

07,01

## Гистерезис модуля сдвига и внутреннего трения при структурной релаксации металлических стекол на основе Pd и Zr в окрестности интервала стеклования

© В.А. Хоник, Ю.П. Митрофанов, А.С. Макаров, Г.В. Афонин, А.Н. Цыплаков

Воронежский государственный педагогический университет,  
Воронеж, Россия

E-mail: asmakarov@vspu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2015 г.)

Охлаждение металлических стекол на основе Pd и Zr из состояния переохлажденной жидкости с малой скоростью вызывает значительный гистерезис модуля сдвига и внутреннего трения, что свидетельствует о большом времени релаксации в окрестности интервала стеклования. Природа наблюдаемого явления обсуждается в рамках межузельной теории.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 3.114.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности).

### 1. Введение

Термообработка стекол приводит к изменению их структурного состояния и, как следствие, к изменению их физических свойств. Это явление получило собирательное название структурной релаксации. В металлических стеклах (МС) структурная релаксация выражена довольно сильно [1]. Например, сдвиговая вязкость МС при одной и той же температуре может вырасти на несколько порядков в результате структурной релаксации [2]. Изучению структурной релаксации в МС посвящен большой пласт литературы, опубликованной за последние два-три десятилетия (см., например, обзоры [1,3,4]). Пристальное внимание к этому явлению обусловлено желанием не только исследовать особенности изменения свойств, но и использовать эти исследования как инструмент для понимания природы физических процессов, происходящих при структурной релаксации МС. Особый интерес при этом представляет изучение поведения нерелаксированного (мгновенного, т.е. измеряемого за промежуток времени, много меньший постоянного времени релаксации) модуля сдвига. Причина состоит в том, что элементарные атомные перестройки при структурной релаксации происходят за время порядка обратной дебаевской частоты. При этом реакция окружающей структуры является чисто упругой и контролируется нерелаксированным модулем сдвига, а энергия активации этих перестроек оказывается ему пропорциональной [5]. Кроме того, модуль сдвига также является и термодинамическим параметром, поскольку по определению представляет собой вторую производную от свободной энергии по деформации [6]. В настоящее время общая идея о том, что нерелаксированный модуль сдвига играет ключевую роль в кинетике релаксации переохлажденных жидкостей и стекол, приобретает все большее признание [4,5,7–9]. С учетом изложенного

изучение особенностей релаксации модуля сдвига представляется весьма актуальным.

Измерения модуля сдвига на достаточно высоких частотах с хорошей точностью в широком интервале температур представляют собой нетривиальную экспериментальную задачу. Используемая в наших работах (например, [10–14]) техника электромагнитного акустического преобразования (ЭМАП) является одной из наиболее подходящих для решения этой задачи. С использованием техники ЭМАП было установлено, что структурная релаксация при нагреве ниже температуры стеклования  $T_g$  ведет к росту модуля сдвига, тогда как выше  $T_g$  имеет место его быстрое снижение (shear softening) [10,11]. Анализ кинетики релаксации в рамках межузельной теории приводит к ряду важных результатов [10–14].

Описанные в литературе эксперименты на металлических стеклах, как правило, проводились в режиме линейного нагрева с измерениями модуля сдвига (или других свойств), последующего неконтролируемого охлаждения без проведения измерений и при необходимости повторного нагрева с проведением измерений. По такой же схеме были выполнены и упомянутые выше эксперименты [10–12,14]. Поведение МС в процессе контролируемого охлаждения при этом остается вне поля зрения. Нами были проведены эксперименты по измерению модуля сдвига ряда МС в процессе нагрева выше  $T_g$  (т.е. с заходом в интервал переохлажденной жидкости) и последующего контролируемого охлаждения. Результаты оказались весьма интересными и неожиданными. Прежде всего переход от нагрева к охлаждению в области переохлажденной жидкости вопреки ожиданию вызывает продолжение снижения модуля сдвига; хотя оно и сменяется его последующим ростом, но в значительном температурном интервале модуль сдвига при охлаждении оказывается ниже модуля

сдвига, измеряемого при нагреве. Таким образом, формируется большой гистерезис модуля сдвига при термоциклировании в окрестности  $T_g$ . Вторая особенность состоит в том, что наиболее масштабная структурная релаксация происходит не при первом нагреве в состоянии переохлажденной жидкости, а при последующем охлаждении. Нами были выполнены эксперименты на нескольких МС, которые дали весьма схожие результаты. Параллельно с модулем сдвига проводились измерения внутреннего трения, которые показали картину, соответствующую релаксации модуля сдвига. Некоторые предварительные результаты этих экспериментов, проведенных на стекле  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ , представлены в работе [13]. В настоящей работе представлены эксперименты, выполненные на стеклах  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ ,  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ ,  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  (at%).

