

УДК 536.76

© 1990

ТЕРМОДИНАМИКА СУПЕРИОННОГО ПЕРЕХОДА В МОДЕЛИ НЕУСТОЙЧИВЫХ ПАР

Ю. Р. Забродский, Ю. Б. Решетняк, В. М. Кошкин

Показано, что супернионный фазовый переход обусловлен диполь-дипольным взаимодействием в системе неустойчивых пар вакансия—атом в междоузлии. Учет такого взаимодействия приводит к появлению двух генетически связанных фазовых переходов, ранее экспериментально наблюдавшихся во многих супернионных кристаллах. При этом, в соответствии со многими экспериментальными данными, низкотемпературный переход может быть как I, так и II рода, а высокотемпературный — всегда II рода. Фазе, устойчивой при $T_{c1} < T < T_{c2}$, соответствует отличное от нуля значение параметра порядка, характеризующего ориентационную корреляцию в рождении короткоживущих неустойчивых пар. Предложенная модель позволяет описать скачок ионной проводимости при фазовом переходе и ряд других экспериментальных результатов.

Способность многих диэлектриков находиться в состоянии с высокой ионной проводимостью (больше 10^{-3} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) исследуется многие годы и экспериментально, и теоретически (см. обзоры [1, 2]). Высокая ионная проводимость, как показал эксперимент, возникает вследствие фазового перехода (ФП), сопровождающегося разупорядочением одной из подрешеток, при котором значительная часть ионов из узлов переходит в междоузельные позиции.

Теоретические модели ФП в супернионное состояние так или иначе сводятся к модели [3], представляющей собой феноменологическое описание перехода (полный обзор теоретических работ содержится в [1, 2]). Основой этих моделей является представление о взаимодействии вакансий и междоузельных атомов, принадлежащих термически активируемым парам Френкеля. Термодинамику супернионного ФП строят на основе феноменологических представлений о зависимости эффективной энергии образования пар Френкеля от их концентрации, связывая наблюдающееся экспериментально резкое увеличение проводимости с соответствующим увеличением концентрации френкелевских пар. Считается, что заряженные междоузельные атомы и вакансии, взаимодействуя между собой, понижают полную энергию системы. Поскольку полное число взаимодействующих пар $\sim \nu^2$ (где ν — число пар Френкеля), то энергия кристалла $E(\nu)$ записывается в виде [2]

$$E(\nu) = E_0 \nu - \frac{\lambda}{2} \nu^2, \quad (1)$$

где E_0 — энергия образования одиночной пары Френкеля; λ — константа взаимодействия, которая выбирается из условия согласия теоретической величины T_c с экспериментальной. В работе [4] второй член в правой части (1) заменен более реалистичным — $\lambda \nu^{3/2}$, соответствующим дебаевскому экранированию. Все эти модели, однако, имеют следующие общие недостатки. Во-первых, не имеет определенного физического смысла основной параметр теории λ (1). Во-вторых, указанные модели предсказывают наличие только одного ФП (всегда I рода), в то время как экспериментально осуществляются супернионные переходы как I, так и II рода [2].

Более того, экспериментально, как правило, обнаруживается второй более высокотемпературный переход (всегда II рода), сохраняющий супернионное состояние.

В работах [5, 6] рассматривается модель взаимодействующих диполей, представляющих собой пару вакансия—катион, находящийся в своей элементарной ячейке. Выигрыш в энергии образования такого дефекта достигается за счет возможности взаимной переориентации диполей благодаря вращательной диффузии. Модель удачно описывает некоторые аспекты динамической проводимости и температурной зависимости диэлектрической проницаемости и не содержит нефизических параметров. Однако существует целый ряд фактов, не укладывающихся в нее: необычайно малое время жизни домена ($\tau \sim 5 \cdot 10^{-11}$ с) [7], существование одномерных супернионных проводников (голландит, β -евкрипит), в которых исключена взаимная переориентация диполей, наличие во многих супернионниках еще одного высокотемпературного перехода II рода. Наконец, как показано в [8], элементарная ячейка подавляющего числа кристаллов попадает в зону неустойчивости вакансии в центре ячейки (причем кулоновская зона неустойчивости, как правило, охватывает не одну, а 10—100 объемов элементарных ячеек). Следовательно, из-за отсутствия вблизи дефекта локальных минимумов невозможно существование стационарного диполя в «своей» элементарной ячейке.

