору. При відпалюванні в повітрі спостерігається доокиснення фази Cu_2O і утворення, навіть при довготривалому відпалюванні, термічно стабільної фази CuO.

На нашу думку, може існувати декілька сценаріїв залежно від парціального тиску кисню зовні, середньої концентрації та розміру

оболонки. При стягуванні збіднене на компонент A зовнішнє середовище (граничний випадок — вакуум) забезпечує висмоктування компонента A і відновлення компонента B з одночасним стягуванням оболонки. При цьому відновлення може завершитися раніше ніж стягування (сценарій ВС, рис. 1, б) або ж навпаки, на момент стягування не відбудеться повного відновлення (сценарій «СВ», рис. 1, в). Під повним відновленням потрібно розуміти досягнення по всьому об'єму середньої рівноважної концентрації, яка перебуває в термодинамічній рівновазі з навколишнім середовищем. Якщо середня концентрація повільного компонента оболонки нижча її концентрації в навколишньому середовищі й в системі може реалізуватися ріст ще однієї фази з вищою концентрацією зовнішнього компонента, то пороутворення може одержати додатковий ресурс — у результаті «доокиснення» в збагаченому компонентом A середовищі існуюча пара може збільшитися в об'ємі, а потім стягнутися (рис. 1, з).

У даній роботі ми досліджуємо процес відновлення металу з оксиду з використанням феноменологічного моделю коляпсу нанооболонки для бінарної системи твердого розчину з широким інтервалом гомогенності [18]. Використання даного моделю не суперечить якісним результатам, оскільки на сьогодні експериментально доведено, що процеси утворення/стягування для інтерметалідної та оксидної оболонки якісно подібні [13]. Логічно припустити, що відновлення металу з твердого розчину (інтерметаліду), який не містить летючого компонента, можна досягти підбором спеціального матеріялу, якому вигідно з'єднуватися з повільним компонентом утвореної нанооболонки. Щоб врахувати особливість процесу оксидування або сульфїдування, будемо розглядати еволюцію системи з

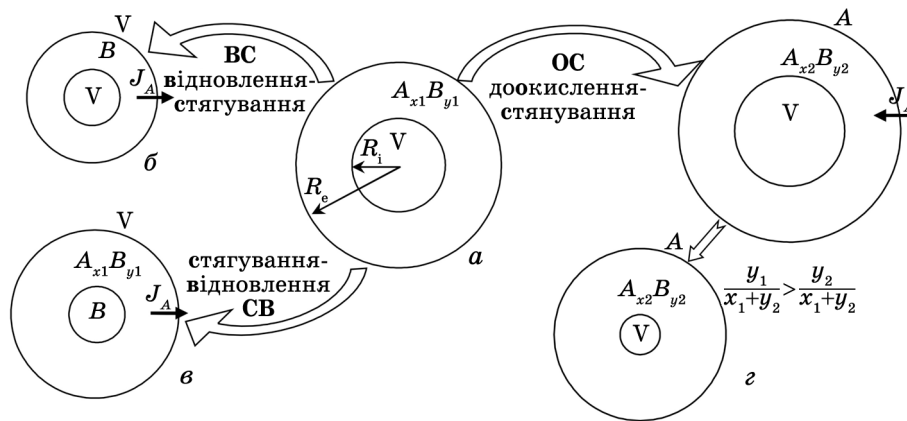


Рис. 1. Схема стягування порожнистої нанооболонки (а) у вакуумі (б, в) та атмосфері (з).

ядром компонента B у середовищі, яке містить необмежену кількість компонента A . Опис подібного процесу з урахуванням фазоутворення є окремим дослідженням.

2. ОПИС ФЕНОМЕНОЛОГІЧНОГО МОДЕЛЮ

Розглянемо процес взаємної дифузії в системі з рухомими внутрішньою та зовнішньою поверхнями порожнистої наносфери твердого бінарного розчину. При цьому потрібно враховувати потік вакансій, викликаний різницею концентрацій вакансій на внутрішній та зовнішній межах. У випадку твердого розчину не можна вважати коефіцієнти дифузії та концентрації сталими величинами, тому потрібно розв'язувати систему нелінійних рівнянь для потоків вакансій, основних компонентів і руху меж. У даній роботі ми використовуємо за основу модель, описаний в [18], з такими основними наближеннями.

