

03,08,09,12,15

*Светлой памяти учителей по релаксационным явлениям
И.В. Золотухину и В.С. Постникову посвящается*

Влияние дефектов структуры на физические свойства аморфных твердых тел (Обзор)

© Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, В.Б. Багатнов

„Воронежский государственный технический университет“,
Воронеж, Россия

E-mail: kalinin48@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 июня 2026 г.

В окончательной редакции 14 июля 2026 г.

Принята к публикации 17 июля 2026 г.

Проведен анализ результатов последних исследований неупругих явлений по установлению природы α - и β -релаксации и электрических свойств в окрестности температуры стеклования в аморфных твердых телах различного типа и состава. Наблюдаемые максимумы β -релаксации в аморфных твердых телах связываются с переориентацией упругих диполей в области дефектов аморфной структуры, а α -релаксации с диффузией самих дефектов. При этом экспоненциальный рост внутреннего трения в области α -релаксации связывается с термоактивированной миграцией дефектов аморфной структуры (неравновесных до температуры стеклования (T_g) и равновесных выше T_g под действием механических напряжений). Показано, что процессы стеклования и α -релаксации аморфных твердых тел представляют два независимых процесса. Если процесс стеклования связан с замораживанием концентрации дефектов аморфной структуры (при температуре стеклования), то максимум α -релаксации, наблюдается выше T_g вследствие совпадения частоты механических колебаний с обратным временем диффузии дефектов от одного края образца до другого.

Процессы структурной релаксации и твердофазных реакций до температуры стеклования неорганических стекол приводят к аннигиляции дефектов аморфной структуры, снижению плотности локализованных состояний на уровне Ферми и росту электрического сопротивления. При температурах выше температуры стеклования в аморфных полупроводниках образуются равновесные дефекты структуры, приводящие к росту плотности локализованных состояний на уровне Ферми и снижению электрического сопротивления.

Ключевые слова: α - и β -релаксация, аморфные оксиды, аморфные полимеры, дефекты.

DOI: 10.61011/FTT.2026.08.63666.10210

1. Введение

В последние годы сохраняется интерес исследователей к изучению стеклообразного состояния вещества и исследованию физических свойств в аморфных материалах различного назначения [1–3]. Повышенный интерес к аморфным и стеклообразным материалам связан как с общим вниманием физики и химии конденсированного состояния к неупорядоченным материалам, так и с рядом обнаруженных в некоторых из них интересных и необычных явлений, присущих только этому классу веществ, например, обратимое фотостимулированное изменение свойств в халькогенидных стеклообразных полупроводниках [4]. В практическом аспекте халькогенидные стеклообразные полупроводники заняли и вот уже много лет уверенно удерживают лидирующие позиции на рынке памяти и являются одним из наиболее перспективных материалов для построения электронных и фотонных нейроморфных вычислительных систем [5]. Кроме того, потребности различных областей промыш-

ленности вызывают необходимость поиска и создания новых и эффективных материалов среди других классов стекол, отвечающих повышенным и усложняющимся требованиям к их свойствам [6]. При этом следует помнить, что потенциальные возможности стекол не могут быть полностью реализованы, пока не удастся воспроизводить их структуру, свойства, управлять происходящими в них процессами, а главное понимать физику явлений, наблюдаемых в них. В частности, несмотря на многовековую историю изучения стеклообразного состояния, продолжается дискуссия о самой природе стеклования, т.е. перехода жидкость–стекло [7,8]. Существует два подхода к этой проблеме. Первый подход рассматривает стеклование как чисто кинетический процесс [9,10], который разделяют и авторы настоящей статьи. Второй подход интерпретирует стеклование как фазовый переход II рода [11], имеет черты фазового перехода I рода [12] или даже IV рода [13]. Используя методику механической спектроскопии, для металлических стекол в области температуры стеклования (называемой

α -релаксацией) в ранней работе [14] была предложена простая модель, согласно которой экспоненциальный рост затухания механических колебаний связывался с термоактивированной диффузией избыточного свободного объема под действием механических напряжений, который авторы называли вакансиоподобными дефектами аморфной структуры, а сам экспоненциальный рост — высокотемпературным фоном внутреннего трения (ВТ) (по аналогии с высокотемпературным фоном ВТ кристаллических твердых тел).

Согласно предложенной модели до температуры стеклования диффундируют замороженные при синтезе дефекты аморфной структуры, а выше — равновесные, концентрация которых возрастает по экспоненциальному закону [14]. Окружающие же дефекты атомы аморфной структуры совершают локальные тепловые колебания и не диффундируют на большие расстояния. Температура стеклования в этом случае представляет температуру, при которой происходит переход от неравновесной (замороженной) концентрации структурных дефектов аморфной структуры к равновесной, аналогично температуре замораживания концентрации вакансий кристаллической решетки [15]. При таком подходе процесс α -релаксации не зависит от стеклования и представляет самостоятельный процесс, связанный с диффузией дефектов структуры. Максимум же α -релаксации возникает вследствие совпадения частоты механических колебаний с обратным временем диффузии дефектов от одного края образца до другого. Последующие эксперименты на других классах стекол показали, что предложенная модель работает и для них. В предлагаемой статье представлен анализ результатов последних исследований по влиянию таких дефектов на неупругие и электрические свойства некоторых аморфных твердых тел с ковалентным характером взаимодействия между атомами.

2. Дефекты аморфной структуры

Точечные дефекты, дислокации, дефекты упаковки и другие несовершенства кристаллической решетки определяют неупругие свойства кристаллов, управляют процессами диффузии, значительно влияют на электрические, магнитные и тепловые свойства кристаллов [15]. Другими словами, физические свойства кристаллов структурно-чувствительны и в существенной степени зависят от наличия в материале тех или иных дефектов кристаллической структуры и их концентрации. Результаты исследований аморфных твердых тел показывают, что их свойства также структурно-чувствительны и зависят от условий получения, последующей термообработки и других внешних воздействий на их внутреннюю структуру [16]. По аналогии с кристаллами структурно-чувствительные свойства аморфных твердых тел принято связывать с присутствием в их структуре точечных дефектов [17].

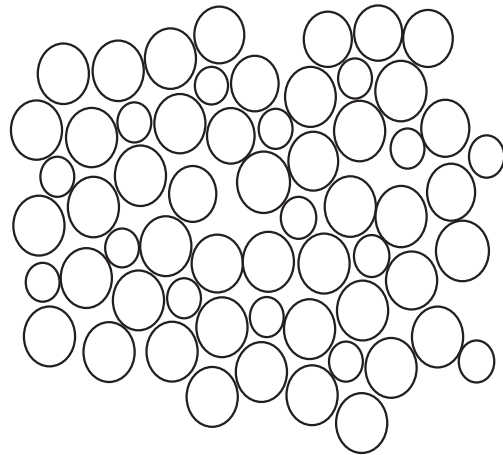


Рис. 1. Вакансиоподобные дефекты аморфной структуры для металлических стекол бинарного сплава [24].

Особый интерес к природе точечных дефектов аморфной структуры возник в прошлом веке после получения металлических стекол и продолжает широко обсуждаться в литературе всех типов стекол. В общем случае дефекты твердого тела принято разделять по причине их возникновения на примесные, наведенные и термические [18]. В случае тематики данной работы интересны термические дефекты, которые возникают за счет флуктуации энергии при термическом движении атомов. В плотноупакованных структурах, какими являются металлические стекла, дефекты связывают с наличием локальных областей уменьшенной плотности, называемых свободными объемами [19–21], определяют как вакансии и псевдовакансии [22], n -, p -, τ -дефекты [23] и другие. Так, дефект p -типа представляет собой участок повышенной локальной плотности аморфной структуры, а дефект n -типа — локальную флуктуацию пониженной плотности, отвечающую избыточному свободному объему. Для характеристики сдвиговых напряжений вводятся также τ -дефекты — флуктуации сдвиговых напряжений. По аналогии с вакансиями кристаллической решетки области уменьшенной плотности названы вакансиоподобными дефектами аморфной структуры (рис. 1) [24].

Для ковалентно-связанных стекол простейшим дефектом является оборванная связь (рис. 2) [18]. Так как в области оборванных связей также концентрируется избыточный свободный объем, такие дефекты также логично называть вакансиоподобными дефектами [25]. Однако при определении дефекта в виде свободного объема, трудно определить так называемую „идеальную структуру“ т.е. такую, в которой нет дефектов. Данное обстоятельство затрудняет корректное определение и самого дефекта. В случае же ковалентно-связанных стекол, которыми являются неорганические, халькогенидные стекла или аморфные полимеры, в качестве „идеальной структуры“ удобно принять непрерывную сетку Захариасена [26], а оборванные связи рассматривать как дефекты. Учитывая

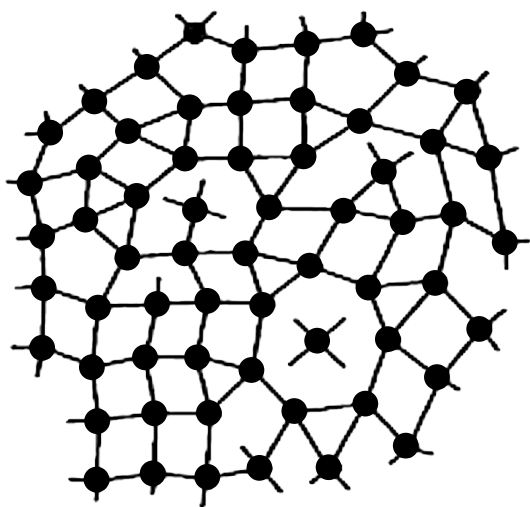


Рис. 2. Простейшие дефекты аморфной структуры в системах с ковалентными связями [18].

выше сказанное, дальнейшие обсуждения полученных результатов мы будем вести с привлечением дефектов структуры типа одной оборванной связи. При этом отметим, что авторы взяли оригинальный рисунок простейших дефектов в системах с ковалентными связями без изменений (рис. 2) [18], где вместе с одной оборванной связью, характерной для аморфной структуры, изображены другие несовершенства неупорядоченной сетки, которые могут возникать при переходе системы в состояние переохлажденной жидкости.

Флуктуации аморфной структуры на наноскопическом уровне (10–100 nm) связывают с существованием „квазидислокационных диполей“ [27] и линейных дислокаций [28]. Так, если считать, что основными структурными элементами аморфных твердых тел с плотной упаковкой являются 13-атомные икосаэдры, то регулярная без искажений икосаэдрическая упаковка (бездефектное стекло) может быть осуществлена только в некотором пространстве постоянной кривизны, например, в трехмерной сфере S^3 . Для перевода бездефектной аморфной структуры в плоское пространство R^3 необходимо ввести в аморфную структуру дисклинации [28]. Ядра подобных дисклинаций состоят из кластеров с симметрией, отличной от икосаэдрической.