## 2. Методика эксперимента

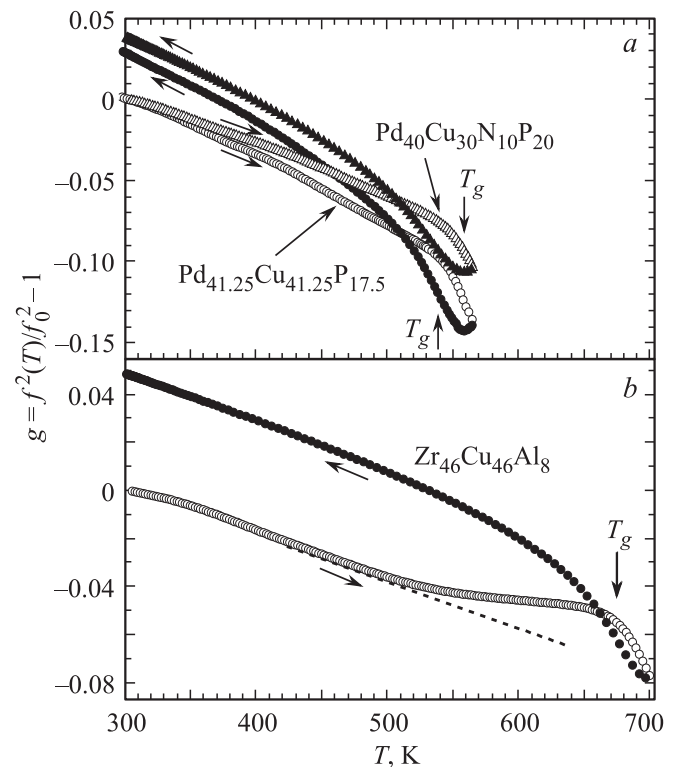
Выбор указанных материалов определялся тем, что первые два из них являются стандартными модельными материалами для изучения свойств МС, а третье стекло уникально, поскольку его плотность уменьшается при кристаллизации, происходящей без изменения локального химического состава (полиморфно) в фазу  $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$  [14]. Исследуемые МС готовились методом реактивной закалки расплава в виде пластин размером  $2 \times 5 \times 60$  мм. Некристалличность исходных отливок контролировалась рентгеновской дифракцией. Температуры стеклования были определены по термограммам дифференциальной сканирующей калориметрии (Hitachi Exstar DSC 7020). Измерения модуля сдвига проводились методом ЭМАП [10–14]. Метод основан на лоренцевом взаимодействии поверхностных токов в образце ( $2 \times 5 \times 5$  мм), генерируемых возбуждающей катушкой, с внешним магнитным полем. Достоинство метода состоит в отсутствии прямого акустического контакта между образцом и возбуждающей/приемной катушкой. Частота сдвиговых колебаний образца (550–650 kHz в зависимости от стекла, его термообработки и температуры) определялась как пик резонансной кривой при частотном сканировании. Относительная погрешность измерений резонансной частоты  $f$  составляла около 5 ppm при низком внутреннем трении (низкие температуры). Данные анализировались в терминах относительного изменения модуля сдвига:  $g(T) = f^2(T)/f_0^2 - 1 = G(T)/G_0 - 1$ , где  $f_0$  — начальная резонансная частота колебаний образца при комнатной температуре,  $G_0$  — начальный модуль сдвига.

Приближение к температуре стеклования  $T_g$  вызывает быстрый рост внутреннего трения и соответствующее уширение резонансной кривой. Это, во-первых, приводит к росту ошибки определения  $f$  (которая, однако, не превышала размеров экспериментальных точек на рис. 1), а во-вторых, осложняет работу системы автоматического поиска резонансной частоты так, что по достижении