1. Коефіцієнти дифузії обох компонентів прямо пропорційні локальній концентрації вакансій c_V :

$$D_A^*(c_B) = c_V K_A(c_B), \quad D_B^*(c_B) = c_V K_B(c_B), \quad (1)$$

де $K_A(c) = K_{A0} \exp(\alpha_A c_B)$, $K_B(c) = K_{B0} \exp(\alpha_B c_B)$ — парціальні коефіцієнти дифузії вакансій (визначають частку вакансійних обмінів з атомами певного сорту), c_B молярна частка компонента B .

2. Дифузійні потоки основних компонентів і вакансій враховують перехресні доданки та записуються в системі відліку кристалічної ґратниці:

$$\begin{aligned} \Omega j_B(r) &= -K_B \phi c_V \frac{\partial c_B}{\partial r} + c_B K_B \frac{\partial c_V}{\partial r}, \\ \Omega j_V(r) &= (K_B - K_A) \phi c_V \frac{\partial c_B}{\partial r} - (c_A K_A + c_B K_B) \frac{\partial c_V}{\partial r}, \end{aligned} \quad (2)$$

де термодинамічний множник $\phi = \frac{c_A c_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}$, g — Гіббсова вільна

енергія на атом твердого розчину, Ω — атомовий об'єм.

3. За відсутності Кіркендаллового ефекту рух меж спричиняється не зсувом ґратниці, а переходом атомів з однієї поверхні на іншу. У результаті цього припущення можна записати рівняння баянсу (аналогічно до другого Фікового закону) в системі відліку ґратниці з урахуванням (2):

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Omega j_V) + 0, \quad \frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Omega j_B). \quad (3)$$

4. Крайові умови для вакансій визначаються з урахуванням кривини (ефекту Гіббса–Томсона): концентрація вакансій на зовнішній поверхні з більшим радіусом кривини R_e (рис. 1, *a*) є нижчою, аніж на внутрішній з меншим радіусом кривини R_i іншого знаку. Ця різниця концентрацій спричинює вакансійний потік назовні та призводить до конкуренції стягування утворених пор. Вакансійний розподіл $c_V(r, t)$ є нерівноважним, але його значення на межах (внутрішній та зовнішній поверхнях) є рівноважними і визначаються рівняннями Гіббса–Томсона:

$$c_V(R_i) = c_V^{\text{eq}} \exp\left(+\frac{2\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{R_i}\right), \quad c_V(R_e) = c_V^{\text{eq}} \exp\left(-\frac{2\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{R_e}\right), \quad (4)$$

де c_V^{eq} — рівноважна концентрація вакансій біля пласкої поверхні, γ — поверхневий натяг, k — Больцманова стала, T — температура, R_i, R_e — внутрішній і зовнішній радіуси оболонки.

5. На внутрішній поверхні випаровування вважаємо відсутнім, тому її рух визначається лише потоком вакансій:

$$\frac{dR_i}{dt} = -\Omega j_V(R_i). \quad (5)$$

На зовнішній поверхні не забезпечується збереження речовини (випаровується компонент A) і водночас концентрація c_B фіксується відповідно до парціального тиску компонента A . Тому положення зовнішньої межі i , відповідно, швидкість її руху dR_e/dt можливо визначити з умови збереження компонента B , який не випаровується:

$$(R_e^3 - R_i^3) \overline{c_B} = (R_{e0}^3 - R_{i0}^3) \overline{c_{B0}}. \quad (6)$$

6. Перейшовши до нових змінних $t' = t$, $\xi = \frac{1/r - 1/R_e}{1/R_i - 1/R_e}$ ($0 < \xi < 1$) і

виконавши певні математичні перетворення, одержуємо рівняння для визначення концентраційних профілів вакансій

$$\frac{\partial c_V}{\partial \xi} = \frac{(K_B - K_A)\varphi}{c_A K_A + c_B K_B} c_V \frac{\partial c_B}{\partial \xi} + \frac{\Omega J_V / 4\pi}{c_A K_A + c_B K_B} \frac{R_e - R_i}{R_e R_i} \quad (7)$$