Говоря про дефекты аморфной структуры и учитывая наличие моделей микрокристаллических твердых тел, нельзя не сказать и о применении дефектов кристаллической решетки при объяснении физических свойств аморфных твердых тел. В частности, авторы работы [29], опираясь на межузельную теорию конденсированных состояний, предложенную Гранато [30–32] и усовершенствованную позже в разных направлениях [33], связывают рост внутреннего трения (ВТ) в области α -релаксации с взаимодействием упругих диполей гантельного типа с приложенным напряжением сдвига.

В соответствии с данной теорией утверждается, что плавление металлических кристаллов связано с быстрым размножением межузельных дефектов в наиболее стабильной форме гантели (расщепленной). В жидком состоянии эти дефекты остаются идентифицируемыми структурными единицами [34,35], хотя они и не имеют четкого геометрического рисунка, как в кристаллах. Закалка расплава приводит к замораживанию этой системы дефектов промежуточного типа в твердом стекле. При этом данная модель если и может объяснить ВТ в многокомпонентных металлических стеклах, вызывает затруднения для объяснения α -релаксации в халькогенидных стеклах (например, в селене) или в полимерах.

Идеи точечных дефектов аморфной структуры были также развиты Спаепеном [36,37] и другими исследователями [38,39]. Другими словами, избыточный свободный объем, характерный для аморфного состояния, распределен в аморфной структуре неравномерно в виде дефектов, которые и влияют на физические свойства различных аморфных твердых тел [40–42].

3. Влияние дефектов структуры на внутреннее трение аморфных твердых тел с ковалентными связями

Представленные выше дефекты, аналогично дефектам кристаллов, определяют многие физические свойства аморфных твердых тел. В частности, в стеклообразных материалах на температурной зависимости внутреннего трения (ВТ) установлено несколько релаксационных максимумов потерь [43], из которых два характерны практически для всех типов стекол [44,45]: первичная α -релаксация вблизи температуры стеклования T_g , связанная с большой совместной подвижностью атомов, ведущей к необратимому вязкому течению, и вторичная β -релаксация ниже T_g , характеризующая локальные атомные перестройки аморфной структуры [45,46]. Наиболее интенсивным из обнаруженных на этих спектрах релаксационных переходов является α -переход, представляющий собой отклик сегментальной структурной подсистемы стеклообразного материала на внешнее силовое периодическое воздействие [47,48]. Оказалось, что экспоненциальный рост внутреннего трения Q^{-1} в области α -релаксации наблюдается во всех классах некристаллических твердых тел: в неорганических стеклах с ковалентными связями [43], в металлических стеклах [49,50], объемных металлических стеклах [51,52], халькогенидных стеклах [53,54], тонкопленочных оксидах [25] и в аморфных полимерах [55,56].

Еще в ранних работах по изучению ВТ в металлических стеклах вблизи температуры стеклования было обнаружено экспоненциальное возрастание внутреннего трения с двумя прямолинейными участками на зависимости $Q^{-1}(1/T)$ с точкой пересечения при температуре

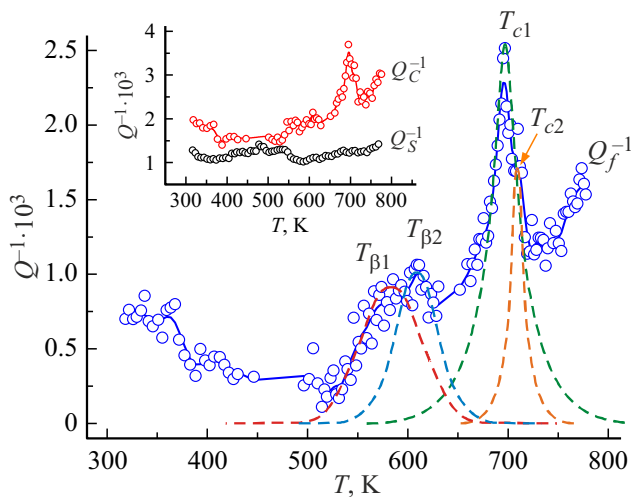


Рис. 3. Температурные зависимости внутреннего трения аморфного оксида олова с подложкой (Q_c^{-1}), подложки из кремния (Q_s^{-1}) и пленки оксида олова (Q_f^{-1}) [25].

стеклования [14,57]. Согласно модельным представлениям ВТ, связанное с диффузией дефектов, пропорционально их концентрации n , замороженных в процессе закалки, и средней длине их миграции l , т.е.

$$Q^{-1} \sim nL \sim n\sqrt{Dt} \sim \frac{n}{\omega^{1/2}} \exp\left(\frac{E_m}{2kT}\right), \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии дефектов; t — время диффузии; k — постоянная Больцмана; E_m — энергия активации миграции.

При этом будем считать, что концентрация дефектов аморфной структуры n определяется согласно данным работы [58] как

$$n = \begin{cases} n_0 & \text{при } T < T_g; \\ n_0 \cdot \exp(-E_d/k_B T) & \text{при } T > T_g, \end{cases} \quad (2)$$

здесь n_0 — концентрация дефектов при T_g , E_v — энергия образования дефекта аморфной структуры при температурах выше температуры стеклования, T_g — температура стеклования. В соответствии с уравнением (2) до температуры стеклования концентрация дефектов заморожена, а выше меняется по экспоненте, как предполагается в дырочной теории жидкости Френкеля Я.И. [59]. Для того, чтобы показать, что предложенная модель α -релаксации работает и для систем с ковалентными связями, рассмотрим последние результаты исследования неупругих свойств в таких системах.

На рис. 3 представлена температурная зависимость внутреннего трения аморфного оксида олова с подложкой (Q_c^{-1}), подложки из кремния (Q_s^{-1}) и пленки аморфного оксида олова (Q_f^{-1}) за вычетом вклада от подложки [25]. На представленной зависимости наблюдаются два небольших максимума, при $T_{\beta 1} = 585$ К

и $T_{\beta 2} = 603$ К, которые классифицированы как максимумы β -релаксации, и один более высокий максимум (при $T \sim 690$ К) — как максимум α -релаксации (рис. 3) [45]. Максимумы β -релаксации, наблюдаемые при $T_{\beta 1} = 585$ К и $T_{\beta 2} = 603$ К, авторы объяснили наличием дефектов аморфной структуры-оборванных химических связей непрерывной сетки Захариасена. Так, в работе [60] показано, что в аморфном состоянии оксида олова ионы Sn присутствуют в двух зарядовых состояниях Sn^{4+} и Sn^{2+} т.е. аморфный SnO_x является двухфазным оксидным полупроводником, в котором фаза SnO_2 преобладает над фазой SnO . Такой же результат наблюдается экспериментально и в работе [25], что подтверждается результатами исследования структуры и оптических свойств полученных пленок. Известно, что при получении тонкопленочных образцов из газовой фазы возникает высокая концентрация дефектов кислорода, что приводит к избыточному свободному объему, образованию оборванных химических связей, которые и могут давать вклад во ВТ. Так как атомы олова находятся в двух зарядовых состояниях Sn^{4+} и Sn^{2+} , то логично предположить, что каждый ион олова, образуя с кислородом химические связи, формирует свою „идеальную структуру“. В сетке двухвалентного иона олова оборванная связь будет у иона олова, а в сетке четырехвалентного олова оборванная связь будет у иона кислорода.

Для диоксида олова SnO_2 одна оборванная связь кислорода приведет к тому, что последний окажется связанным с ионом олова Sn^{4+} одной химической связью (рис. 4, а, атом кислорода 3). Повышение температуры будет способствовать тому, что под действием тепловых флуктуаций будет происходить перегруппировка валентных связей, в результате которой атом кислорода 3 с ненасыщенной связью будет совершать перескоки из одного равновесного состояния внутри дефекта (положение 3¹ на рис. 4, а) в другое (положение 3² на рис. 4, а) без разрыва химической связи (другими словами атом кислорода представляет маятник, подвешенный на одной связи). Наложение механических напряжений при условии совпадения частоты тепловых перескоков с частотой механических напряжений приведет к максимуму ВТ.

Для оксида олова SnO , у которого атом олова связан с двумя атомами кислорода, вакансия по кислороду приведет к тому, что уже атом олова окажется связанным с другим атомом кислорода химической связью, а вторая связь оборвана. В этом случае повышение температуры будет способствовать уже перескокам атомов олова из одного равновесного состояния внутри дефекта в другое без разрыва химической связи. Следовательно, дефект аморфной структуры в виде оборванной связи можно рассматривать как упругий диполь, вызывающий неупругую релаксацию. Энергию активации E_{pr} данного

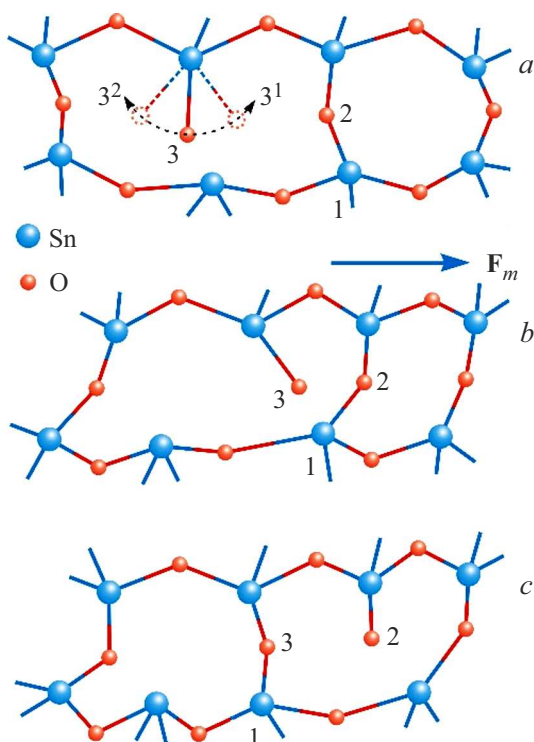


Рис. 4. Модель структуры сетки аморфного диоксида олова SnO_2 с оборванными связями, поясняющая механизмы α - и β -релаксации ВТ [25].