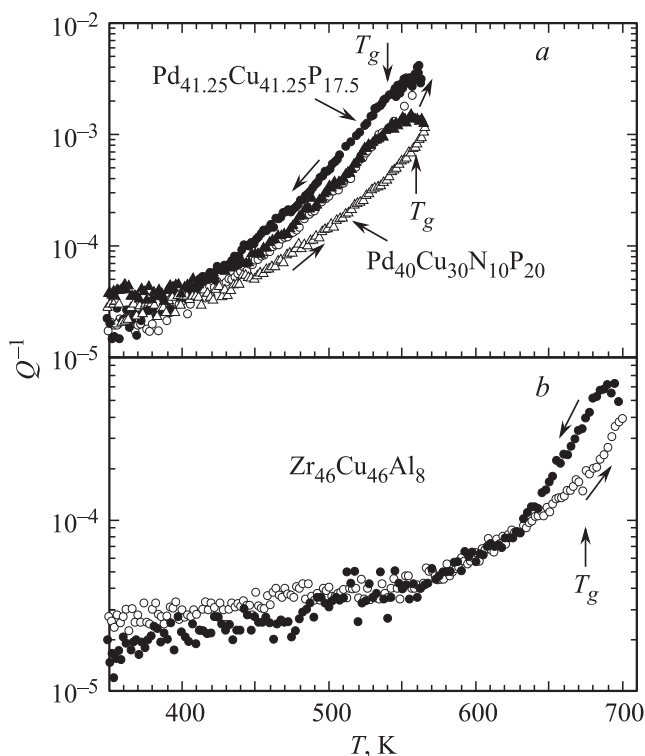
некоторой температуры автоматические измерения становятся невозможными. Описанные далее эксперименты проводились в процессе линейного нагрева со скоростью 3 К/мин почти до этой максимальной температуры (зависящей от состава МС) и последующего охлаждения с той же скоростью до комнатной температуры. Измерения  $f$  проводились с частотой около 0.03 Нз. Аппаратное и программное обеспечение установки были модернизированы таким образом, чтобы проводить параллельный расчет внутреннего трения по формуле  $Q^{-1} = (f_2 - f_1)/f$ , где  $f_1$  и  $f_2$  — частоты, соответствующие амплитуде колебаний образца, равной  $0.707A_r$ , где  $A_r$  — амплитуда колебаний, отвечающая резонансу [15]. Измерения проводились в вакууме  $\sim 0.013$  Па.

## 3. Результаты эксперимента

Температурные зависимости относительного изменения модуля сдвига  $g(T)$  МС  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  и  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  при скорости нагрева и охлаждения 3 К/мин представлены на рис. 1, а. Для обоих МС изменения  $g$  при нагреве аналогичны ранее наблюдавшемуся поведению [11,14] и сводятся к почти линейному снижению  $g$  с температурой ниже  $T_g$  (значения  $T_g$



**Рис. 1.** Температурные зависимости относительного изменения модуля сдвига  $g(T)$  МС  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ ,  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  (а) и  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  (б) в процессе нагрева (светлые символы) в состоянии переохлажденной жидкости и последующего охлаждения (темные символы) со скоростью 3 К/мин. Показаны калориметрические температуры стеклования.



**Рис. 2.** Температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}(T)$  МС  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ ,  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  (а) и  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  (b) в процессе нагрева (светлые символы) и последующего охлаждения (темные символы). Показаны calorиметрические температуры стеклования.

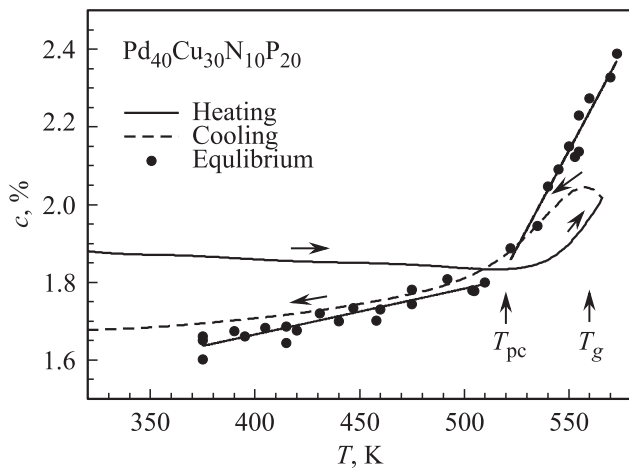
показаны стрелками, измерены при той же скорости нагрева) и его быстрому падению выше  $T_g$ . В случае стекла  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  хорошо видно, что после достижения максимальной температуры нагрева в состоянии переохлажденной жидкости и перехода к режиму охлаждения модуль сдвига первоначально продолжает снижаться (при понижении температуры на  $\sim 7$  К), после чего начинается рост  $g$ . Аналогичный эффект имеет место и в случае МС  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ , хотя в масштабе рис. 1, а он менее заметен. Для обоих МС величина  $g$  при охлаждении остается существенно меньшей значений  $g$  при нагреве вплоть до  $T \sim 500\text{--}510$  К, при этом формируется характерная петля гистерезиса. При меньших температурах величина становится больше таковой при нагреве, так что при комнатной температуре рост модуля сдвига составляет около 3–4% (по сравнению с исходным состоянием). Видно также, что основной рост  $g$  имеет место при охлаждении, а не при нагреве, как можно было бы ожидать. Максимальная скорость роста  $g$  при охлаждении (т.е. максимальная величина наклона  $|dg/dT|$ ) имеет место в окрестности  $T_g$ . Рис. 1, а также показывает в целом вполне аналогичное поведение МС  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  и  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ , несмотря на указанные выше особенности кристаллизации последнего.

