

УДК 537.226; 537.311.32; 538.956

© 1991

К ТЕОРИИ ЭФФЕКТА КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ

В. Н. Бондарев, В. М. Жуков

Предложена теоретическая модель так называемого эффекта катионного замещения, наблюдающегося в твердых катионных проводниках с двумя типами подвижных носителей и заключающегося в существовании выраженного минимума ионной проводимости σ при промежуточной концентрации проводящих компонент. На основе представления об определяющей роли дальнодействующих сил, создаваемых флуктуационными скоплениями кулоновских дефектов и изменяющих высоты миграционных барьеров для подвижных катионов, найдена поправка к энергии активации σ в зависимости от концентрации x второй катионной компоненты и температуры T . При малых x эта зависимость оказывается $\simeq x/T$. Анализ большого числа экспериментальных данных для σ суперионных стекол с двумя типами проводящих катионов демонстрирует хорошее количественное согласие с полученными теоретическими результатами.

Явление, известное как mixed alkali effect,¹ было открыто для систем, содержащих в качестве носителей два типа потенциально подвижных катионов щелочных металлов. Это явление заключается в наличии глубокого минимума ионной проводимости σ твердого электролита, например $x \text{ Na}_2\text{O} - (1-x) \text{ K}_2\text{O}$ β -глинозема, в области составов с приблизительно одинаковым относительным содержанием x катионов обоих типов. Так, в $\text{Na}-\text{K}$ β -глиноземе при 0 °С значение σ в минимуме, лежащем при $x \simeq 0.5$, составляет $\simeq 10^{-6}$ от σ в чистом Na β -глиноземе [2]. В дальнейшем аналогичный эффект был обнаружен и в других, например щелочно-серебряных системах ($\text{Na}-\text{Ag}$ β -глинозем [2]), и в настоящее время для него принято более общее название «mixed cation effect» [2], или эффект катионного замещения (ЭКЗ).

В результате многочисленных экспериментов по ЭКЗ (см., например, [1-7]) установлено, что столь резкая зависимость $\sigma(x)$ обусловлена главным образом зависимостью энергии активации проводимости от соотношения между содержанием проводящих компонент.

Согласно экспериментам [4-6], при замещении в ионном проводнике малой доли одной компоненты другой (малые x или $(1-x)$) энергии активации проводимости могут быть представлены в виде

$$D = D_0 + Ax, \quad D' = D'_0 + A'(1-x), \quad (1)$$

где D_0, D'_0 — энергии активации при $x=0$ и $x=1$ соответственно; $A > 0, A' > 0$ — коэффициенты, определяющие рост энергий активации при замещении.

Предпринимались неоднократные попытки объяснения ЭКЗ (см., например, обзор [7] и цитированную там литературу). Большой частью они оказывались неудовлетворительными, поскольку, во-первых, исходили

¹ Встречающиеся в литературе русские аналоги этого определения — «смешанный щелочной эффект», «полищелочной» или «эффект нейтрализации» [1] — представляются не очень удачными, и мы предпочитаем термин «эффект щелочного замещения» или, в более широком смысле, «эффект катионного замещения» (mixed cation effect [2]).

из допущений, которые сами требовали серьезного обоснования (например, предположение об образовании малоподвижных пар разнородных катионов в двухкомпонентных суперионных стеклах [2], не находящее подтверждения в прямых экспериментах [8]), а во-вторых, не позволяли дать сколько-нибудь убедительную количественную оценку эффекта. Расчеты, основанные на перколяционных моделях, связывают существование минимума σ в смешанной катионной системе либо с эффектом упорядочения, который предполагается наиболее сильным при равной концентрации катионов [9], либо с блокировкой проводящих путей «неподвижными димерами» [10].

Между тем широкая распространенность ЭКЗ в суперионных стеклах и сходство основных закономерностей поведения $\sigma(x)$ в различных смешанных катионных проводниках наводят на мысль о существовании достаточно общей причины этого явления. В суперионном проводнике эту причину естественно искать в наличии дальнедействующих сил, создаваемых флуктуационными скоплениями кулоновских дефектов и изменяющих величину миграционных барьеров для подвижных катионов. В наших предыдущих работах на основе представлений об определяющей роли кулоновского взаимодействия в супериониках была продемонстрирована возможность количественного описания различных явлений — суперионных переходов [11, 12], экситонного поглощения [13], комбинационного рассеяния света [14] и др.