процесса возможно определить из соотношения [61]

$$E_\beta = kT_{\max} \ln \left(\frac{\tau_{\max}}{\tau_0} \right), \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана; $T_{\max} = T_{\beta 1}$ или $T_{\max} = T_{\beta 2} = 603 \text{ K}$ — температуры максимумов β -релаксации; $\tau_{\beta \max}$ — время релаксации в пике локальных диссипативных потерь, определяемое по формуле $\tau_{\beta \max} = 1/2\pi f$; f — частота механических колебаний в максимуме ВТ; $\tau_0 \sim 5 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ — теоретическое значение предэкспоненциального коэффициента, характеризующего колебательный процесс релаксирующей частицы на дне потенциальной ямы. Оценки величин энергии активации, определенные по формуле (3), дают $E_{\beta 1} = 1.07 \pm 0.05 \text{ eV}$ для максимума при $T_{\beta 1} = 585 \text{ K}$ и $E_{\beta 2} = 1.15 \pm 0.05 \text{ eV}$ для максимума при $T_{\beta 2} = 603 \text{ K}$. Учитывая, что энергия связи $\text{Sn}-\text{O}$ в SnO_2 больше энергии связи $\text{Sn}-\text{O}$ в SnO [62], можно предположить, что максимумы ВТ, наблюдаемые при $T_{\beta 1}$ и $T_{\beta 2}$ связаны с перескоками атомов олова в фазе SnO и атомов кислорода в фазе SnO_2 соответственно.

Следовательно, максимумы β -релаксации можно связать с колебаниями атомов дефектных конфигураций аморфной структуры, которые подобно маятнику совершают гармоничные колебания, не отрываясь от основной сетки аморфной структуры. Отметим также, что для однокомпонентного аморфного кремния вблизи

от температуры стеклования также наблюдается лишь один максимум внутреннего трения, который можно классифицировать как максимум β -релаксации, но который авторы связывали с переключением химических связей [63].

При более высоких температурах, когда энергия колебаний атомов кислорода или олова возрастает до величины достаточной для разрыва химической связи, а температура приближается к температуре стеклования, наблюдается максимум α -релаксации (рис. 3). Анализ релаксационных процессов в области температуры стеклования обычно ведут с использованием температурно-частотных зависимостей, представляемых в координатах $\ln f(1/T)$ [64]. При этом рассмотрении основное условие максимума записывается как $\omega\tau = 1$. Такой подход в случае, когда аморфная структура кристаллизуется, не применим, так как максимум в этом случае не достигим вследствие кристаллизации аморфной структуры. При этом отметим, что зависимость $\ln f(1/T)$, используемая для оценки энергии активации релаксационного процесса в некристаллизующихся системах в этой области температур отклоняется от прямой линии, что затрудняет корректно определить данный параметр [64].

Для анализа внутреннего трения в области α -релаксации для аморфного оксида олова был использован другой подход, согласно которому энергию активации релаксационного процесса можно определить по форме максимума из уравнения (4) его низкотемпературной ветви [58]

$$Q^{-1} \sim \exp \left(-\frac{E}{kT} \right), \quad (4)$$

где E — энергия активации, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Если перестроить представленную на рис. 3 температурную зависимость внутреннего трения Q_f^{-1} оксида олова в координатах $\ln Q^{-1}(1/T)$ (рис. 5), то можно обнаружить два линейных участка с точкой пересечения вблизи температуры 680 K , которую можно интерпретировать как температуру стеклования T_g . Следует отметить, что в аморфных металлических сплавах, полученных из газовой фазы, в отличие от сплавов, полученных закалкой из жидкого состояния, температура кристаллизации оказывается ниже температуры стеклования и на зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ второго (высокотемпературного) участка ВТ не наблюдается [14]. В аморфном оксиде олова, полученном из газовой фазы, температура стеклования оказывается ниже температуры кристаллизации и на зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ наблюдается точка пересечения прямолинейных участков, соответствующая этой температуре (рис. 5).

Учитывая формулу (4), можно оценить значения энергии активации внутреннего трения в области α -релаксации на низкотемпературном ($E_{B1} = 0.61 \pm 0.05 \text{ eV}$) и высокотемпературном ($E_{B2} = 1.86 \pm 0.08 \text{ eV}$) участках (рис. 5). Анализ температурной зависимости ВТ, проведенный в

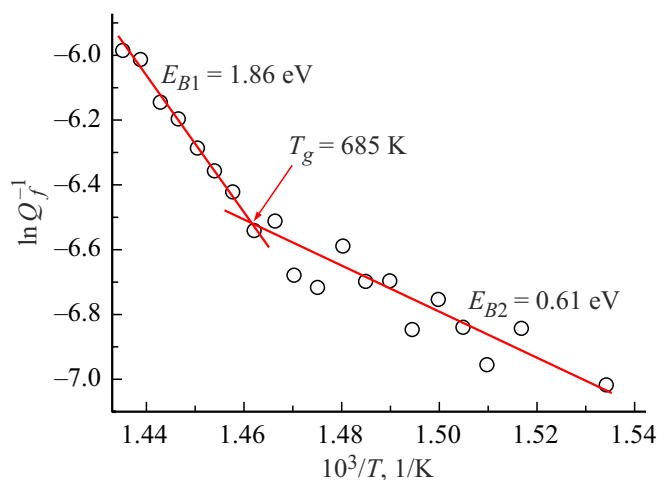


Рис. 5. Температурная зависимость внутреннего трения пленок SnO_x с аморфной структурой в процессе нагрева образца, представленная в координатах $\ln Q^{-1}(1/T)$ [25].

рамках диффузионной модели, показал, что при повышении температуры (выше 650 K на рис. 5), когда энергия тепловых колебаний дефектного атома олова в аморфном оксиде олова становится равной энергии делокализации подвижного атома, происходит разрыв химической связи и атом олова переключает свою оборванную связь на другой атом кислорода. Дефекты структуры при этом перестают быть связанными с окружающими атомами и подобно газовым пузырькам в жидкости начинают мигрировать с переключением химических связей под действием знакопеременных напряжений из области растяжения в область сжатия, что сопровождается появлением низкотемпературной ветви потерь в области α -релаксации (рис. 5).

По терминологии Д.С. Сандитова [65] атом олова из связанного состояния переходит в делокализованное состояние, но так как в новое состояние переходит не атом, а дефект, то правильнее говорить о делокализации дефекта. При этом делокализация дефекта аморфной структуры начинается задолго до температуры стеклования (в тонкопленочном оксиде олова при температуре ~ 650 K на рис. 5). Так как энергия связи Sn–O в SnO_2 больше энергии связи Sn–O в SnO [62], то наблюдаемый экспоненциальный рост ВТ в тонкопленочном оксиде олова связан с дефектами по олову (разорванная связь принадлежит атому олова). Дефекты же по кислороду (когда разорванная связь принадлежит атому кислорода) будут иметь более высокую температуру делокализации и на температурной зависимости ВТ процесс их диффузии не обнаруживается, в то время как на температурной зависимости электрического сопротивления, как мы увидим в следующей главе, наблюдается. Так как дефекты по кислороду играют определяющую роль в других неорганических стеклах и аморфных эпоксидных полимерах, покажем, что диффундирует при этом не

атом кислорода, как предполагается во многих работах (например, [42]), а дефект.

Если изобразить структуру аморфного оксида олова в виде непрерывной сетки с дефектами (рис. 4), то увеличение температуры приведет к тому, что атом кислорода 3 в процессе тепловых колебаний может оказаться достаточно близко к атому олова 1 (рис. 4, б). Такое приближение может повлечь переключение связи 1–2 на 1–3, которая, в свою очередь, сопровождается появлением валентной связи атома кислорода 2 (рис. 4, с). Представленный на рис. 4 процесс переключения связи представляет дефект с оборванной связью кислорода и его логично назвать дефектом по кислороду. В результате таких перестановок валентных связей происходит скачек дефекта с ненасыщенной валентной связью на одно межатомное расстояние, что и служит механизмом диффузии дефекта аморфной структуры (оборванной связи). Для неподвижного образца скачки дефекта носят хаотический характер, а изгибные колебания образца вызывают на краях циклические знакопеременные изменения знака напряжений, что и является движущей силой F_m направленного движения дефекта от области растяжения в область сжатия.

Аналогично дефекту по кислороду, диффундирует дефект по олову, соответствующего процессу α -релаксации, наблюдаемому при $T > 650$ K и описанному выше. Дальнейшее повышение температуры выше энергии делокализации будет приводить к миграции дефекта по олову на большее расстояние, что отражается ростом внутреннего трения при этих температурах (рис. 5).

Следовательно, низкотемпературный участок роста внутреннего трения (до температуры стеклования) можно связать с миграцией неравновесных дефектов по олову, замороженных в процессе синтеза аморфного оксида олова (рис. 5). Величину внутреннего трения в этом случае на низкотемпературном участке можно описать с помощью следующего выражения [58]:

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_m}{2kT}\right). \quad (5)$$

Здесь E_m — энергия активации миграции подвижного дефекта, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Экстраполируя экспериментальные зависимости внутреннего трения к температуре стеклования, можно оценить энергию активации миграции дефекта для аморфного оксида олова по тангенсу угла наклона зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$. Учитывая, что в этом интервале температур ВТ может быть описано уравнением (5), по экспериментальной зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ (рис. 5) можно оценить значение энергии активации миграции точечного дефекта по олову аморфного оксида олова, которая оказалась равной $E_m = 0.61 \cdot 2 = 1.22 \pm 0.08$ eV. Для ковалентно-связанных структур процесс диффузии дефектов в аморфном состоянии лимитируется переключением химических связей между соседними атомами

(в исследуемом аморфном оксиде олова между атомами олова и атомом кислорода). Поэтому полученное значение можно сопоставить с энергией одной химической связи атома кислорода с атомом двухвалентного олова.

При температуре выше температуры стеклования тепловой энергии уже достаточно для образования равновесных дефектов аморфной структуры так, что высокотемпературная область α -релаксационного внутреннего трения (выше температуры стеклования) связана с миграцией уже равновесных точечных дефектов аморфного оксида олова, возникающих путем разрыва химических связей кислорода с атомами олова (по терминологии Френкеля происходит образование разрывов — дырочек [59]). Величину внутреннего трения в этом случае на высокотемпературном участке ВТ в области протекания α -релаксации можно описать с помощью следующего выражения [58]:

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_m/2 + E_v}{kT}\right). \quad (6)$$

Здесь E_m — энергия активации миграции подвижного дефекта, E_v — энергия образования дефектов аморфной структуры, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

По высокотемпературному участку внутреннего трения в области протекания α -релаксации с учетом низкотемпературного участка можно оценить энергию образования дефекта по олову аморфной сетки исследуемого оксида олова, которая оказалась равной $E_v = 1.86 - 0.61 = 1.25 \pm 0.08$ eV. Полученное значение энергии образования дефекта в аморфном оксиде олова в пределах ошибки совпадает со значением энергии их миграции. Так как на температурной зависимости ВТ ниже температуры максимума α -релаксации наблюдается и второй максимум β -релаксации, связываемый с колебаниями уже атомов кислорода, логично предположить, что при приближении к температуре делокализации также начнет процесс миграции дефектов по кислороду, который вследствие более высокой энергии активации не наблюдается на зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ (наступающий процесс кристаллизации не позволил исследовать этот процесс). Однако, как мы увидим в следующем разделе, на температурной зависимости электрического сопротивления аморфного оксида олова с 11.6 at.% Zr, который повышает температуру кристаллизации чистого оксида олова, этот процесс проявляется.