Таким образом, представление о супернионике, как о кристалле с большой концентрацией устойчивых пар, не является адекватным эксперименту.

В то же время наличие доменной структуры супернионных кристаллов [9] может свидетельствовать об анизотропии образующихся структур. Об этом же свидетельствует аномально сильная зависимость T_c от внешнего электрического поля для кристаллов AgSbS_2 [10]. Подобная анизотропия должна определяться возможностью коррелированного рождения возникающих дефектов.

В настоящей работе предложен новый подход к описанию ФП в супернионное состояние на основе представлений о неустойчивых парах вакансия—атом в междоузлии [8], для которых анизотропия является их имманентным свойством.

1. Неустойчивые дефекты в ионных кристаллах

Обычно при рассмотрении дефектов Френкеля полагают, что атом, вышедший из своего узла за пределы первой координационной сферы, попадает в потенциальную яму и может рекомбинировать со своей вакансией только в результате термоактивируемого акта, связанного с преодолением барьера. Между тем, как было показано в [11], при малой энергии миграции междоузельного атома U_m вокруг вакансии существует область, названная зоной неустойчивости (ЗН) с радиусом r_0 , такая, что если междоузельный атом не вышел за ее пределы, то он безактивационно, атермически, с равной единице вероятностью возвращается к оставленному им узлу. В случае кулоновского взаимодействия вакансии и междоузельного атома, характерного для ионных кристаллов, размер зоны неустойчивости r_0 имеет вид [11]

$$r_0 = a \sqrt{q^2 a / \epsilon U_m}, \quad (2)$$

где q — заряд дефекта, a — межатомное расстояние, ϵ — высокочастотная составляющая диэлектрической проницаемости, α — коэффициент порядка единиц, зависящий от вида потенциального рельефа для междоузельного атома в кристалле. Как оценки по (2), так и прямые экспериментальные данные [12, 13] указывают на значительные размеры ЗН в ионных кристаллах. Так, например, по экспериментальным данным [12] r_0 в KBr и KCl равно 5 постоянным решетке ($r_0 \sim 30 \text{ \AA}$) при 4 К и увели-

чивается до 7 постоянных решетки при 300 К. Если воспользоваться экспериментально определенными значениями энергии миграции междоузельного галогена в КВг и КСл: 0.06 [14] и 0.03 эВ [15] соответственно, то вычисления по (2) при $\alpha=1$ дают $r_0=24 \text{ \AA}$ для КВг и $r_0=34 \text{ \AA}$ для КСл. Эти оценки качественно хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Значительные размеры ЗН обуславливают существование в кристаллах наряду с обычными парами Френкеля, в которых вакансии и междоузельный атом движутся в кристалле независимо друг от друга, дефектов иного типа: неустойчивых пар (НП) вакансии—атом в междоузлии, находящихся в зоне неустойчивости этой вакансии [11]. Эти дефекты по происхождению подобны парам Френкеля, однако ряд характеристик существенно отличает их от последних. В отличие от пар Френкеля, аннигиляция которых определяется термоактивируемыми диффузионными процессами и случайными встречами междоузельных атомов и вакансий, дефекты, составляющие неустойчивую пару, рекомбинируют именно с тем партнером, с которым они связаны рождением, и акт рекомбинации является безактивационным. В связи с этим, если характерное время жизни пары Френкеля существенно зависит от температуры и при достаточно низкой температуре может оказаться сколь угодно большим, то время жизни неустойчивой пары мало ($\sim 10^{-10} - 10^{-11}$ с) и слабо зависит от температуры. Равновесная концентрация НП, несмотря на малые времена жизни, является конечной [16], как и равновесная концентрация пар Френкеля

$$u \sim (r_0/a)^3 \exp(-E_n/T), \quad v \sim \exp(-E_v/2T), \quad (3)$$

где u , E_n — концентрация и средняя энергия образования НП со средним расстоянием r между компонентами; v , E_v — концентрация и энергия образования пар Френкеля. Поскольку время жизни НП достаточно для релаксации решетки вокруг дефектов [17], E_n и E_v связаны соотношением

$$E_n = E_v - q^2/\varepsilon\bar{r} \quad (\bar{r} \sim a). \quad (4)$$

Оценки показывают, что при характерных значениях E_v и r_0 в ионных кристаллах $u/v > 1$, т. е. НП является преобладающим по сравнению с парой Френкеля типом термоактивируемых точечных дефектов и, следовательно, можно ожидать, что суперионный фазовый переход осуществляется не в газе френкелевских пар, а в газе взаимодействующих неустойчивых пар, и именно их концентрация резко увеличивается при переходе в суперионное состояние.