В настоящей работе мы покажем, что основные особенности ЭКЗ могут быть поняты в рамках подхода, применимого для дебай-хюккелевской «плазмы» заряженных дефектов [11]. При этом для систем с двумя типами потенциально подвижных катионов впервые будет найдена явная зависимость энергии активации проводимости от состава (по крайней мере при малых x или $(1-x)$) и фундаментальных параметров ионного проводника. Полученные результаты допускают непосредственное сравнение с экспериментальными данными и могут служить основой для дальнейших исследований ЭКЗ в суперионных стеклах.

1. Теоретическая модель

Обычно ЭКЗ наблюдается в ион-проводящих стеклах [1, 4-6], хотя не менее известны его проявления в β -глиноземах [2, 3, 7], которые принадлежат к системам кристаллического типа. Для последних рассмотрение ЭКЗ оказывается более простым, и именно в рамках «решеточных» моделей были предприняты численные расчеты перколяционных свойств ионных проводников с двумя типами подвижных носителей [9, 10].

С учетом сказанного в основу описания ЭКЗ положим следующие представления: 1) катионы второй компоненты при малой ее концентрации располагаются в междоузлиях исходной решетки [7, 15]; 2) размещаясь в междоузлиях, примесные катионы, так же как и катионные дефекты исходной решетки, участвуют в проводимости, однако имеют подвижность, меньшую, чем у основных катионных дефектов. Например, в системе $(1-x) \text{Na}_2\text{O} - x \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ при малых x или $(1-x)$ отношение этих подвижностей составляет $10^{-1} - 10^{-2}$ [1], а в системе $(1-x) \text{Na}_2\text{O} - x \text{Cs}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ это отношение может быть еще меньше [7].

Тот факт, что «примесные» катионы являются потенциально подвижными, означает, что они участвуют в создании термодинамических флуктуаций, а их малая подвижность при малой концентрации ($x \rightarrow 0$ или $x \rightarrow 1$) позволяет в этом случае пренебречь их непосредственным вкладом в процесс проводимости.

Наличие катионных дефектов в междоузлиях (и соответствующего числа вакансий в узлах), вообще говоря, должно приводить к локальному нарушению электронейтральности и появлению в системе дальнедействующих электрических полей. Последние мы и будем рассматривать в качестве причины изменения проводимости, проявляющегося как ЭКЗ.

Под влиянием таких полей миграционные барьеры для подвижных дефектов будут испытывать случайные изменения, так что проводящие характеристики системы должны получаться путем усреднения соответствующих локальных значений по вероятностям реализации указанных флуктуаций. При этом существенно, что для получения корректного результата следует производить усреднение именно удельного сопротивления (а не проводимости). Действительно, результирующая диссипация при ионном переносе будет определяться суммой локальных сопротивлений на каждом участке образца. Величина же, обратная среднему удельному сопротивлению, может быть сопоставлена с экспериментально наблюдаемой проводимостью такой неупорядоченной системы.

Таким образом, наша задача об отыскании среднего сопротивления фактически сведется к вычислению

$$\langle \exp [D_0/T + U(\mathbf{r})/T] \rangle, \quad (2)$$

где угловые скобки означают указанное усреднение. Затравочная энергия активации проводимости D_0 представляет собой (в общепринятых моделях [1]) высоту потенциального барьера, который разделяет два соседних междоузлия, находящихся на расстоянии $2a$ друг от друга. Случайная же величина $U(\mathbf{r})$ имеет при этом следующий смысл: она модифицирует энергию активации D_0 и поэтому должна определяться разностью потенциальных энергий подвижного иона, обусловленной случайными полями, в точках \mathbf{r} и $\mathbf{r} + \mathbf{a}$

$$U(\mathbf{r}) = q[\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) - \varphi(\mathbf{r})], \quad (3)$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — потенциал случайного поля, q — заряд подвижного катиона, \mathbf{a} — вектор длины a в направлении прыжка катиона.