Аналогичные результаты исследования внутреннего трения в области протекания α -релаксации получены для тонкопленочного феррита висмута [66], для которого $E_m = 0.80 \pm 0.08$ eV и $E_v = 0.88 \pm 0.08$ eV для дефектов по кислороду, т.е. в пределах ошибки совпадают. Важно отметить, что для металлических стекол энергия образования в пределах ошибки также совпадает с энергией миграции вакансиоподобных дефектов аморфной структуры [58,67], а для аморфной структуры полимерной матрицы Т-107, разработанной в Москов-

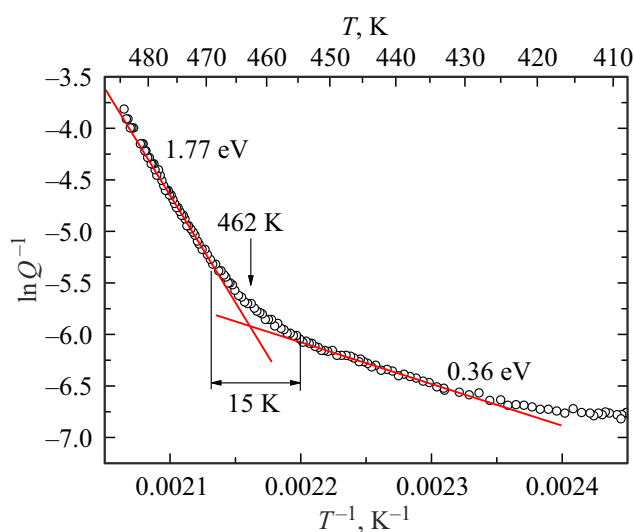


Рис. 6. Температурная зависимость ВТ стеклопластика в полимерной матрице (Т-107) в области α -релаксации в координатах $\ln Q^{-1}$ от $1/T$ [69].

ском государственном университете им. М.В. Ломоносова [68], энергия образования дефекта (оборванной связи полимерной сетки) в 2 раза превышает значение энергии активации миграции дефектов (рис. 6) [69]. Оценки энергетических параметров для полимерной матрицы Т-107 дали следующие результаты: $E_m = 0.72 \pm 0.05$ eV и $E_v = 1.41 \pm 0.06$ eV.

Так как в последнем случае кислород в концевых группах эпоксидной смолы связан двумя ковалентными связями, то для образования равновесного дефекта необходим разрыв двух связей кислорода, что и позволило авторам статьи сделать вывод о неполной полимеризации в связующем Т-107 [69]. Если бы наблюдался разрыв полимерной цепи полимера после полимеризации, в которой образуется один дефект (оборванная связь), то энергия образования дефекта совпадала бы с его энергией миграции.

Таким образом, максимумы β -релаксации в аморфном оксиде олова можно связать с локальными перескоками дефектных атомов олова или кислорода внутри дефекта аморфной структуры без разрыва химических связей. Другими словами, наличие максимума β -релаксации в аморфной структуре является индикатором наличия в ней дефектов — оборванных химических связей непрерывной случайной сетки Захариасена. С повышением температуры энергия колебаний атомов растет и при какой-то температуре (температуре стеклования) ее становится достаточно для разрыва химической связи и диффузии уже равновесных дефектов внутри аморфной структуры. Следовательно, экспоненциальный рост внутреннего трения в области α -релаксации можно связать с диффузией самих дефектов по олову аморфной структуры посредством переключения химических связей. При этом до температуры стеклования ВТ обусловлено

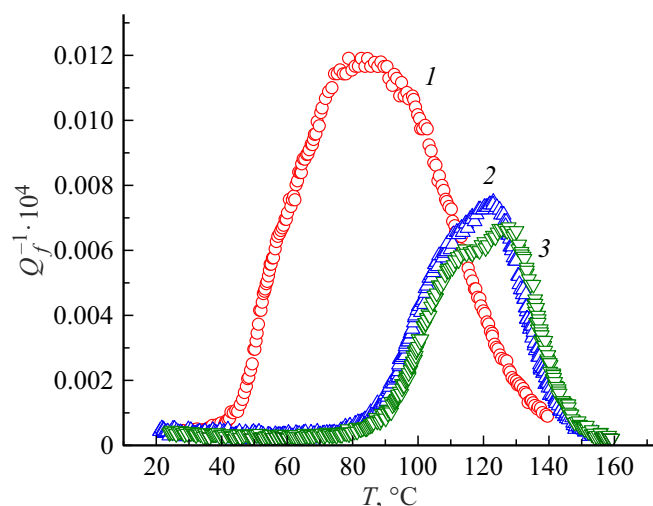


Рис. 7. Температурные зависимости внутреннего трения полимерного образца Т20-60, отвержденного при комнатной температуре (кривая 1), после нагрева до 140 °С (кривая 2) и после повторного нагрева до 140 °С (кривая 3) [70].

миграцией дефектов, образовавшихся в процессе синтеза тонкопленочного оксида олова, а при температурах выше температуры стеклования — равновесных дефектов, образующихся в процессе термической активации, что и приводит к совместной подвижности большого количества атомов аморфной структуры.

Однако в рассмотренном аморфном оксиде олова процесс кристаллизации не позволил исследовать ВТ в области всего максимума α -релаксации, т. е. исследовать правый склон максимума, а в аморфном полимере Т-107 был использован экспериментальный образец миллиметровой толщины, что привело к высокому уровню затухания. Для получения полной картины поведения ВТ в области α -релаксации была исследована температурная зависимость затухания механических колебаний аморфного полимера Т20-60 [70]. Для отверждения эпоксидного связующего Т20-60 необходимо использовать большее количество отвердителя по сравнению с Т-107 [71]. На рис. 7 кривой 1 представлена зависимость $Q^{-1}(T)$ исследуемого полимера Т20-60 после вычета вклада подложки. Максимум при $T \approx 90^\circ\text{C}$ идентифицирован как процесс α -релаксации, наблюдаемый вблизи T_g для многих аморфных полимеров и композитов на их основе [72,73]. После нагрева образца до $T = 140^\circ\text{C}$, охлаждения и последующего нагрева образца, $Q_{\max}^{-1}$ смещается к более высокой температуре ($T \approx 130^\circ\text{C}$) (кривая 2 на рис. 7). Поведение $Q^{-1}(T)$ и положение $Q_{\max}^{-1}$ после последующих нагревов и охлаждений образца изменяется незначительно (кривая 3 на рис. 7).

Анализ представленных на рис. 7 кривых ВТ показал, что в отвержденном при комнатной температуре связующем Т20-60 в области α -релаксации на зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для низкотемпературной ветви максимума Q^{-1} наблюдаются три прямолинейных

участка с разными углами наклона (рис. 8, а). По экспериментальным зависимостям $\ln Q^{-1}(1/T)$ сделана оценка энергии миграции и энергии образования дефектов по кислороду аморфной структуры, связываемых с атомом кислорода эпоксидных групп исследуемого полимера: $E_m = 0.70 \pm 0.09 \text{ eV}$, что в пределах погрешности совпадает с оценками для эпоксидного полимера Т-107 [69], а $E_v = 1.75 - 0.35 = 1.40 \pm 0.09 \text{ eV}$, что в два раза превышает значение энергии активации миграции дефекта по кислороду аморфной структуры полимера, отвержденного при комнатной температуре.

В доотвержденном полимере Т20-60 в области α -релаксации на зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для низкотемпературной ветви максимума ВТ наблюдаются два прямолинейных участка с разными углами наклона, связываемые с миграцией дефектов по кислороду сформированной полимерной сетки (рис. 9). Сделанные оценки энергии миграции и энергии образования дефектов по кислороду основной полимерной сетки показали следующие значения $E_{m2} = 0.88 \pm 0.08 \text{ eV}$ и $E_{v2} = 0.91 \pm 0.08 \text{ eV}$. На зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для высокотемпературной ветви максимума Q^{-1} наблюдается один прямолинейный участок. Оценка энергии активации роста ВТ на этой ветви показала более высокие значения энергии активации релаксационного процесса, чем на низкотемпературной ветви максимума ВТ, что указывает на диффузионную природу процесса α -релаксации эпоксидного связующего марки Т20-60.

При достижении температуры релаксационного максимума все дефекты (оборванные связи кислорода) достигнут границы образца (про диффундируют на толщину образца) и условие максимума (по аналогии с

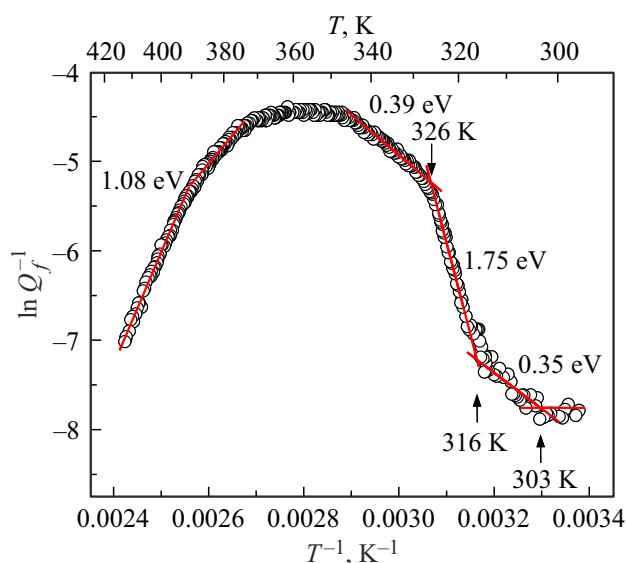


Рис. 8. Температурная зависимость внутреннего трения связующего Т20-60 в координатах $\ln Q^{-1}(1/T)$ после вычета вклада подложки для образца, отвержденного при комнатной температуре [70].