Температурная зависимость  $g(T)$  для МС  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  (рис. 1, b) отличается наличием существенного роста модуля сдвига в результате структурной релаксации при температурах от 530 К до  $T_g$  (это особенность стекол на основе Zr [12]), а понижение модуля сдвига после перехода к режиму охлаждения весьма мало. В масштабе рис. 1, b его почти не видно, хотя реальность этого эффекта подтверждается хорошо видимым ростом внутреннего трения после перехода в режим охлаждения (рис. 2, b). Модуль сдвига при комнатной температуре после завершения охлаждения растет примерно на 4.5% (по сравнению с исходным состоянием), причем этот рост формируется в основном в процессе охлаждения из состояния переохлажденной жидкости.

Температурные зависимости внутреннего трения исследуемых МС показаны на рис. 2. Во всех случаях имеют место быстрый рост  $Q^{-1}$  с температурой (экспоненциальный или даже более сильный) и наличие значительного гистерезиса. В случае стекол  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  и  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  хорошо виден первоначальный рост внутреннего трения сразу после перехода в режим охлаждения. Отметим также существенно более высокий уровень внутреннего трения в окрестности  $T_g$  для стекол на основе Pd.

#### 4. Обсуждение результатов

Наличие упомянутого выше значительного гистерезиса модуля сдвига и внутреннего трения при термоциклировании в окрестности интервала стеклования является довольно неожиданным. Оценим постоянную времени релаксации структуры в области  $T_g$  стандартным способом с помощью соотношения Максвелла  $\tau_m = \eta/G$ , где  $\eta$  — сдвиговая вязкость [15]. Для МС  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$   $\eta(T_g) \sim 4 \cdot 10^{11} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  [16] и  $G(T_g) \sim 33.0 \text{ GPa}$  [12], так что  $\tau_m \sim 12$  с. Для стекла  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$   $G(T_g) \sim 29.5 \text{ GPa}$  [14], для близкого по составу МС  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$   $\eta(T_g) \sim 1 \cdot 10^{11} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  [17], тогда  $\tau_m \sim 3$  с. Для МС  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$   $\eta(T_g) \sim 5 \cdot 10^{11} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  и  $G(T_g) \sim 30.5 \text{ GPa}$  [18], что дает  $\tau_m \sim 16$  с. Таким образом, максвелловские времена релаксации довольно малы. При столь малых величинах постоянной времени структурной релаксации в условиях низкой скорости нагрева и охлаждения (3 К/min) полная релаксация к состоянию метастабильного равновесия при температурах вблизи  $T_g$  должна происходить за такие же по порядку величины времена, так что заметного гистерезиса  $G$  и  $Q^{-1}$  быть не должно. Наличие этого гистерезиса свидетельствует о том, что реальные времена релаксации значительно больше и формула Максвелла для оценки времени релаксации неприменима. Этот вывод согласуется с результатами работы [18], в которой было показано, что постоянная времени изотермической релаксации модуля сдвига МС  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  вблизи  $T_g$  превышает максвелловское время релаксации в десятки раз. Такое время релаксации



**Рис. 3.** Температурные зависимости концентрации „дефектов“  $c$  в МС  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  в процессе нагрева и охлаждения со скоростью  $3 \text{ K/min}$ , а также в состоянии метастабильного равновесия.

предполагает значительную задержку достижения метастабильного равновесия при данной температуре и соответственно должно привести к гистерезису  $G$  и  $Q^{-1}$ .