Среднее в (2)

$$\langle \exp \left[\frac{D_0 + U(\mathbf{r})}{T} \right] \rangle = \int \mathcal{D}\varphi \exp \left[\frac{D_0 + U(\mathbf{r}) - F\{U\}}{T} \right] / \int \mathcal{D}\varphi \exp \left[-\frac{F\{U\}}{T} \right] \quad (4)$$

представляется в виде нормированного функционального интеграла по флуктуациям φ и может быть найдено методом, примененным нами ранее в задаче об экситонном поглощении света супериоником [13]. Входящая в (4) функция распределения $\exp[-F(U)/T]$ выражается через свободную энергию кулоновских флуктуаций [13]

$$F\{U\} = \frac{1}{2} \int dV \left(\rho\varphi + \frac{4\pi}{\varepsilon_\infty} R^2 \rho^2 \right). \quad (5)$$

Локальная плотность флуктуационного заряда ρ связана с φ уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho/\varepsilon_\infty, \quad (6)$$

где ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость суперионика, R — дебаевский радиус экранирования в классической «плазме» подвижных дефектов, и для простоты использована модель изотропной среды.

Дальнейшая процедура вычислений заключается в переходе к Фурье-представлению

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \varphi_{-\mathbf{k}} = \varphi_{\mathbf{k}}^*, \quad (7)$$

где V — объем системы, и выполнению функционального интегрирования в (4) по всем

$$u_{\mathbf{k}} = \text{Re}(\varphi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}), \quad v_{\mathbf{k}} = \text{Im}(\varphi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}). \quad (8)$$

При этом ввиду «гауссовости» возникающих выражений необходимость в явном интегрировании отпадает. Действительно, преобразуя подынтегральные функции в (4) и вводя в числителе переменные

$$u'_k = u_k - \frac{4\pi q}{\epsilon_\infty \sqrt{V}} \frac{\cos(\mathbf{ka}) - 1}{k^2(1 + R^2 k^2)}, \quad v'_k = v_k + \frac{4\pi q}{\epsilon_\infty \sqrt{V}} \frac{\sin(\mathbf{ka})}{k^2(1 + R^2 k^2)}, \quad (9)$$

можно представить

$$q\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) - q\varphi(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int dV \left(\rho\varphi + \frac{4\pi}{\epsilon_\infty} R^2 \rho^2 \right) = \frac{4\pi q^2}{\epsilon_\infty V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1 - \cos(\mathbf{ka})}{k^2(1 + R^2 k^2)} - \\ - \frac{\epsilon_\infty}{8\pi} \sum_{\mathbf{k}} k^2(1 + R^2 k^2) (u_k^2 + v_k^2).$$

Теперь нетрудно убедиться, что множитель

$$\prod_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{\infty} du_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{\infty} dv_{\mathbf{k}} \exp \left\{ -\frac{\epsilon_\infty}{8\pi} k^2(1 + R^2 k^2) (u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2) \right\}$$

является общим в числителе и знаменателе (4), и после сокращения на него получаем

$$\left\langle \exp \left[\frac{D_0 + U(\mathbf{r})}{T} \right] \right\rangle = \exp \left(\frac{D_0 + \delta D}{T} \right). \quad (10)$$

Существенно положительная величина

$$\delta D = \frac{4\pi q^2}{\epsilon_\infty V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1 - \cos(\mathbf{ka})}{k^2(1 + R^2 k^2)} \quad (11)$$

и должна рассматриваться как поправка к энергии активации ионной проводимости, обусловленная кулоновскими флуктуациями в «плазме» подвижных дефектов.

Переходя в (11) от суммирования к интегрированию по обычному правилу

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{1 - \cos(\mathbf{ka})}{k^2(1 + R^2 k^2)} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} 2\pi \int_0^\infty \frac{dk}{1 + R^2 k^2} \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta [1 - \cos(ka \cos \vartheta)]$$

и вычисляя интегралы, окончательно находим

$$\delta D = (q^2/\epsilon_\infty a) (a/R - 1 + e^{-a/R}). \quad (12)$$

Полученное выражение для δD и представляет собой основной результат работы. Для разреженной «плазмы» ($R \gg a$) из (12) имеем

$$\delta D = q^2 a / 2\epsilon_\infty R^2. \quad (13)$$

Подставляя в (13) вместо R^2 величину

$$R_D^2 = \epsilon_\infty T / 8\pi n q^2 \quad (14)$$

— квадрат дебаевского радиуса, выраженный через плотность n межузельных дефектов (и вакансий) [16], получаем

$$\delta D = 4\pi q^4 a n / \epsilon_\infty^2 T. \quad (15)$$

Следует заметить, что n , вообще говоря, определяется как собственными дефектами — межузельными ионами и вакансиями (с плотностью $n_s(T)$) основной решетки, так и примесями

$$n = n_s(T) + n_0 x, \quad (16)$$

где n_0 — плотность межузельных в идеальной исходной решетке (при $x \rightarrow 1$ плотность n , естественно, будет линейной функцией $(1-x)$).