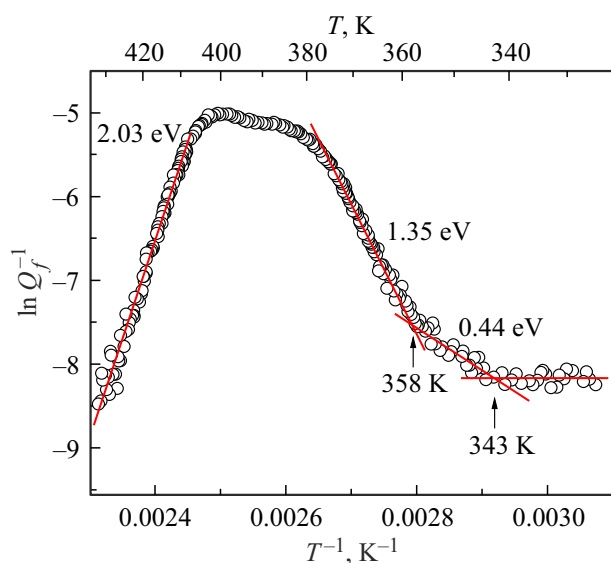


Рис. 9. Температурная зависимость внутреннего трения связующего Т20-60 в координатах $\ln Q_f^{-1}(1/T)$ после вычета вклада подложки для образца, после двух нагревов до 140°C [70].

термоупругим затуханием) можно записать как [74]

$$t^{-1} = \pi^2 D / h^2, \quad (7)$$

где D — коэффициент диффузии дефекта аморфной структуры, h — толщина образца.

Из условия максимума ($\omega\tau = 1$) следует, что для ВТ при температурах выше максимума α -релаксации можно описать с помощью следующей формулы

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(\frac{E_m + E_v}{kT}\right). \quad (8)$$

Следовательно, если оценить энергию активации максимума α -релаксации по его правой ветви, то для Q^{-1} диффузионной природы должны получиться более высокие значения энергии по сравнению со значениями, определенными на низкотемпературной ветви (см. уравнение (5)). Оценки энергии активации составили $E_{H1} = 1.08 \pm 0.09$ eV для образца, отвержденного при комнатной температуре (рис. 8), $E_{H3} = 2.03 \pm 0.09$ eV после двух нагревов до 140°C (рис. 9). Энергию активации диффузии дефектов по кислороду E_D можно получить суммированием энергии образования E_v и энергии миграции E_m . Оценки энергии активации диффузии составили $E_{D2} = E_{m2} + E_{v2} = 0.88 + 0.91 = 1.79 \pm 0.09$ eV после двух нагревов до 140°C . А оценки энергии активации, сделанные по высокотемпературной ветви максимума, превышают энергию активации диффузии на величину $\Delta E_2 = E_{H3} - E_{D2} = 2.03 - 1.79 = 0.24 \pm 0.09$ eV.

Так как оценки энергий активации миграции и образования дефектов, определенные по низкотемпературному и высокотемпературному склонам максимума α -релаксации не совпадали, авторы [70] высказали гипотезу, что вблизи температуры стеклования в жидком состоянии

Релаксационные переходы в эпоксидном полимере Т20-60 в области α -релаксации

Образец	T_m , K	τ_0 , s	E_i , eV
Исходный	363	$6.24 \cdot 10^{-8}$	$E_{B3} = 0.39$
После 1-го нагрева	403	$9.06 \cdot 10^{-8}$ $3.80 \cdot 10^{-13}$	$E_{B1} = 0.42$ $E_v = 0.85$
После 2-го нагрева	408	$5.95 \cdot 10^{-8}$ $9.3 \cdot 10^{-14}$	$E_{B1} = 0.44$ $E_v = 0.91$

сохраняется потенциальный рельеф, характерный для неравновесных систем [75], что маловероятно. Более правдоподобным является изменение второй составляющей энергии диффузии — энергии образования дефектов. Отметим, что для аморфных полимеров А.И. Слущкер отмечал необходимость учитывать значение предэкспоненциального фактора при анализе температурно-скоростных зависимостей в методе ДСК и энергию активации процесса α -релаксации представлять в виде двух составляющих [76]. Полученные в работе [70] значения предэкспоненциального фактора (см. таблицу) ($\sim 10^{-13}$ s) свидетельствуют о термоактивированной природе образования дефектов. Если же взять полную энергию релаксационного максимума α -релаксации исследуемого эпоксидного полимера $E_m + E_v \approx 1.8$ eV, то получим значения частотного фактора $\tau_0 \sim 10^{-26}$ s, лишенные физического смысла, что свидетельствует о протекании двух процессов (диффузии и образования точечных дефектов).

Для многих аморфных твердых тел энергию активации процесса α -релаксации, хотя и определяли по смещению максимума ВТ при изменении частоты механических колебаний, Бартенев Г.М. и Ломовской В.А. также представляли в виде двух составляющих [77]

$$U_\alpha = U_1 + U_2(T), \quad (9)$$

где U_1 и $U_2(T)$ — энергии активации первого и второго этапов процесса механической релаксации, соответственно. Первая составляющая U_1 связывалась с потенциальным барьером перехода в активированное состояние (в нашем случае энергия миграции дефекта). Вторая составляющая $U_2(T)$ связывалась с энергией, необходимой для образования свободного объема и перехода кинетической единицы в соседнее положение (в нашем случае энергия образования дефекта) [77]. В этом случае увеличение энергии образования объясняется тем, что при увеличении температуры и образовании новых дефектных конфигураций требуется большая величина энергии, так как кроме простых дефектов типа одной оборванной связи могут образовываться более сложные, имеющие две и более оборванных связей (рис. 2). При этом величина энергии образования может существенно превышать энергию миграции (например, для аморфного селена энергия образования почти в 4 раза превышает

энергию активации миграции [77]). В жидком состоянии по мере повышения температуры более сложные дефекты аморфной структуры могут образовываться, приводя к образованию микроскопических пор с увеличением температуры и к их росту вплоть до температуры плавления. В частности, при электронном облучении аморфной структуры гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4(\text{OH})_2$) наблюдалось образование нанопор, рост до 30 nm и их миграция к периферии облучаемой области [78].

Наконец, результаты, представленные на рис. 7 наглядно доказывают, что действительно диффундируют не атомы кислорода (как предполагается для неорганических стекол в работе [64]), а точечные дефекты аморфной структуры по кислороду. Более высокое значение максимума Q^{-1} (примерно в два раза) связующего T20-60 после полимеризации при комнатной температуре (кривая 1 на рис. 7) по сравнению с высотой максимумов после термообработки, приводящей к доотверждению полимера, свидетельствует о диффузии точечных дефектов (оборванных химических связей кислорода). Если бы диффузия осуществлялась за счет миграции атомов, высота максимума связующего T20-60 после полимеризации при комнатной температуре и после термообработки была бы одинакова, так как количество атомов не изменяется, а концентрация дефектов (оборванных связей) в процессе полной полимеризации уменьшается. Сам же процесс диффузии аналогичен консервативному движению ядра краевой дислокации в кристалле и показан на рис. 4 [15]. Это и не удивительно, так как в жидкости происходит броуновское движение микроскопических пор, которое вызывает необратимое вязкое течение, связанное с термической активацией и миграцией свободного объема при увеличении температуры.

Учитывая представленные выше результаты, необходимо пересмотреть существующие представления о процессе стеклования и α -релаксации, согласно которым за процесс стеклования ответственна α -релаксация [79]. Представленные в данной работе результаты показывают, что это два независимых процесса. Если процесс стеклования связан с замораживанием концентрации дефектов аморфной структуры (при температуре стеклования), то α -релаксация связана с их термоактивированной диффузией. При этом максимум α -релаксации не совпадает с температурой стеклования для всех стекол и аморфных полимеров.

4. Влияние дефектов структуры на электроперенос в аморфных твердых телах до и после температуры стеклования

В теории электронных процессов дефекты аморфной структуры (оборванные связи непрерывной случайной сетки [80]) создают в запрещенной зоне полупроводника зоны локализованных состояний, определяющих

электрическую проводимость неупорядоченных твердых тел [81]. При этом плотность электронных состояний в зоне определяется концентрацией самих дефектов и вплоть до температуры стеклования не меняется. При достижении температуры стеклования и выше концентрация дефектов будет согласно дырочной модели жидкости Френкеля Я. [59] меняться по экспоненциальному закону, что приведет к росту плотности состояний на уровне Ферми и изменению электрической проводимости. Проверка подобной гипотезы на тонкопленочном оксиде олова показала, что при температуре стеклования (690 K) наблюдается переход от замороженной при синтезе плотности состояний к равновесной, которая растет по экспоненциальному закону с энергией активации $E = 1.31 \pm 0.05 \text{ eV}$ [82]. Для получения температурных зависимостей электропроводности на постоянном токе использовалась установка на основе нановольтметра Agilent 34420A и программируемого источника питания ITECH SPS-C605. Напряженность постоянного электрического поля поддерживалась на уровне $2 \cdot 10^3 \text{ V/m}$. Ток, проходящий через образец, пропускаться через последовательно соединенный с образцом шунт, напряжение с которого измерялось нановольтметром Agilent 34420A. Контактные группы измерительной ячейки были выполнены из платины и имели пружинный поджим к контактными площадкам образца. Измерение и регулирование температуры осуществлялось с использованием программируемого измерителя-регулятора Термодат 14E5-A.

Электропроводность тонких пленок оксида олова исследовали в перпендикулярном плоскости пленки направлении в воздушной атмосфере по нескольким причинам. Во-первых, предварительные исследования величины удельного электрического сопротивления (ρ) при комнатной температуре показали, что синтезированные ионно-лучевым методом в атмосфере аргона пленки обладают довольно высоким значением ρ , что затрудняет его измерение в плоскости пленки при умеренных температурах. Во-вторых, при измерении ρ в плоскости пленки удельное электрическое сопротивление может изменяться вследствие влияния приповерхностного слоя пленки, так как оксид олова является хорошим материалом для использования в качестве сенсоров газов [83,84]. В-третьих, измерение в перпендикулярном направлении позволяет получить результат, усредненный по всему объему пленки, а не ее поверхности.

На рис. 10 представлена зависимость $\ln \rho \propto f(T^{-1})$, исследованная при нагреве тонкой пленки SnO_x с аморфной структурой вблизи температуры кристаллизации [82].