2. Термодинамика фазового перехода

С целью выяснения природы суперионного фазового перехода рассмотрим следующую простую модель.¹ Пусть в единице объема кристалла находится по N узлов катионной и анионной подрешеток. Будем полагать, что кристалл изотропен и энергия образования НП не зависит от направления вылета междоузельного атома. Пусть \mathbf{k} — некоторое произвольно выбранное направление. Тогда, как легко видеть, среднее значение проекции радиус-вектора НП \mathbf{R} на это направление \mathbf{k} равно $(-1)^m r/2$, где $m=1, 2$ для случаев $(\mathbf{R}, \mathbf{k}) > 90^\circ$ и $(\mathbf{R}, \mathbf{k}) < 90^\circ$ соответственно.

Пусть $\xi_{i,m}$ — вероятность наличия неустойчивой пары с вакансией в узле i катионной подрешетки и междоузельным атомом, вылетевшим

¹ Кристаллы, испытывающие суперионный переход, делятся на две группы. В одной ФП, определяющийся разупорядочением какой-либо из подрешеток (чаще катионной), сопровождается перестройкой подрешеток ионов второго типа [18], в других такой перестройки нет [19]. Ниже приведено рассмотрение для последних. Выяснению возможных причин перестройки анионной подрешетки первой группы кристаллов будет посвящено отдельное сообщение.

против и по направлению \mathbf{k} ($m=1, 2$). Тогда изменение внутренней энергии системы равно

$$\Delta E = \sum_{\substack{i=1 \\ m=1, 2}}^N E_n \xi_i, m - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ m=1, 2}}^N \sum_{\substack{j=1 \\ l=1, 2}}^N (-1)^{m+l} V_{ij} \xi_i, m \xi_j, l, \quad (5)$$

где V_{ij} — энергия взаимодействия двух параллельных диполей с моментами $q\mathbf{r}/2$ в узлах i и j , E_n — средняя энергия образования НП (4). Знак V_{ij} , как обычно, определяет характер возникающего упорядочения. При $V_{ij} > 0$ — может возникнуть упорядочение с параллельной ориентацией диполей неустойчивых пар (сегнетоэлектрического типа), при $V_{ij} < 0$ — упорядочение с антипараллельной ориентацией неустойчивых пар (антисегнетоэлектрического типа). Дальнейшее рассмотрение проведено для случая $V_{ij} > 0$. От традиционных ориентационных решеточных моделей, например модели Березинского—Костерлица—Таулеса (БКТ), гамильтониан (5) отличается в первую очередь дополнительной степенью свободы ξ . Если в модели БКТ каждый узел решетки содержит постоянный по модулю момент и его состояние характеризуется только ориентацией, то в нашей модели состояние узла характеризуется двумя параметрами: вероятностью существования диполя в узле i и его ориентацией.

В приближении среднего поля ($x_1 = \langle \xi_{i, 1} \rangle$, $x_2 = \langle \xi_{i, 2} \rangle$) изменение энергии системы, приходящейся на один узел, следующее из (5) равно

$$\Delta E = (x_1 + x_2) E_n - \varphi (x_1 - x_2)^2, \quad \varphi = \frac{1}{2} \sum_i V_{i0}. \quad (6)$$

Выражение (6) внешне напоминает традиционно используемое представление (1), однако на самом деле принципиально от него отличается. Если второе слагаемое (1) описывает взаимодействие каждого дефекта с каждым, то второе слагаемое (5) описывает взаимодействие каждой пары дефектов с самосогласованным полем остальных пар. Это поле отлично от нуля только в том случае, если не равно число пар ориентированных по и против какого-либо выделенного направления ($x_1 \neq x_2$). Для определения φ воспользуемся приближением среднего поля, аналогичным принятому при рассмотрении сегнетоэлектриков (см., например, [20]). Действительно, $x_1 N$ и $x_2 N$ противоположно направленных диполей на единицу объема создают в образце однородное среднее поле с напряженностью $\kappa q\mathbf{r} (x_1 - x_2) N / 2\epsilon$, где $q\mathbf{r}/2$ — средний дипольный момент одной неустойчивой пары, κ — фактор Лоренца [26]. Соответственно энергия всех диполей неустойчивых пар в этом поле, рассчитанная на один узел, равна