та компонента B

$$\frac{\partial c_B}{\partial t'} = \frac{\xi \frac{d\eta_i}{dt} + (1 - \xi) \frac{d\eta_e}{dt}}{\eta_i - \eta_e} \frac{\partial c_B}{\partial \xi} + \frac{(\eta_e + (\eta_i - \eta_e)\xi)^4}{(\eta_i - \eta_e)^2} \times$$

$$\times \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{K_A K_B \varphi(\xi)}{c_A K_A + c_B K_B} c_V(\xi) \frac{\partial c_B}{\partial \xi} - \frac{c_B K_B}{c_A K_A + c_B K_B} (\eta_i - \eta_e) \frac{\Omega J_V}{4\pi} \right), \quad (8)$$

де $\eta_i = 1/R_i$, $\eta_e = 1/R_e$.

Загальний потік вакансій у (7), (8) визначається рівнянням:

$$\frac{\Omega J_V}{4\pi} = \frac{R_e R_i}{R_e - R_i} c_V^{\text{eq}} \frac{\exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{kTR_i}\right) \exp\left(-\int_0^1 f(\xi) d\xi\right) - \exp\left(-\frac{2\gamma\Omega}{kTR_e}\right)}{\int_0^1 \exp\left(-\int_0^\xi f(\xi') d\xi'\right) \frac{d\xi}{\psi(\xi)}}, \quad (9)$$

де $\psi(\xi) = c_A(\xi)K_A(\xi) + c_B(\xi)K_B(\xi)$, $f(\xi) = \frac{(K_B - K_A)\varphi}{c_A K_A + c_B K_B} \frac{\partial c_B}{\partial \xi}$.

7. Крайові умови для профілю B на внутрішній ($\xi = 1$) та зовнішній ($\xi = 0$) межах визначаються:

$$\left. \frac{\partial c_B}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = \ln \frac{R_e}{R_i} \frac{\Omega J_V}{4\pi} \frac{c_A c_B (K_B - K_A)}{K_A K_B \varphi} \exp\left(-\frac{2\gamma\Omega}{kTR_i}\right) / c_V^{\text{eq}}, \quad (10)$$

$$c_B|_{\xi=0} = 1 - c_A^{\text{eq}}|_{\xi=0}, \quad (11)$$

де $c_A^{\text{eq}}|_{\xi=0} = c_A^{\text{eq}}(R_e) = \chi \left(1 + \frac{2\gamma\Omega}{kTR_e}\right)$ є рівноважною концентрацією компонента A на зовнішній межі і визначається її концентрацією χ в навколишньому середовищі з урахуванням ефекту Гіббса–Томсона ($\chi = 0$ відповідає чистому вакууму, змінюючи значення параметра χ , можна задавати різний парціальний тиск компонента A в навколишньому середовищі).

Очевидно, що використання крайової умови (11) призводить до стрибка концентрації на зовнішній межі при $\xi = 0$, а вирівнювання профілю керується вибором кроку за часом ітераційної процедури. Щоб уникнути артефактів та нестійкості чисельної схеми при різних перепадах концентрації на зовнішній межі (при малій середній концентрації B), замість формули (11) було використано релаксаційне наближення

$$\left. \frac{\partial c_B}{\partial t} \right|_{\xi=0} = -\frac{1}{\tau} \left(c_B|_{\xi=0} - \left(1 - c_A^{\text{eq}}|_{\xi=0}\right) \right), \quad (12)$$

τ — час релаксації (виходу на рівноважне значення на зовнішній межі).

Алгоритм чисельної ітераційної процедури. Крайова задача (8), (10), (12) розв'язується за допомогою явної скінченно-різницевої схеми, з профілем компонента B на попередньому кроці за часом для обчислення загального потоку вакансій (9) та підставлення його в (8) для обчислення профілю на наступному кроці за часом. Після цього щойно обчислений профіль B та загальний вакансійний потік використовуються для обчислення нового профілю вакансій відповідно до (7) з крайовими умовами (4). Швидкість зміни внутрішнього радіуса R_i обчислюється на кожному ітераційному кроці відповідно до (5) зі щойно знайденого значення загального потоку вакансій (9). Швидкості руху R_e визначаються з умови (6) збереження B , кількість якої після кожної ітерації перераховується шляхом інтегрування за концентричними прошарками радіального концентраційного профілю з урахуванням нерівномірної шкали.