Известно, что температурная зависимость электрического сопротивления в аморфных полупроводниках может быть описана выражением

$$\rho(T) = \rho_0(T) \exp[(T_0/T)]^p, \quad (10)$$

где $\rho_0(T)$ — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры T , T_0 — характеристическая

температура, $p = 1$ для механизма проводимости по ближайшим соседям, $p = 1/4$ для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка моттовского типа (ПППДП Мотта) и $p = 1/2$ в случае ПППДП типа Шкловского–Эфроса [80,81,85]. Механизмы проводимости не входят в интересы данной статьи, а интересует предэкспоненциальный множитель $\rho_0(T)$, который начинает давать вклад в проводимость выше температуры стеклования. Наблюдаемый линейный участок с энергией активации $E_a = 1.31 \pm 0.05$ eV в интервале температур между температурами стеклования и температурой кристаллизации ($T_c = 690$ K) на зависимости $\ln \rho \propto f(T^{-1})$ (рис. 10) связан именно с образованием новых равновесных дефектов при повышении температуры. Об этом свидетельствует полученное значение энергии активации электрической проводимости $E_a = 1.31 \pm 0.05$ eV, которое в пределах ошибки совпадает с энергией образования дефектов (оборванных химических связей) в аморфном оксиде олова $E_V = 1.25 \pm 0.08$ eV, полученной из исследований внутреннего трения в аморфном оксиде олова (рис. 5) [25]. Учитывая вышесказанное, можно полагать, что механизм проводимости до температуры стеклования и после нее до температуры кристаллизации не меняется, а на первом участке изменения электрического сопротивления до температуры стеклования электроперенос определяют носители заряда, образованные на стадии формирования аморфной структуры. Выше температуры стеклования плотность состояний в зоне дефектов g_d , отвечающая концентрации носителей заряда в объеме материала (а соответственно и на уровне Ферми), будет изменяться по экспоненциальному закону, т.е. $\rho_0(T)$ в уравнении (10) можно описать уравнением

$$\rho_0(T) = \begin{cases} \rho_0 & \text{при } T < T_g; \\ \rho_1 \cdot \exp(E_d/k_B T) & \text{при } T > T_g, \end{cases} \quad (11)$$

где E_d — энергия образования дефектов (оборванных связей) в аморфном оксиде олова; ρ_1 — электрическое сопротивление при T_g , а проводимость выше температуры стеклования определяется носителями заряда с изменяющейся плотностью состояний. Соответственно, температурная зависимость электрического сопротивления выше температуры стеклования будет определяться температурной зависимостью первого сомножителя в уравнении электропереноса (10).

При приближении к температуре стеклования со стороны низких температур ($T_g = 687$ K) на зависимости $\ln \rho \propto f(T^{-1})$ наблюдается отклонение от линейной зависимости и небольшой рост, связанный с протеканием структурной релаксацией аморфной структуры тонкопленочного оксида олова, приводящей к аннигиляции дефектов и снижению их концентрации (рис. 10). Следовательно, уменьшая концентрацию дефектов, можно увеличивать электрическое сопротивление не меняя механизм проводимости за счет изменения плотности

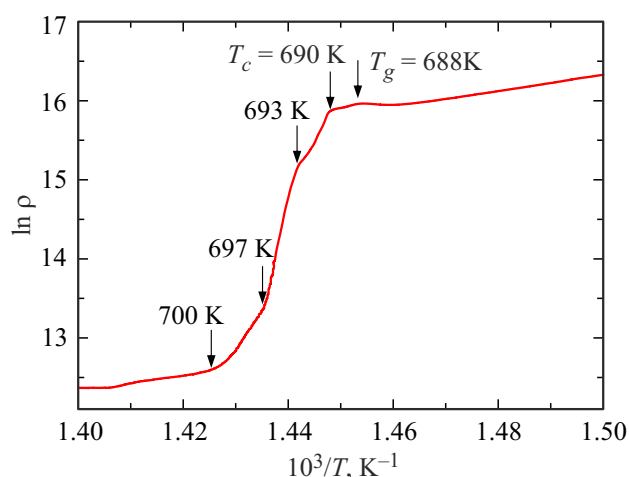


Рис. 10. Зависимость $\ln \rho \propto f(T^{-1})$, исследованная при нагреве тонкой пленки SnO_x с аморфной структурой вблизи температуры кристаллизации [82].

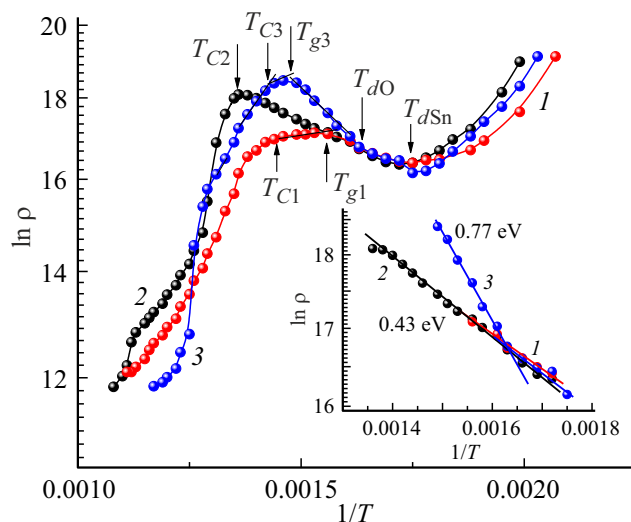


Рис. 11. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления пленок аморфного оксида олова с содержанием циркония 3.6 at.% (кривая 1), 6.6 at.% (кривая 2), и 11.7 at.% (кривая 3). На вставке аналогичные зависимости в координатах $\ln \rho f(T^{-1})$ в диапазоне роста ρ вблизи температуры стеклования [86].

состояний в запрещенной зоне полупроводника. В качестве примера приведем результаты введения небольшого содержания циркония в оксид олова, приводящих к большому росту удельного электрического сопротивления (рис. 11), связанного со структурной релаксацией [86]. Представленные в главе 3 результаты позволяют качественно объяснить уже опубликованные экспериментальные данные авторов по электропроводности аморфных полупроводников (рис. 11), которые на момент выхода публикации были непонятны [86].

Введение циркония в оксид олова заметно изменяет температурную зависимость электрического сопротив-

ления (рис. 11) по сравнению с зависимостью $\ln \rho f(T^{-1})$ для тонкопленочного оксида олова (рис. 10). Анализ представленных зависимостей показал, что в области температур 570–770 К для оксида олова с 3.6 at.% Zr наблюдается хорошо сформированный максимум на зависимости $\rho(T)$ с температурой $\rho_{\max} \sim 670$ К. Надо заметить, что степень изменения сопротивления $\Delta\rho$ повышается с увеличением концентрации циркония в пленке. После прохождения максимальных значений сопротивления при температуре ~ 670 К сопротивление быстро понижает свое значение вплоть до температуры кристаллизации T_{C1} , после которой наступает кристаллизация аморфной структуры. Причем, введение циркония не только приводит к росту $\rho(T)$ в точке максимума, но его смещению по температуре. При этом, если введение циркония в количестве 6.6 at.% еще более смещает положение максимума к $T_{C2} \approx 730$ К (кривая 2 на рис. 11) по сравнению с оксидом олова с 3.6 at.% циркония, у которого $T_{C1} \approx 690$ К (кривая 1 на рис. 11), то еще более высокое содержание циркония в аморфной фазе оксида олова (11.7 at.% циркония) понижает положение максимума до $T_{C3} \approx 700$ К (кривая 3 на рис. 11). При этом температура стеклования при концентрации циркония в количестве 6.6 at.% не наблюдается, а при более высоком содержании циркония (11.7 at.%) — вновь наблюдается при температуре $T_{g3} \approx 690$ К (кривая 2 на рис. 11). Еще более заметное различие в изменении электрического сопротивления наблюдаются в интенсивности роста удельного сопротивления: если увеличение сопротивления для первых двух составов аппроксимируются экспоненциальной зависимостью

$$\rho = \rho_1 \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (12)$$

с энергией активации $E \approx 0.43 \pm 0.01$ eV (зависимости 1 и 2 на вставке рис. 11), то для состава оксида олова с 11.7 at.% циркония первоначальный рост ρ с энергией активации $E \approx 0.43 \pm 0.01$ eV меняется на увеличение ρ с энергией активации $E \approx 0.77 \pm 0.01$ eV (зависимость 3 на вставке рис. 11).

На первый взгляд, возникает противоречивая ситуация, когда введение большего количества циркония снижает температуру кристаллизации, но повышает величину удельного электрического сопротивления. Однако, используя приведенные выше закономерности попытаемся качественно объяснить возникшие противоречия. Как отмечено выше, аморфную структуру можно представить в виде непрерывной случайной сетки Захариасена и дефектов структуры, представляющие оборванные связи. При таком представлении термическая устойчивость аморфной структуры (а, следовательно, и температура кристаллизации) будет определяться силами связи в самой сетке, а величина электрического сопротивления плотностью электронных состояний на уровне Ферми (или концентрацией дефектов — оборванных связей). Так как в аморфной системе оксида олова роста электрического сопротивления не наблюдается (рис. 10), то

наблюдаемый на рис. 11 рост ρ связан исключительно с атомами циркония.

Как отмечалось в разделе 3, в аморфной структуре диффундируют не атомы, а дефекты, причем процесс диффузии начинается задолго до температуры стеклования. Для оксида олова с содержанием циркония 3.6 at.% повышение температуры выше температуры делокализации подвижного дефекта по олову ($T_{dSn} \approx 580$ К на рис. 11) и приближении к температуре стеклования $T_{g1} \approx 670$ К на температурной зависимости удельного электрического сопротивления в координатах $\ln \rho \propto f(T^{-1})$ наблюдается экспоненциальный рост ρ с энергией активации $E \approx 0.43 \pm 0.01$ eV. Как показано в предыдущем разделе, именно при этих температурах наблюдается делокализация дефекта аморфной структуры по олову (оборванной связи олова) и его диффузия вследствие термической активации. В результате термических перескоков дефекты аннигилируют путем взаимодействия с атомами циркония с образованием химического соединения $ZrSn_2$ [87]. При малой концентрации циркония (3.6 at.% (кривая 1), 6.6 at.% Zr (кривая 2 на рис. 11) цирконий, взаимодействуя с оловом, с одной стороны, усиливает силы связи в аморфной непрерывной сетке оксида олова и повышает температуру кристаллизации, а с другой стороны, насыщает оборванные связи, снижает плотность состояний на уровне Ферми и повышает удельное электрическое сопротивление в точке максимума (кривые 1 и 2 на рис. 11). Увеличение концентрации циркония до 11.7 at.% в пленке оксида олова не изменяет электрическое сопротивление до температуры $T_{dO} \approx 630$ К, а при более высоких температурах наблюдается изменение энергии активации $E \approx 0.77 \pm 0.01$ eV (зависимость 3 на вставке рис. 11). Если предположить, что вначале (до температуры $T_{dO} \approx 630$ К) аннигиляция дефектов осуществляется за счет дефектов по олову, которые взаимодействуют с цирконием с образованием соединения $ZrSn_2$, то при более высоких температурах дефекты по кислороду достигают температуры делокализации и, взаимодействуя с цирконием с образованием химических соединений ZrO_2 [88].