$$\Delta E' = -\kappa \frac{q^2 r^2}{8\epsilon} (x_1 - x_2)^2 N. \quad (7)$$

Сопоставляя (6) и (7), получаем

$$\varphi = \kappa \frac{q^2 r^2}{8\epsilon} N. \quad (8)$$

Конфигурационная энтропия системы, имеющей $N_1 = x_1 N$, $N_2 = x_2 N$ неустойчивых пар и по f состояний в зоне неустойчивости по и против выбранного направления ($2f \approx \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{r_0}{a}\right)^3$), может быть представлена аналогично [16]

$$\Delta S = \ln \left[\frac{f^{N_1 + N_2} N!}{(N - N_1 - N_2)! N_1! N_2!} \right]. \quad (9)$$

Термодинамически равновесные значения x_1 и x_2 получим из условия минимума свободной энергии $\Delta F = \Delta E - T \Delta S$. Система уравнений $\partial \Delta F / \partial x_1 = \partial \Delta F / \partial x_2 = 0$ в переменных $u = x_1 + x_2$ и $z = (x_1 - x_2) / (x_1 + x_2)$ имеет вид

$$u = \frac{1}{2\gamma\beta z} \ln \frac{1+z}{1-z}, \quad (10a)$$

$$\frac{4f\gamma\beta z \exp(-\beta)}{\sqrt{1-z^2} + 2f \exp(-\beta)} = \ln \frac{1+z}{1-z}, \quad (10b)$$

где $\beta = E_n/T$, $\gamma = 2\varphi/E_n$. Ясно, что z — относительная разница концентраций ИП, междоузельный атом которых вылетел вдоль и против выбранного направления, есть параметр порядка системы. На рис. 1 представлено графическое решение уравнения (10b). В зависимости от значений

двух параметров β и γ уравнение может иметь одно, два или три решения. Тривиальное решение $z=0$ существует при любых значениях γ и β . Кривая *a* соответствует области значений γ и β , в которой существует только такое решение. В случае *b* устойчивой является только фаза с $z \neq 0$, корень же $z=0$ соответствует не минимуму, а максимуму свободной энергии

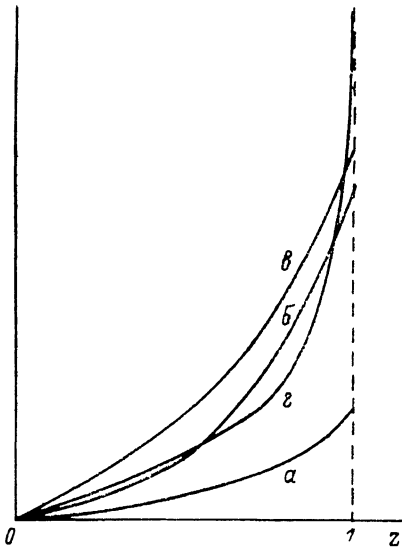


Рис. 1. Графическое решение уравнения (10b).

a — существует только тривиальное решение $z=0$, отвечающее единственному минимуму ΔF ; *b* — существуют три решения $0, z_1 < z_2$, соответствующие двум сосуществующим фазам с $z=0$ и $z=z_2$; *c* — существуют два решения 0 и z_2 . Устойчивой фазе соответствует $z=z_2$; *z* — график функции $y = \ln \frac{1+z}{1-z}$.

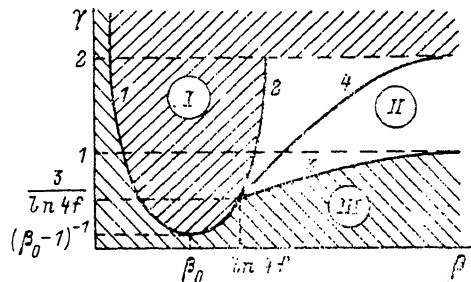


Рис. 2. Фазовая диаграмма в плоскости (β, γ) .

В области *I* устойчива только фаза с $z \neq 0$, в области *III* устойчива только фаза с $z=0$, в области *II* сосуществуют обе фазы. *1* — линии фазовых переходов II рода; *4* — линия фазовых переходов I рода; *2, 3* — границы устойчивости фаз с $z=0$ и $z \neq 0$ соответственно.