Экспериментальные данные по температурной зависимости модуля сдвига в состоянии метастабильного равновесия, насколько нам известно, имеются в литературе только для стекла  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  [19]. Представляет интерес сопоставить эти данные с результатами, полученными в настоящей работе. С этой целью удобно воспользоваться межузельной теорией [20,21], которая представляется весьма перспективной для интерпретации структурной релаксации МС [10–14,19]. Основное уравнение межузельной теории связывает нерелаксированный модуль сдвига с концентрацией  $c$  „дефектов“ типа межузельных гантелей, замороженных при затвердевании стеклообразующего расплава:  $G(T, c) = G_x(T) \exp(-\beta c)$ , где  $G_x$  — модуль сдвига материнского кристалла, безразмерная величина  $\beta$  — так называемая сдвиговая восприимчивость. Из этой формулы видно, что измерения модуля сдвига позволяют отслеживать текущую концентрацию „дефектов“  $c = \beta^{-1} \ln(G_x/G)$ .

Сплошные и штриховые кривые на рис. 3 показывают результат пересчета по этой формуле гистерезисной кривой  $G(T)$  для МС  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  (рис. 1) в температурную зависимость концентрации „дефектов“ (для этого стекла  $\beta = 17$  [22]; необходимая для расчета зависимость  $G_x(T)$  также взята из работы [22]). Точками на этом рисунке представлены значения концентрации „дефектов“ в метастабильном равновесии  $c_{\text{eq}}$ , полученные путем пересчета значений модуля сдвига в метастабильном равновесии по указанной выше формуле [19]. Стрелками показаны калориметрическая температура стеклования  $T_g$  и псевдокритическая температура Каузмана  $T_{\text{pc}}$  — минимальная температура, при которой воз-

можно существование переохлажденной жидкости [19]. Отрезки прямых показывают линейную аппроксимацию равновесной концентрации „дефектов“ ниже и выше  $T_{\text{pc}}$ . Приведенные на рис. 3 данные дают весьма наглядную интерпретацию изменений, происходящих при термообработке МС. В процессе нагрева исходного стекла от комнатной температуры структурная релаксации относительно мала (в силу большого времени релаксации), так что концентрация „дефектов“ слабо уменьшается с температурой (соответствующий рост модуля сдвига для МС на основе Pd в масштабе рис. 1 не виден, хотя для стекла  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  это увеличение весьма существенно). Время релаксации хотя и уменьшается экспоненциально с температурой, но тем не менее остается достаточно большим и при нагреве до  $T_{\text{pc}}$  [13], так что  $c_{\text{eq}}$  лишь незначительно уменьшается относительно значения при комнатной температуре. В силу большого времени релаксации концентрация „дефектов“ выше  $T_{\text{pc}}$  становится меньше таковой в состоянии метастабильного равновесия, так что появляется термодинамический стимул для ее роста и знак релаксации меняется. Это в совокупности с уменьшающимся значением  $\tau$  приводит к быстрому росту концентрации вблизи  $T_g$ . Отметим, что температурная зависимость концентрации „дефектов“ для других исследованных МС аналогична [12,23]. Быстрый рост концентрации „дефектов“ вблизи  $T_g$  в рамках рассматриваемого подхода является причиной быстрого снижения модуля сдвига. Поскольку последнее явление универсально и наблюдается во всех стеклах, можно ожидать, что похожая физическая картина имеет место и для других МС.

Переход в режим охлаждения сразу после достижения максимальной температуры нагрева в интервале переохлажденной жидкости вызывает некоторый рост концентрации „дефектов“ (рис. 3) и соответствующее падение модуля сдвига и рост внутреннего трения. Дальнейшее охлаждение сопровождается постепенным уменьшением концентрации до значений, близких к таковым в метастабильном равновесии. При  $T < T_{\text{pc}}$  текущая концентрация почти „отслеживает“ метастабильное равновесие и лишь при  $T < 400 \text{ K}$  отстает от него, очевидно в силу большого времени релаксации при низких температурах. При этом рис. 3 наглядно демонстрирует, что основная часть структурной релаксации стекла, приводящая к уменьшению концентрации „дефектов“, имеет место при его охлаждении. Из этого рисунка также видно, что концентрация „дефектов“ в результате цикла нагрев  $\rightarrow$  охлаждение уменьшается на  $\Delta c \sim 0.2\%$ . Точно такую же величину снижения концентрации дает интегрирование энергетического спектра структурной релаксации этого МС [23]. При этом в стекле после релаксации в рамках рассматриваемого подхода остается около  $1.7\%$  „дефектов“ типа межузельных гантелей, которые следует рассматривать скорее как неотъемлемые элементы структуры, нежели чем как дефекты структуры в обычном понимании этого слова.