Для коректної роботи чисельної феноменологічної схеми стягування реалізується лише до певного малого, але ненульового радіуса R_i^{collaps} (у наведених нижче розрахунках $R_i^{\text{collaps}} = 5 \text{ \AA}$, тобто залишкова пора містить кілька десятків вузлів і є нестійкою навіть при невисоких температурах).

Алгоритм автоматично забезпечує сценарії доокиснення ОС (рис. 1, *з*) і відновлення оболонки з остаточним стягуванням пори вже в однокомпонентній системі ВС (рис. 1, *б*). Для моделювання сценарію стягування бінарного розчину із залишковим відновленням частинки без порожнини СВ (рис. 1, *в*) в алгоритмі передбачено відключення руху внутрішньої межі при досягненні R_i^{collaps} , тобто подальше відновлення відбувається за наявності малої незмінної пори.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Для дослідження побудованого феноменологічного моделю стягування порожнистих наносфер використано параметри: $c^{\text{eq}} = 10^{-4}$, $2\gamma\Omega/kT = 1 \text{ нм}$, $K_{A0} = 5 \cdot 10^{-16} \text{ м/с}$, $K_{B0} = 5 \cdot 10^{-16} \text{ м/с}$, $\alpha_A = -3$, $\alpha_B = -2$, $\tau = 100 \text{ с}$. Зовнішній початковий радіус R_{e0} наноболонок набував значень 10, 20, 30, 40, 50 нм. Внутрішній початковий радіус R_{i0} (максимальний радіус пори) визначався через середню концентрацію швидкого компонента c_{B0} , щоб R_{i0} становив половину об'єму початкового металевого ядра до початку пороутворення ($2R_{i0}^3 = c_{B0}(R_{e0}^3 - R_{i0}^3)$) [19]. Збагачення-збіднення розчину повільним компонентом будемо аналізувати, слідкуючи за зміною середньої концентрації. Середня початкова концентрація швидкого компонента c_{B0} набувала значень 0,25, 0,5, 0,75, а параметра χ — 0, 0,3, 0,5.

Характерні часові залежності зовнішнього, внутрішнього радіусів і середньої концентрації швидкого компонента для різних сце-

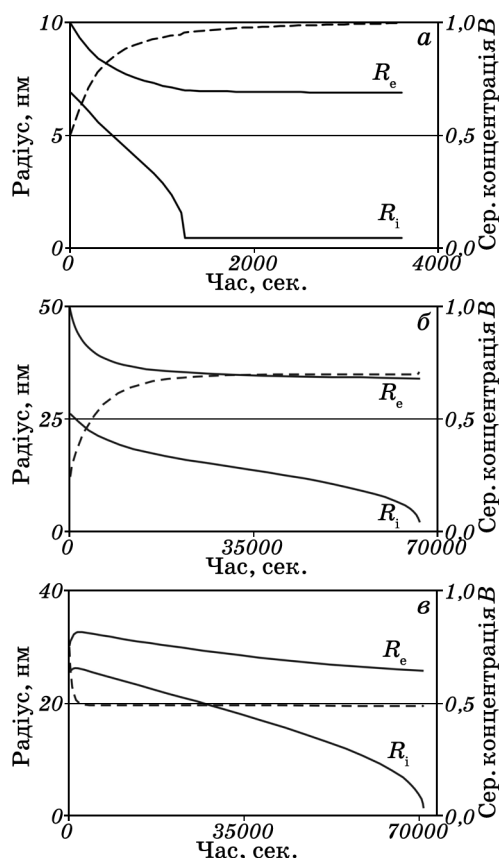


Рис. 2. Часові залежності зовнішнього R_e , внутрішнього R_i радіусів і середньої концентрації $\overline{c_B}$ (пунктир): $\chi = 0$, $c_{B0} = 0,5$, $R_{e0} = 10$ нм — сценарій СВ (а); $\chi = 0,3$, $c_{B0} = 0,25$, $R_{e0} = 50$ нм — сценарій ВС (б); $\chi = 0,5$, $c_{B0} = 0,75$, $R_{e0} = 30$ нм — сценарій ОС (в).