системы. В случае *b* существуют две фазы с $z=0$ и $z \neq 0$, отвечающие минимумам свободной энергии (здесь и ниже мы будем для определенности рассматривать только $z > 0$, так как (10) симметрично относительно замены z на $-z$).

В плоскости параметров (γ, β) (рис. 2) область *I* соответствует случаю кривой *c* на рис. 1. В этой области существует только фаза с $z \neq 0$. Ее граница (кривые *1* и *2*) определяется уравнением

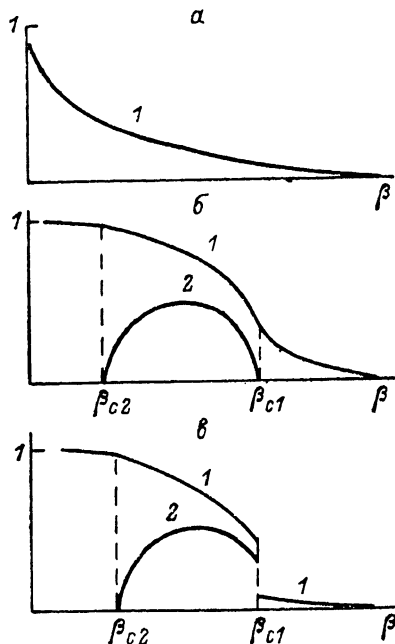
$$\gamma = [1 + 2f \exp(-\beta)] / 2f\beta \exp(-\beta), \quad (11)$$

а область параметров *II* (рис. 2) соответствует случаю *b* на рис. 1. В этой области сосуществуют фазы с $z=0$ и $z \neq 0$. Эта область ограничена кривой *2* (уравнение (11)) и кривой *3*, уравнение которой в параметрической форме имеет вид

$$\beta = \ln 2f \left[\frac{2z - (1-z^2) \ln \frac{1+z}{1-z}}{\sqrt{1-z^2} \left(\ln \frac{1+z}{1-z} - 2z \right)} \right], \quad (12)$$

$$\gamma = \frac{z \ln^2 \frac{1+z}{1-z}}{2\beta \left(\ln \frac{1+z}{1-z} - 2z \right)}.$$

Кривые 2 и 3 пересекаются в точке $(\ln 4f, 3/\ln 4f)$, являющейся решением (12) при $z=0$. Область III на рис. 2 соответствует кривой *a* рис. 1. В этой области устойчива только фаза с $z=0$, т. е. при $\gamma < (\beta_0 - 1)^{-1}$, где $\beta_0 \approx \ln \frac{2f}{\ln 2f - 1}$ — корень уравнения $\exp(\beta_0)(\beta_0 - 1) = 2f$, кристалл находится в фазе с $z=0$ при любом значении β (при любой температуре). Характерная зависимость от температуры общей концентрации дефектов u для этого случая изображена на рис. 3, *a*. В области значений $(\beta_0 - 1)^{-1} < \gamma < 3/\ln 4f$ в системе происходит два ФП II рода при температурах, определяемых из уравнения (11) (области сосуществования фаз отсутствуют). При низкотемпературном переходе происходит резкий рост общей концентрации дефектов u (рис. 3, *b*).



Принципиально важно, что этой фазе соответствует $z \neq 0$, т. е. в пределах одного домена в кристалле появляется спонтанная поляризация, отличающаяся от обычного сегнетоэлектрика тем, что она создается не статическими малыми смещениями атомов из узлов centrosимметричной решетки, а преимущественным рождением короткоживущих ($\tau \sim 10^{-11}$ с) неустойчивых пар в направлении самосогласованного поля других столь же короткоживущих пар, а также чуть большим временем жизни НП ориентированной по полю других пар по сравнению с временем жизни НП противоположной ориентации. Ха-

Рис. 3. Температурные зависимости общей концентрации дефектов u (1) и параметра порядка z (2) для разных значений γ .

a — $\gamma < (\beta_0 - 1)^{-1}$, *б* — $(\beta_0 - 1)^{-1} < \gamma < 3/\ln 4f$, *в* — $3/\ln 4f < \gamma < 2$.