Формулы (15), (16) показывают, что при малых x поправка к энергии активации проводимости смешанной системы линейно растет с концен-

грацией примесных катионов. Этот результат и составляет содержание рассматриваемого здесь ЭКЗ, причем развиваемый подход дает возможность выразить величину эффекта через фундаментальные параметры системы.

2. Сравнение расчета с экспериментальными данными и обсуждение результатов

Формула (12) исчерпывает поставленную задачу, позволяя при малых x или $(1-x)$ определить изменение энергии активации проводимости составной системы. С ростом x становится существенным вклад в σ , обусловленный непосредственным транспортом катионов второй компоненты. При этом результирующее выражение $\sigma(x)$ будет представлено в виде суммы парциальных вкладов, каждый из которых исчезает в соответствующем пределе (применимость подобного представления к описанию экспериментальных зависимостей $\sigma(x)$ на чисто эмпирическом уровне продемонстрирована в [4-6]).

Полезно привести оценку величины δD в максимуме, реализующемся при $x \approx 0.5$. В последнем случае формула (14), выведенная для разреженной «плазмы», непосредственно неприменима. Простейшее выражение, позволяющее получить качественно верную оценку R для предельно плотной системы ионных дефектов и сводящееся к результату (14) в области малых концентраций подвижных частиц, имеет вид

$$R^2 = b^2 + R_b^2,$$

где b — величина порядка межатомного расстояния. Полагая $b=2a$, получаем для флуктуационной поправки δD максимальное значение

$$\delta D_{\max} \approx q^2 / 8 \varepsilon_{\infty} a \approx 0.3 \text{ эВ}$$

при q , равном элементарному заряду, $\varepsilon_{\infty} \approx 5$, $a \approx 1 \text{ \AA}$. Полученная величина δD_{\max} согласуется с характерными значениями изменения энергии активации ионной проводимости при ЭКЗ [1-7].

Из формул (15)–(16) следует один общий результат. Если не учитывать влияния собственных дефектов на поправку δD ,² то при малых x (т. е. $R \gg a$)

$$\alpha(T) = -\partial \ln \sigma(x, T) / \partial x |_{x \rightarrow 0} = 4\pi q^4 a n_0 / \varepsilon_{\infty}^2 T^2. \quad (17)$$

Пренебрегая возможной зависимостью a , n_0 , ε_{∞} от T , получаем для произвольных температур T и T'

$$\alpha(T) / \alpha(T') = (T' / T)^2. \quad (18)$$

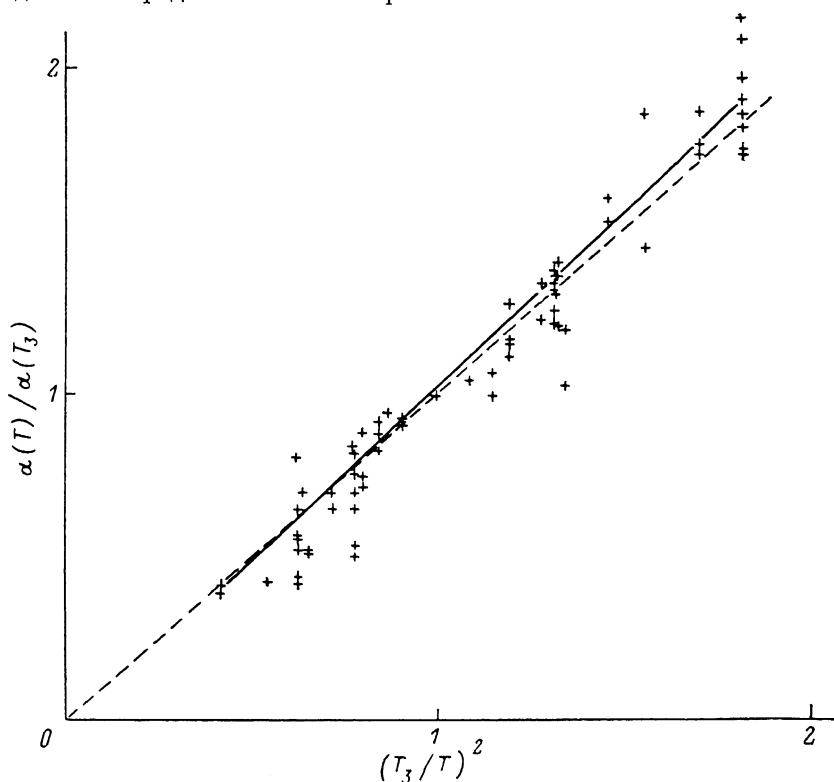
Для проверки выводов, следующих из формул (17), (18), были проанализированы многочисленные экспериментальные зависимости $\ln \sigma(x, T)$ для различных катион-проводящих стекол с двумя видами носителей [4-7]. Обработка экспериментальных данных велась для каждой серии кривых, относящихся к определенному стеклу, например $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, причем ход изотерм $\ln \sigma(x, T)$ анализировался как при $x \rightarrow 0$, так и при $x \rightarrow 1$. С целью уменьшить погрешность при обработке кривых в качестве T' в формуле (18) выбиралась «средняя» температура T_s (так, в упомянутом стекле $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ $T_1=523$, $T_2=473$, $T_3=423$, $T_4=$