наріїв показано на рис. 2.

Для кількісної оцінки часів стягування τ_{shr} і відновлення τ_{red} проаналізовано їх відношення $T = 1 - \tau_{shr}/\tau_{red}$ (табл.). З таблиці видно, що при вибраних параметрах вдалося одержати всі сценарії, описані на рис. 1. Зокрема, за умови $1 - \chi \left(1 + \frac{2\gamma\Omega}{kTR_e} \right) > \overline{c_B}$ реалізується сценарій СВ (рис. 1, в). При збільшенні радіуса частинки відбувається перехід від режиму СВ до ВС (рис. 1, б), причому при збільшенні концентрації рухливого компонента цей перехід відбувається при менших радіусах (таблиця). Чим менший градієнт концентрації на зовнішній межі (більше χ), тим довше відбувається віднов-

Відношення часів стягування і відновлення $T = 1 - \tau_{shr}/\tau_{red}$. Системи з відновленням за сценарієм СВ (рис. 1, б) виділено курсивом, за сценарієм ВС (рис. 1, в) підкреслено; за сценарієм ОС порожні (рис. 1, г).

χ	$\overline{c_{B0}}$	R_{e0} , нм				
		10	20	30	40	50
0	0,25	<u>0,1117</u>	<u>0,3839</u>	1,0000	1,0001	1,0003
	0,5	<u>0,3464</u>	1,0004	1,0017	1,0046	1,0152
	0,75	1,0126	2,7412	4,3966	6,0402	7,6804
0,3	0,25	<u>0,5077</u>	1,1718	1,6512	2,1210	2,5806
	0,5	4,2513	8,0855	10,8729	13,4048	15,8088
	0,75					
0,5	0,25	1,4424	3,1024	4,3388	5,4619	6,5284
	0,5					
	0,75					

лення. Порожні клітинки таблиці відповідають сценарію ОС (рис. 1, г) — час доокиснення завжди перевищує час стягування, оскільки рівноважна концентрація на зовнішній межі змінюється, поки змінюється зовнішній радіус оболонки в процесі стягування. Залежно від співвідношення параметрів на початковій стадії доокиснення можливе збільшення пори, а вже після вичерпання хемічного ресурсу перехід до стягування (рис. 2, в).

Помічено, що при фіксованих наборах χ і $\overline{c_B}$, для яких немає зміни сценарію при зміні радіуса, час відновлення τ_{red} квадратично залежить від початкового зовнішнього радіуса R_{e0} , а час стягування τ_{shr} — кубічно. Відповідно, при цьому параметер T з таблиці прямо пропорційно залежить від R_{e0} при незмінному сценарії.

На рисунку 3 можна простежити характерний процес за сценарієм ВС. Спочатку на зовнішній поверхні відповідно до часу релаксації τ встановлюється рівноважна концентрація $1 - c_A^{eq}(R_e)$ (в процесі зменшення зовнішнього радіуса оболонки це значення поступово збільшується). Далі відбувається відновлення компонента B з бінарного розчину і поступове стягування. Очевидно, що на внутрішній поверхні сегрегує швидкий компонент B (у випадку інтерметаліду це призводить б до утворення нової фази, збагаченої на компонент B або до виділення чистого компонента B). У момент колапсу спостерігається виділення чистого компонента, що призводить до тимчасового перевищення середньою концентрацією рівноважних значень концентрації при заданому парціальному тиску зовнішнього середовища. Зрозуміло, що після завершення стадії стягування і

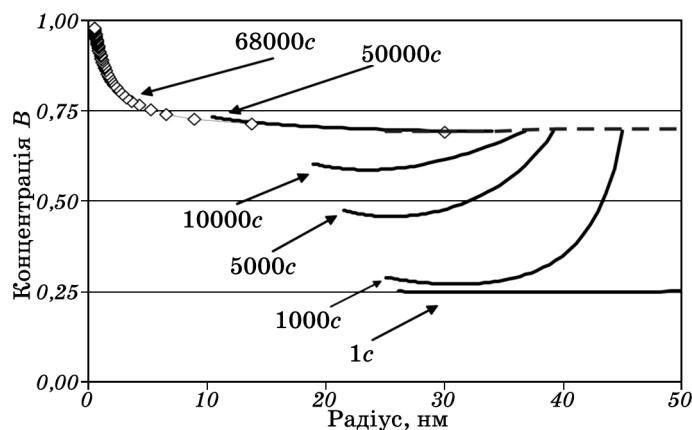


Рис. 3. Часова еволюція концентраційного профілю швидкого компонента c_B для системи $\chi = 0,3$, $\bar{c}_{B0} = 0,25$, $R_{e0} = 50$ нм (сценарій ВС). Пунктир відповідає рівноважній концентрації компонента B на зовнішній межі $1 - c_A^{\text{eq}}(R_e)$.