Полученные зависимости позволяют оценить энергию связи E_1 как $ZrSn_2$ так и E_2 для ZrO_2 . Для этого необходимо определить энергию активации электрического сопротивления на участке между температурами стеклования и кристаллизации кривых 1 и 3 на рис. 11, которая согласно уравнению (11) соответствует энергии образования дефектов структуры, и добавить к ним значения энергии активации на участке роста для этих же кривых, соответствующих энергии аннигиляции дефектов. Отметим, что энергия аннигиляции дефектов, определяемая по уравнению (12), будет меньше энергии образования дефекта, определяемой по уравнению (11), так как процесс аннигиляции требует затраты энергии на миграцию дефекта к атомам циркония. Оценки показали следующие значения. Для первой кривой, характеризующей соединение

ZrSn₂ энергия активации энергию активации электрического сопротивления на участке между температурами стеклования и кристаллизации $E_1 = 0.19 \pm 0.02$ eV, а для третьей кривой $E_3 = 0.69 \pm 0.02$ eV. Следовательно, грубая оценка энергии связи для соединения ZrSn₂ дает $H_1 = 0.19 + 0.43 = 0.52 \pm 0.04$ eV, а для кривой 3, характеризующей соединения ZrO₂ и SnO₂ — $H_3 = 0.69 + 0.77 = 1.48 \pm 0.04$ eV. Добавим к этому, что для соединения SnO $E = 1.31 \pm 0.05$ eV [82].

Таким образом, аморфный оксид олова можно представить в виде двух непрерывных случайных сеток из атомов двухвалентного (SnO с ионом Sn²⁺) и четырехвалентного олова с кислородом (SnO₂ с ионом Sn⁴⁺) при вершинах с дефектами (оборванными связями) по олову и кислороду соответственно. Нагрев аморфной структуры оксида олова с введенными в нее атомами циркония приводит к диффузии дефектов и протеканию твердофазных реакций, природой которых можно управлять, изменяя температуру реакции и концентрацию вводимой примеси. При этом представленные результаты по электрическим свойствам оксида олова, с одной стороны, подтверждают работоспособность диффузионной модели, а с другой — приводят к парадоксальному выводу: для стимулирования твердофазных реакций необходима не нанокристаллическая структура с развитой поверхностью границ зерен, а аморфная, в которой диффузия дефектов не требует высокой энергии активации и процесс может проходить при более низкой температуре.

В заключение этого раздела отметим, что температурная зависимость электрической проводимости с хорошо выраженной экспоненциальной зависимостью как до температуры стеклования, так и выше с разными энергиями активации наблюдалась в стеклообразном селене с 2 mass.% фуллерена C₆₀ [89]. При этом, вследствие низкой температуры стеклования ($T_g = 338$ K) участка снижения электрической проводимости, связанного со структурной релаксацией, авторы не наблюдали.

5. Заключение

Для ковалентно-связанных неупорядоченных твердых тел (неорганические, халькогенидные стекла, аморфные полимеры) предложено представлять структуру в виде непрерывной сетки Захариасена (идеальная структура) и дефектов (оборванная связь). Наблюдаемые максимумы β -релаксации в аморфных твердых телах связываются с переориентацией упругих диполей в области дефектов аморфной структуры, а α -релаксации с диффузией самих дефектов. При этом экспоненциальный рост внутреннего трения в области α -релаксации связывается с термоактивированной миграцией дефектов аморфной структуры (неравновесных до температуры стеклования T_g и равновесных выше T_g под действием механических напряжений).

Процессы стеклования и α -релаксации аморфных твердых тел представляют два независимых процесса. Если процесс стеклования связан с замораживанием концентрации дефектов аморфной структуры (при температуре стеклования), то α -релаксация связана с их термоактивированной диффузией, приводя к максимуму внутреннего трения выше температуры кристаллизации при совпадении частоты механических колебаний с обратным временем диффузии дефектов от одного края образца до другого.

Экспериментальное определение энергии активации релаксационного процесса в области α -релаксации в аморфных твердых телах может быть использовано для определения энергии химической связи. Процессы структурной релаксации и твердофазных реакций до температуры стеклования неорганических стекол приводят к аннигиляции дефектов аморфной структуры, снижению плотности локализованных состояний на уровне Ферми и росту электрического сопротивления. При температурах выше температуры стеклования в аморфных полупроводниках образуются равновесные дефекты структуры, приводящие к росту плотности локализованных состояний на уровне Ферми и снижению электрического сопротивления.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FZGM-2026-0003).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Б. Володарский, Е.С. Мороков, А.И. Кокшайский, Н.И. Одина, А.И. Коробов. Письма в ЖЭТФ **121**, 6, 491 (2025). [A.B. Volodarsky, E.S. Morokov, A.I. Kokshaysky, N.I. Odina, A.I. Korobov. JETP Letters **121**, 6, 469 (2025).]
- [2] Minghui Sun, Jiangkun Cao, René Limbach, Yang Xia, Alexis Duval, Lothar Wondraczek. J. Non-Crystalline Solids **681**, 124063 (2026).
- [3] P. Laffont, M. Fivel, S. Barlemont, P.-H. Cornuault, G. Colas, A. Lenain, J.-J. Blandin, R. Daudin. J. Alloys Compd. **1051**, 185943 (2026).
- [4] Л.Н. Блинов, А.В. Семенча. Халькогенидные стеклообразные материалы в политехническом: монография. ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, СПб (2019) 280 с.
- [5] А.В. Колобов, П.И. Лазаренко. ФТП **59**, 9, 511 (2025). [A.V. Kolobov, P.I. Lazarenko. Semiconductors **59**, 9, 469 (2025).]
- [6] А.А. Кирьянов, В.А. Клинов, Т.В. Ларионова, О.В. Толочко, А.В. Семенча, Н.А. Семенченко, К.В. Щербаков. УПФ **13**, 1, 55 (2025).
- [7] U. Hoppe, W. Urbanek, J. Yib, O. Barlin, D. Dölgel, Steve A. Feller. J. Non-Crystalline Solids **674**, 123933 (2026).