² При не слишком малых x влиянием собственных дефектов на поправку δD можно обычно пренебречь. Действительно, фигурирующая в (16) плотность $n_s(T)$ может быть оценена по формуле $n_s(T) = n_0 \exp(-E_F/T)$. Полагая френкелевскую энергию рождения собственных дефектов $E_F \approx 0.3 \text{ эВ}$ (эта величина характерна, например, для $\beta\text{-AgI}$ [17]), получаем при $T \approx 500 \text{ К}$ $n_s \approx 10^{-3} n_0$, так что уже при $x \approx 1 \text{ мол. \%}$ главный вклад в δD вносят примесные катионы.

$=373$, $T_3=323$ К [4]). Затем полученные отношения для различных стекол были представлены на общем графике (см. рисунок) в зависимости от обратного квадрата приведенной температуры. Элементарная численная аппроксимация полученной совокупности точек функцией

$$\alpha(T)/\alpha(T_3) = (T_3/T)^\lambda \quad (19)$$

дала $\lambda=2.12$. Таким образом, можно полагать, что полученное выражение (12) для δD передает основные черты ЭКЗ.



Зависимость отношения $\alpha(T)/\alpha(T_3)$ от $(T_3/T)^2$.

Точки — результат обработки экспериментальных данных [4-7] для стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Кривая — аппроксимация по формуле (19) с $\lambda=2.12$, штриховая прямая — расчет по формуле (18).

3. Обсуждение результатов

Представленный в настоящей работе подход, основанный на учете дальнедействующих сил в неупорядоченном ионном проводнике, по-видимому впервые позволяет естественным путем объяснить основные особенности ЭКЗ в суперионных стеклах. Будучи выраженной через фундаментальные параметры системы (ϵ_∞ , a , n_0), величина, определяющая изменение энергии активации проводимости, допускает непосредственное сравнение с экспериментальными данными.

Обратим внимание на то, что, согласно (15), энергия активации проводимости составной системы падает с ростом температуры (если пренебречь зависимостью $n_s(T)$; см. сноску 2). Этот результат качественно согласуется с общим заключением, сделанным в работе [2].

Хотя выражение δD учитывает влияние случайных полей лишь на энергию миграции катиона, следует ожидать, что и энергия рождения дефектов E_F получит аналогичную добавку. Последняя, однако, вместо величины a будет содержать расстояние между регулярным катионным узлом и ближайшим междоузлем. Таким образом, результирующая поправка

к энергии активации проводимости составит по сути величину, близкую к $2\delta D$.

Приведенные выше результаты обработки экспериментальных зависимостей $\sigma(x, T)$ для бинарных суперионных стекол [4-7] по соотношению (18), к сожалению, не допускают распространения на случай β -глинозёмов с двумя типами подвижных катионов [2, 3]. Попытка уложить экспериментальные данные [2, 3] в формулу (19) приводит к значению показателя λ , заметно отличающемуся от двойки. Неприменимость полученных формул в этом случае объясняется, по-видимому, тем, что ионная проводимость кристаллов β -глинозёма носит двумерный характер (а не трехмерный, предполагавшийся при построении нашей модели).