## 5. Заключение

Нагрев исследованных стекол в состоянии переохлажденной жидкости вызывает значительное снижение модуля сдвига  $G$  и рост внутреннего трения  $Q^{-1}$ . Переход из режима нагрева в режим охлаждения первоначально сопровождается продолжающимся падением модуля сдвига и ростом внутреннего трения, что при дальнейшем понижении температуры сменяется противоположными изменениями  $G$  и  $Q^{-1}$ . В довольно широком интервале температур вблизи температуры стеклования  $T_g$  модуль сдвига при охлаждении ниже, а внутреннее трение выше, чем в процессе нагрева, при этом формируется значительный гистерезис  $G$  и  $Q^{-1}$ .

Гистерезис  $G$  и  $Q^{-1}$  вблизи  $T_g$  в рамках межузельной теории обусловлен снижением или ростом концентрации „дефектов“ типа межузельных гантелей в условиях большого времени релаксации, значительно превышающего максвелловское время. Движущая сила и направление релаксации определяются соотношением между текущей концентрацией „дефектов“ и их концентрацией в состоянии метастабильного равновесия при данной температуре. При этом основное снижение концентрации „дефектов“ в результате структурной релаксации стекла имеет место при охлаждении, а не при нагреве, как можно было бы ожидать.

## Список литературы

- [1] H.S. Chen. Rep. Prog. Phys. **43**, 353 (1980).
- [2] A.I. Taub, F. Spaepen. Scripta Met. **13**, 195 (1979).
- [3] A.L. Greer. In: Physical metallurgy. V. I/Eds D.E. Laughlin, K. Hono. Elsevier, Oxford (2014). P. 305–385.
- [4] W.H. Wang. Prog. Mater. Sci. **57**, 487 (2012).
- [5] J.C. Dyre, N.B. Olsen, T. Christensen. Phys. Rev. B **53**, 2171 (1996).
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1987). 248 с.
- [7] S.V. Nemilov. J. Non-Cryst. Solids **352**, 2715 (2006).
- [8] W.L. Johnson, K. Samwer. Phys. Rev. Lett. **95**, 195 501 (2005).
- [9] J.C. Dyre. Rev. Mod. Phys. **78**, 953 (2006).
- [10] S.V. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, A. Pompe, V.A. Khonik. Phys. Rev. Lett. **100**, 065 501 (2008).
- [11] Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik. J. Appl. Phys. **109**, 073 518 (2011).
- [12] А.С. Макаров, Ю.П. Митрофанов, Г.В. Афонин, В.А. Хоник, Н.П. Кобелев. ФТТ **57**, 965 (2015).
- [13] V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, R.A. Konchakov, G.V. Afonin, A.N. Tsyplakov. J. Alloys Comp. **628**, 27 (2015).
- [14] A.N. Tsyplakov, Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik, N.P. Kobelev, A.A. Kaloyan. J. Alloys Comp. **618**, 449 (2015).
- [15] А. Новик, Б. Берри. Релаксационные явления в кристаллах. Атомиздат, М. (1975). 472 с.
- [16] G.V. Afonin, S.V. Khonik, R.A. Konchakov, Yu.P. Mitrofanov, N.P. Kobelev, K.M. Podurets, A.N. Tsyplakov, L.D. Kaverin, V.A. Khonik. Intermetallics **19**, 1298 (2011).
- [17] А.В. Лысенко, С.А. Ляхов, В.А. Хоник, М.Ю. Язвичкий. ФТТ **51**, 209 (2009).
- [18] V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, S.V. Khonik, S.N. Saltykov. J. Non-Cryst. Solids **356**, 1191 (2010).
- [19] Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik, A.M. Khoviv. Appl. Phys. Lett. **100**, 171 901 (2012).
- [20] A.V. Granato. Phys. Rev. Lett. **68**, 974 (1992).
- [21] A.V. Granato. Eur. J. Phys. **87**, 18 (2014).
- [22] A.S. Makarov, V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.V. Granato, D.M. Joncich. J. Non-Cryst. Solids **370**, 18 (2013).
- [23] A.S. Makarov, V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik. Appl. Phys. Lett. **102**, 091 908 (2013).