зникнення ефекту Гіббса–Томсона в коляпсованій частинці відбудеться вирівнювання радіального профілю концентрації з незначним доокисненням до рівноважної концентрації $1 - c_A^{\text{eq}}(R_e)$. При цьому залежно від ступеня сегрегаційного пересичення можлива спроба зародження нової пори.

4. ВИСНОВКИ

Вперше запропоновано математичний модель, який описує експериментальні результати [16] стягування нанооболонки при різних парціальних тисках. При цьому враховано можливість як відновлення, так і доокиснення в процесі стягування.

Режим стягування залежить від характеристик нанооболонки (концентраційного складу, розміру) та характеристик навколишнього середовища (парціального тиску). Залежно від їх співвідношення можливі три сценарії стягування.

Процес стягування бінарної оболонки з відновленням можна розділити на два етапи: етап відновлення та етап стягування. При використаних модельних параметрах визначено, що при незмінному сценарії стягування відношення часу стягування до часу відновлення пропорційне радіусу нанооболонки.

У процесі стягування спостерігається сегрегація швидкого компонента на внутрішній поверхні оболонки, яка у випадку інтерметаліду призводила б до утворення нової фази, збагаченої на компонент B або до виділення чистого компонента B , що узгоджується з експериментами [16].

Роботу підтримано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України і частково спільним проєктом ДФФД–РФФИ Ф40.7/040.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. C. Graf and A. van Blaaderen, *Langmuir*, **18**: 524 (2002).
2. F. Aldinger, *Acta Metall.*, **22**: 923 (1974).
3. Я. Е. Гегузин, *Диффузионная зона* (Москва: Наука: 1979).
4. Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez et al., *Science*, **30430**: 711 (2004).
5. C. M. Wang, D. R. Baer, L. E. Thomas et al., *J. Appl. Phys.*, **98**: 094308 (2005).
6. Y. Yin, C. K. Erdonmez, A. Cabot et al., *Advanced Functional Materials*, **16**: 1389 (2006).
7. A. Cabot, V. F. Puentes, E. Shevchenko et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, No. 34: 10358 (2007).
8. H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz et al., *Nano Letters*, **7**, No. 4: 993 (2007).
9. R. Nakamura, J.-G. Lee, D. Tokozakura et al., *Mater. Lett.*, **61**: 1060 (2007).
10. R. Nakamura, D. Tokozakura, H. Nakajima et al., *J. Appl. Phys.*, **101**, No. 7: 074303 (2007).
11. D. Tokozakura, R. Nakamura, H. Nakajima et al., *J. Mater. Res.*, **22**, No. 10: 2930 (2007).
12. R. Nakamura, J.-G. Lee, H. Morix, and H. Nakajima, *Philos. Mag.*, **88**, No. 2: 257 (2008).
13. G. Glodan, C. Cserhati, I. Beszeda, and D. L. Beke, *Appl. Phys. Lett.*, **97**: 113109 (2010).
14. K. N. Tu and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 093111 (2005).
15. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, K. N. Tu, and U. Gösele, *Philos. Mag.*, **85**: 4445 (2005).
16. R. Nakamura, D. Tokozakura, J.-G. Lee, H. Mori, and H. Nakajima, *Acta Mater.*, **56**: 5276 (2008).
17. R. Nakamura, G. Matsubayashi, H. Tsuchiya et al., *Acta Mater.*, **57**: 4261 (2009).
18. A. M. Gusak and T. V. Zaporozhets, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**: 415303 (2009).
19. О. М. Подолян, Т. В. Запорожець, *Український фізичний журнал*, **56**, № 9: 933 (2011).