Заметим, что в нашем исследовании мы ограничились рассмотрением наиболее сильного эффекта — влияния кулоновских флуктуаций на энергию активации проводимости систем с двумя типами катионов. Между тем определенную зависимость от x будет испытывать и предэкспоненциальный множитель σ , что в принципе следовало бы учитывать при анализе экспериментальных данных для $\sigma(x, T)$. Однако специально выполненные измерения [3], позволившие выявить степень влияния x на энергию активации и предэкспоненту, показали, что хотя последняя также представляет собой функцию с максимумом в окрестности $x \approx 0.5$, но зависит от x гораздо слабее, чем δD . Это и дает основание пренебречь возможной концентрационной зависимостью предэкспоненциального множителя σ .

Наконец, укажем на то, что описанные до сих пор в литературе попытки дать теоретическое истолкование ЭКЗ едва ли могут быть признаны удовлетворительными (здесь не имеются в виду работы типа [9, 10], в которых численными методами моделируются процессы в системах с двумя типами подвижных ионов). Одна из этих попыток [4-6] сводится к разбеганию результирующей проводимости стекла на парциальные составляющие и фактически к произвольному введению линейных зависимостей от x в соответствующие энергии активации. При этом согласия с экспериментальными данными авторы [4-6] достигают путем подгонки численных значений параметров в предлагаемых расчетных формулах для $\sigma(x, T)$.

Другая попытка [2, 3, 7, 18] основана по сути на аналогии ЭКЗ с выводом, полученным еще Лидьярдом [1] для проводимости системы типа AgBr , в которой гетеровалентная примесь (Cd^{2+}) вызывает изменение числа катионных вакансий (совпадение своего результата с результатом Лидьярда отмечают и сами авторы [2]). Существенно, однако, что при этом вся зависимость $\sigma(x)$ заключена в зависимости от x (не экспоненциальной!) числа ионных дефектов. Таким образом, построенные вне учета конкретных физических причин, лежащих в основе ЭКЗ, формулы [7, 18] не могут иметь отношения к интерпретации экспоненциальной зависимости $\sigma(x)$ систем типа бинарных суперионных проводников.

В заключение отметим, что теоретический анализ ЭКЗ в двумерных по ионной проводимости β -глинозёмах требует отдельного исследования, и мы надеемся вернуться к нему в дальнейшем.

Выражаем признательность В. М. Белоусу за полезные замечания при обсуждении результатов работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Физика электролитов. Процессы переноса в твердых электролитах и электродах / Под ред. Дж. Хладика. М.: Мир, 1978. 560 с.
- [2] Bruce J. A., Ingram M. D. // Sol. St. Ionics. 1983. V. 9—10. Pt 1. P. 717—723.
- [3] Hunter C. C., Ingram M. D., West A. R. // Sol. St. Ionics. 1983. V. 8. N 1. P. 55—59.
- [4] De Marchi G., Mazzoldi P., Miotello A. // J. Non-Cryst. Sol. 1988. V. 104. N 3. P. 211—218.
- [5] De Marchi G., Mazzoldi P., Miotello A. // J. Non-Cryst. Sol. 1988. V. 105. N 4. P. 307—312.
- [6] Miotello A., Mazzoldi P. // J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 94. N 2. P. 181—185.
- [7] Ingram M. D. // Phys. Chem. Glasses. 1987. V. 28. N 6. P. 215—234.
- [8] Hansen C. D., Egami T. J. // J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 87. N 2. P. 171—176.

- [9] Suzuki A., Sato H., Kikuchi R. // *Phys. Rev. B*. 1984. V. 29. N 6. P. 3550—3556.
- [10] Harder H., Bunde A., Dieterich W. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 85. N 7. P. 4123—4128.
- [11] Бондарев В. Н., Костенко В. М. // *ФТТ*. 1983. Т. 25. № 8. С. 2449—2455.
- [12] Бондарев В. Н., Жуков В. М., Белоус В. М. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 4. С. 1161—1167.
- [13] Акопян И. Х., Бондарев В. Н., Громов Д. Н., Куклов А. Б., Новиков Б. В. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 8. С. 2263—2268.
- [14] Бондарев В. Н., Жуков В. М. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 3. С. 812—819.
- [15] Müller W., Torge M. // *Sol. St. Ionics*. 1989. V. 36. N 4. P. 201—204.
- [16] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Статистическая физика*. Ч. I. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [17] Govindachariulu P. A., Bose B. N., Suri S. K. // *J. Phys. and Chem. Solids*. 1978. V. 39. N 9. P. 961—966.
- [18] Ingram M. D. // *Sol. St. Comm.* 1981. V. 37. N 10. P. 791—793.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова
НИИФ

Поступило в Редакцию
28 сентября 1990 г.