- [8] О.Б. Циок, В.В. Бражкин, Е. Бычков, А.С. Тверьянович. *ЖЭТФ* **168**, 3(9), 390 (2025).
- [9] О.В. Мазурин. *Стеклование и стабилизация неорганических стекол*. Наука, Л. (1978). 63 с.
- [10] Т.В. Тропин, Ю.В.П. Шмельцер, В.Л. Аксенов. *УФН* **186**, 1, 47 (2016). [T.V. Tropin, J.W.P. Schmelzer, V.L. Aksenov. *Phys. — Usp.* **59**, 1, 42 (2016).]
- [11] Д.С. Сандитов, М.И. Ожогин. *УФН* **189**, 3, 113 (2019). [D.S. Sanditov, M.I. Ojovan. *Phys. — Usp.* **62**, 1, 111 (2019).]
- [12] A.S. Makarov, G.V. Afonin, R.A. Konchakov, J.C. Qiao, N.P. Kobelev, V.A. Khonik. *J. Non-Crystalline Solids* **666**, 123667 (2025).
- [13] Я.О. Шабловский. *Химия, физика и механика материалов* **2**, 37, 4 (2023).
- [14] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин. *ФТТ* **37**, 2, 536 (1995).
- [15] Б.Н. Гречушников, И.С. Желудев, А.В. Залесский, С.А. Пикин, С.А. Семилетов, А.А. Урусовская, И.Г. Чистяков, Л.А. Шувалов. *Современная кристаллография*, т. 4. Физические свойства кристаллов. Наука, М. (1981). 496 с.
- [16] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах*. БИНОМ, Лаборатория знаний, М. (2012), 352 с.
- [17] Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, И.И. Попов, В.А. Фошин. *Аморфные твердые тела: монография*. ИНФРА-М, Москва. (2023), 171 с.
- [18] Ю.Р. Закис. *Дефекты в стеклообразном состоянии вещества*. Зинатне, Рига (1984). 202 с.
- [19] A.K. Doolittle. *J. Appl. Phys.* **22**, 1471 (1951).
- [20] D. Turnbull, M.H. Cohen. *J. Chem. Phys.* **34**, 120 (1961).
- [21] D. Turnbull, M.H. Cohen. *J. Chem. Phys.* **52**, 3038 (1970).
- [22] Д.К. Белашенко. *ФММ* **53**, 6, 1076 (1982).
- [23] T. Egami, K. Maeda, V. Vitek. *Phil. Mag. A* **41**, 6, 883 (1980).
- [24] Ю.Е. Калинин. *Диссертация на соискание ученой степени докт. физ.-мат. наук*, Воронежский политехнический институт, г. Воронеж (1991).
- [25] K.S. Gabriels, T.V. Dubovitskaya, Yu.E. Kalinin, M.A. Kashirin, V.A. Makagonov, A.E. Nikonov, I.I. Popov, A.V. Sitnikov, V.A. Foshin, N.A. Tolstykh. *Thin Solid Films* **804**, 140504 (2024).
- [26] W.H. Zachariasen. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 10, 3841 (1932).
- [27] H. Kronmuller, W. Fernengel. *Phys. Status Solidi A* **64**, 2, 593 (1981).
- [28] D.R. Nelson. *Phys. Rev. B* **28**, 10, 5515 (1983).
- [29] N.P. Kobelev, J.C. Qiao, A.S. Makarov, A.M. Glezer, V.A. Khonik. *J. Alloys Compd.* **869**, 159275 (2021).
- [30] A.V. Granato. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 974 (1992).
- [31] A.V. Granato. *Eur. J. Phys. B* **87**, 18 (2014).
- [32] V.A. Khonik. *J. Alloy. Compd.* **853**, 157067 (2021).
- [33] V.A. Khonik, N. Kobelev. *Metals* **9**, 605 (2019).
- [34] K. Nordlund, Y. Ashkenazy, R.S. Averback, A.V. Granato. *Europhys. Lett.* **71**, 625 (2005).
- [35] Н.П. Кобелев, В.А. Хоник. *УФН* **193**, 7, 717 (2023). [N.P. Kobelev, V.A. Khonik. *Phys. — Usp.* **66**, 7, 673 (2023).]
- [36] F. Spaepen. *J. Non-Crystalline Solids* **31**, 1–2, 207 (1978).
- [37] F. Spaepen. *Scr. Mater.* **54**, 363 (2006).
- [38] C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty. *Acta Mater.* **55**, 4067 (2007).
- [39] A. Van den Beukel, J. Sietsma. *Acta Metall. Mater.* **38**, 383 (1990).
- [40] Г.В. Козлов, В.У. Новиков. *УФН* **171**, 7, 717 (2001). [G.V. Kozlov, V.U. Novikov. *Phys. — Usp.* **44**, 7, 681 (2001).]
- [41] J. Perez. *Solid State Ion.* **39**, 69 (1990).
- [42] И.В. Разумовская, А.А. Машанов, Ю.А. Филиппова, А.В. Наумов. *ФТТ* **67**, 3, 558 (2025). [I.V. Razumovskaya, A.A. Mashanov, Y.A. Filippova, A.V. Naumov. *Phys. Solid State* **67**, 3, 539 (2025).]
- [43] С.В. Немилов, Ю.С. Балашов. *Физ. хим. стекла* **42**, 2, 169 (2016). [S.V. Nemilov, Y.S. Balashov. *Glass Phys. Chem.* **42**, 2, 119 (2016).]
- [44] J.S. Harmon, M.D. Demetriou, W.L. Johnson, K. Samwer. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 13, 135502 (2007).
- [45] H.B. Yu, W.H. Wang, K. Samwer. *Mater. Today* **16**, 5, 183 (2013).
- [46] M. Atzmon, J.D. Ju. *Phys. Rev. E* **90**, 10, 042313 (2014).
- [47] В.А. Ломовской, Н.А. Абатурова, Н.Ю. Ломовская, Т.Б. Галушко. *Теорет. основы хим. технологии* **55**, 3, 539 (2021). [V.A. Lomovskoy, N.A. Abaturova, N.Yu. Lomovskaya, T.B. Galushko. *Theor. Found. Chem. Eng.* **55**, 3, 457 (2021).]
- [48] В.И. Иржак. *Эпоксидные полимеры и нанокмпозиты*. Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, Черноголовка (2021). 319 с.
- [49] Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер, И.Г. Бродова, А.Н. Манухин. *ФТТ* **41**, 4, 561 (1999). [N.P. Kobelev, I.G. Brodova, Ya.M. Söfer, A.N. Manukhin. *Phys. Solid State* **41**, 4, 501 (1999).]
- [50] V.A. Khonic. *J. Phys. IV* **6**, 8, 591 (1996).
- [51] В.М. Аржавитин, А.А. Васильев, К.В. Ковтун, М.С. Сунгуров, О.В. Трембач, В.А. Финкель. *ФТТ* **57**, 7, 1266 (2015). [V.M. Arzhavitin, A.A. Vasil'ev, K.V. Kovtun, M.S. Sungurov, O.V. Trembach, V.A. Finkel'. *Phys. Solid State* **57**, 7, 1289 (2015).]
- [52] L.T. Zhang, J.M. Pelletier, J.C. Qiao. *J. Alloy. Compd.* **869**, 7, 159271 (2021).
- [53] В.С. Биланич, В.Б. Онищак, И.И. Макауз, В.М. Ризак. *ФТТ* **52**, 9, 1698 (2010). [V.S. Bilanich, V.B. Onishchak, I.I. Makauz, V.M. Rizak. *Phys. Solid State* **52**, 9, 1820 (2010).]
- [54] А.Н. Кабанская, В.А. Ломовской, А.А. Горшков, З.И. Фомкина, Е.В. Копылова. *Вестник МИТХТ* **8**, 5, 89 (2013).
- [55] В.С. Постников. *Успехи химии* **36**, 10, 1842 (1967). [V.S. Postnikov. *Russ. Chem. Rev.* **36**, 10, 787 (1967).]
- [56] В.А. Ломовской, Н.Ю. Ломовская, А.Г. Бартенева, Н.А. Абатурова. *Докл. АН* **415**, 3, 353 (2007). [V.A. Lomovskoi, N.Yu. Lomovskaya, A.G. Barteneva, N.A. Abaturova. *Doklady Physical Chemistry* **415**, 1, 195 (2007).]
- [57] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. *ФТТ* **45**, 12, 2124 (2003). [N.P. Kobelev, E.L. Kolyvanov, V.A. Khonik. *Phys. Solid State* **45**, 12, 2225 (2003).]
- [58] Ю.Е. Калинин, Б.М. Даринский. *МирТОН* **54**, 5–6, 15 (2012). [Yu.E. Kalinin, B.M. Darinskii. *Met. Sci. Heat Treat.* **54**, 221 (2012).]
- [59] Я.И. Френкель. *Введение в теорию металлов*, Наука, Л. (1972). 424 с.
- [60] B. Cai, L.Y. Shang, P. Cui. *Phys. Rev. B* **70**, 11, 184208 (2004).
- [61] В.А. Ломовской, Н.А. Абатурова, Н.Ю. Ломовская, Т.Б. Галушко. *Коллоидный журнал* **84**, 3, 311 (2022).
- [62] C. Avis, Y.G. Kim, J. Jang. *Materials* **12**, 20, 3341 (2019).
- [63] И.В. Золотухин, Ю.В. Бармин, А.В. Ситников. *ФТТ* **25**, 11, 3456 (1983).
- [64] Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. *Физика полимеров*, Химия, Л. (1990), 429 с.
- [65] Д.С. Сандитов, Докл. АН. **464**, 6, 705 (2015). [D.S. Sanditov. *Dokl. Phys. Chem.* **464**, 255 (2015).]

- [66] S.A. Gridnev, Yu.E. Kalinin, V.A. Dybov, I.I. Popov, M.A. Kashirin, N.A. Tolstykh. *J. Alloys Compd.* **918**, 165610 (2022).
- [67] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин. *ЖТФ* **92**, 2, 242 (2022). [S.A. Gridnev, Y.E. Kalinin. *Tech. Phys.* **68**, 3, S532 (2023).]
- [68] <http://www.inumit.ru/img/file/t107.pdf>.
- [69] Ю.Е. Калинин, А.М. Кудрин, О.В. Овдак, И.И. Попов. Высокомолекулярные соединения. Серия А **64**, 1, 3 (2022). [Yu.E. Kalinin, A.M. Kudrin, O.V. Ovdak, I.I. Popov. *Polym. Sci. Ser. A* **64**, 1 (2022).]
- [70] Б.М. Даринский, Ю.Е. Калинин, М.А. Каширин, А.В. Кепман, К.С. Сафонов, В.А. Макагонов, И.И. Попов. *ЖТФ* **95**, 1, 45 (2025). [B.M. Darinskii, Yu.E. Kalinin, M.A. Kashirin, A.V. Kerpman, K.S. Safonov, V.A. Makagonov, I.I. Popov. *Tech. Phys.* **70**, 1, 41 (2025).]
- [71] Эпоксидное связующее T20-60 // www.itecma.ru.
- [72] Т.Р. Асламазова, В.А. Котенев, Н.Ю. Ломовская, В.А. Ломовской, А.Ю. Цивадзе. *Физикох. Повер. Защ. Матер.* **52**, 6, 621 (2016). [T.R. Aslamazova, V.A. Kotenev, N.Y. Lomovskaya, V.A. Lomovskoi, A.Y. Tsivadze. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **52**, 6, 1012 (2016).]
- [73] Е.С. Жаворонок, И.Н. Сенчихин, О.А. Хлебникова, Н.Ю. Ломовская, В.А. Ломовской, В.И. Ролдугин. *ЖФХ* **89**, 4, 713 (2015). [E.S. Zhavoronok, I.N. Senchikhin, O.A. Khlebnikova, N.Yu. Lomovskaya, V.A. Lomovskoi, V.I. Roldugin. *Russ. J. Phys. Chem.* **89**, 4, 715 (2015).]
- [74] А. Новик, Б. Берри. *Релаксационные явления в кристаллах*. Атомиздат, М. (1975). 472 с.
- [75] Z. Wang, B.A. Sun, H.Y. Bai, W.H. Wang. *Nat. Commun.* **5**, 5823 (2014).
- [76] А.И. Слуцкер, Ю.И. Поликарпов, К.В. Васильева. *ЖТФ* **72**, 7, 86 (2002). [A.I. Slutsker, Yu.I. Polikarpov, K.V. Vasil'eva. *Tech. Phys.* **47**, 7, 880 (2002).]
- [77] Г.М. Бартенев, В.А. Ломовской. *Жур. Физич. Хим.* **77**, 12, 2266 (2003). [G.M. Bartenev, V.A. Lomovskoi. *Russ. J. Phys. Chem.*, **77**, 12, 2045 (2003).]
- [78] А.В. Костюченко. // В сб, трудов XXIV международной конференции „Релаксационные явления в твердых телах“. Воронеж, 24–27 сентября 2019 года. ВГТУ, Воронеж (2019). С. 185.
- [79] Г.М. Бартенев, А.Г. Бартенева. *Релаксационные свойства полимеров*. Химия, М. (1992). 384 с.
- [80] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные твердые тела*. Мир, М. (1986). 558 с.
- [81] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1982). 664 с. [N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press (1979).]
- [82] К.С. Габриелс, Ю.Е. Калинин, А.А. Камынин, М.А. Каширин, В.А. Макагонов, А.Е. Никонов, А.В. Ситников. *ФТТ* **68**, 5, 796 (2026).
- [83] S. Das, V. Jayaraman. *Prog. Mater. Sci.* **66**, 112 (2014).
- [84] Н.Н. Кошелева. *Нано- и микросистемная техника* **24**, 5, 247 (2022). [N.N. Kosheleva. *Nanobiotechnol. Rep.* **18**, S1, S165 (2023).]
- [85] В.Ф. Гантмахер. *Электроны в неупорядоченных средах*. Физмалит, М. (2006). 232 с.
- [86] А.В. Ситников, О.В. Жилова, И.В. Бабкина, В.А. Макагонов, Ю.Е. Калинин, О.И. Ремизова. *ФТП* **52**, 9, 995 (2018). [A.V. Sitnikov, O.V. Zhilova, I.V. Babkina, V.A. Makagonov, Yu.E. Kalinin, O.I. Remizova. *Semiconductors* **52**, 9, 1118 (2018).]
- [87] *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т. 3. Кн. 2 / Под общ. Ред. Н.П. Лякишева*. Машиностроение, М. (2001).
- [88] Г.В. Самсонов. *Физико-химические свойства окислов: справочник*. Металлургия, М. (1978). 472 с.
- [89] Л.Н. Блинов, Н.А. Носкова, Т.Н. Оркина, В.А. Каратаев, Н.С. Почепцова. *Письма в ЖТФ* **22**, 9, 58 (1996).

Редактор А.Н. Смирнов