актерные зависимости от температуры параметра порядка z и общей концентрации дефектов u для области $(\beta_0 - 1)^{-1} < \gamma < 3/\ln 4f$ приведены на рис. 3, *б*. Для значений $3/\ln 4f < \gamma < 2$ в системе также происходят два фазовых перехода, полностью аналогичных предыдущему случаю с тем отличием, что низкотемпературный переход является ФП I рода (в области II фазы сосуществуют), т. е. параметр порядка и общая концентрация дефектов меняются скачком (рис. 3, *в*). На рис. 2 изображена линия ФП I рода, определяемая равенством свободных энергий в двух устойчивых состояниях $\Delta F(z \neq 0) = \Delta F(z = 0)$. Поскольку в низкотемпературной фазе ($z=0$) величина свободной энергии экспоненциально мала $\Delta F(z=0) \sim E_n \exp(-E_n/T) \approx 0$, вид линии ФП I рода (кривая 4 на рис. 2) хорошо аппроксимируется условием $\Delta F(z \neq 0) = 0$ при $u=z=1$

$$\gamma = 2 = \frac{2}{\beta} \ln f. \quad (13)$$

Кривые 2 и 3 на рис. 2 описывают границы устойчивости низко- и высокотемпературной фаз соответственно и, следовательно, величину максимально возможного температурного гистерезиса при ФП. При $\gamma > 2$ при любой сколь угодно низкой температуре устойчива фаза с $z \neq 0$. Случай $\gamma > 2$ соответствует обычному сегнетоэлектрическому фазовому переходу II рода типа «смещение» и фазовая диаграмма на рис. 2 при $\gamma > 2$ описывает сегнетоэлектрическое состояние, когда термодинамическому равновесию в фазе II соответствует отличное от нуля среднее смещение ионов из положения равновесия, а при $\gamma < 2$ суперионное состояние, когда среднее положение иона совпадает с узлом. Переход через значе-

ние $\gamma=2$ при $\beta=\text{const}$ соответствует критическому замедлению иона неустойчивой пары — время ее жизни стремится к бесконечности при $\gamma \rightarrow 2 - 0$. Известно, что соединение Ag_3AsS_3 , обладающее сегнетоэлектрическими свойствами [21] ниже $T_1=28$ К, в результате ФП при $T_2=56$ К переходит в супернионное состояние [22].

Отметим, что в описанной выше модели все независимые параметры (E_y , U_m , ϵ) непосредственно определяются экспериментально, а параметры E_n и f однозначно выражаются через них. Лишь величина r , имеющая, впрочем, ясный физический смысл, является подгоночным параметром. Оценим его для CuI , в котором $E_y=1.18$ эВ [23], $\epsilon=7$ [24], а оба ФП — II рода и наблюдаются при $T_{c1}=642$ К, $T_{c2}=680$ К. Численные расчеты дают $E_d=0.21$ эВ, $r=2.11 \text{ \AA}$, что близко к ожидаемой величине ($r \approx a$).

3. Обсуждение результатов

Таким образом, сам факт супернионного перехода не может быть связан с устойчивыми парами Френкеля из-за малости их концентрации по сравнению с неустойчивыми парами и слабости взаимодействия однородно распределенных (с учетом дебаевской экранировки) вакансий и междоузельных атомов. Причиной супернионного перехода является ориентационный ФП типа порядок—беспорядок в газе неустойчивых пар вакансия—атом в междоузлии. Этот ФП определяется диполь-дипольным взаимодействием между неустойчивыми парами.

Термодинамика, построенная на основе модели неустойчивых пар, объясняет весь приведенный выше набор экспериментальных данных о ФП в системах с супернионным состоянием: возможность того, что супернионный ФП может быть как первого, так и второго рода, существование второго, высокотемпературного ФП именно II рода.

Заметим, что высокотемпературный ФП связан с обращением в нуль параметра ориентационного порядка при сохранении общей концентрации дефектов. Этот второй переход — неперенное следствие модели. Отсутствие его в некоторых системах связано с тем, что плавление кристалла наступает раньше, чем разрушается ориентационная корреляция неустойчивых пар.

С предложенной моделью согласуется и факт наличия доменов в области температур между двумя ФП, причем время жизни домена в Ag_2S равно $5 \cdot 10^{-11}$ с [7], очень хорошо согласуется с временем жизни неустойчивой пары $10^{-10}—10^{-11}$ с [16].

Предложенная модель позволяет описать также и низкочастотную проводимость, определяющуюся обычными парами Френкеля. Однако высокая концентрация этих дефектов в супернионной фазе связана с уменьшением их энергии образования не за счет прямого взаимодействия друг с другом, а благодаря динамической «сольватации» компонентов пар Френкеля неустойчивыми парами, концентрация которых резко возрастает в результате перехода в супернионное состояние. Кроме того, модель позволяет описать явление аномально сильной зависимости T_c от напряженности внешнего однородного электрического поля, обнаруженного экспериментально в AgSbS_2 [10], а также неомическую вольт-амперную характеристику этих же кристаллов. Частотная зависимость проводимости в этой модели позволяет интерпретировать результаты [25]. В частности, обнаруженная авторами [25] полоса поглощения в области частот $\omega_0 \sim 5 \text{ см}^{-1}$, характеризующаяся исключительно большим затуханием связана с поглощением неустойчивыми парами с временем жизни $\tau \sim \omega_0^{-1}$. Отметим также, что рассмотренное выше упорядочение неустойчивых пар сегнетоэлектрического типа не является единственно возможным. Возможно, например, упорядочение неустойчивых пар антисегнетоэлектрического типа. Подробное изложение этих результатов является предметом отдельных сообщений.

Авторы благодарны Б. Л. Альтшулеру за обсуждение предложенной модели.

- [1] Физика суперионных проводников / Под ред. М. Б. Саламона. Рига, 1982. 315 с.
- [2] Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. // Химия твердого тела (итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР). 1987. Т. 4. С. 3—157.
- [3] Rice M. J., Strässler S., Toombs G. A. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. N 11. P. 596—598.
- [4] Бондарев В. Н., Костенко В. М. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 8. С. 2449—2455.
- [5] Лидоренко Н. С., Зильберварг В. Е., Нагаев Э. Л. // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. № 1. С. 180—188.
- [6] Зильберварг В. Е., Труфанов Н. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1537—1539.
- [7] Grier B. H., Shapiro S. M., Cava R. J. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 7. P. 3810—3814.
- [8] Кошкин В. М., Забродский Ю. Р. // ДАН СССР. 1976. Т. 227. № 6. С. 1323—1326.
- [9] Cava R. J., Mc Whan D. B. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. N 25. P. 2046—2050.
- [10] Валюкенас В. И., Орлюкас А. С., Сакалас А. П., Миколайтис В. А. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 8. С. 2449—2450.
- [11] Кошкин В. М., Забродский Ю. Р. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 11. С. 3480—3483.
- [12] Balzer R. // Z. Phys. 1970. V. 234. N 3. P. 242—260.
- [13] Кузнецов А. С. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1976. № 45. С. 101—119.
- [14] Walkins G. // Bull. Amer. Phys. Soc. 1964. V. 9. N 1. P. 48—52.
- [15] Тележкин В. А., Толпыго К. Б. Химическая связь в кристаллах и их физические свойства. Т. 1. Минск, 1976. С. 38—43.
- [16] Кошкин В. М., Минков Б. И., Гальчинецкий Л. П., Кулик В. Н. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 1. С. 128—132.
- [17] Оксенгендлер Б. Л., Юнусов М. С. Радиационно-стимулированные явления в кислородсодержащих кристаллах и стеклах. Ташкент, 1978. С. 25—30.
- [18] Cava R. J., Reidinger F., Wuench B. J. // Sol. St. Comm. 1977. V. 24. С 6. P. 411—414.
- [19] Кеженис А. Н., Ермоленко Ю. Е., Глазунов С. В., Самуленис В. И., Аминаускас А. В., Орлюкас А. С. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 2. С. 538—539.
- [20] Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., 1983. 240 с.
- [21] Гаврилова Н. Д., Кецине В. А., Новик В. К., Попова Т. Д. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 5. С. 1067—1070.
- [22] Ребане Л. А., Халлер К. Э. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1789—1795.
- [23] Srivastava O. P., Srivastava A. K., Lal H. B. // J. Materials Sci. 1985. V. 20. N 5. P. 1763—1772.
- [24] Mahan G. D., Pardee W. J. // Phys. Lett. A. 1974. V. 49. N 2. P. 325—326.
- [25] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Мирзоянц Г. И., Прохоров А. М. // ДАН СССР. 1986. Т. 289. № 4. С. 846—850.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина
Харьков

Поступило в Редакцию
1 июня 1989 г.