

УДК 537.226; 537.311.32; 538.956

1990

СУПЕРИОННЫЙ ПЕРЕХОД В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ С НЕОСНОВНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ

Б. Н. Бондарев, В. М. Жуков, В. М. Белоус

В рамках подхода, учитывающего кулоновские эффекты, рассмотрен суперионный переход в твердых электролитах, легированных примесями различных типов. Предложенная теория, практически не содержащая подгоночных параметров, позволяет дать численные оценки изменения температуры суперионного перехода в зависимости от концентрации примеси и ее валентности. Проанализировано также явление скачка плотности электронов проводимости в полупроводниках — твердых электролитах при суперионном переходе. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными.

К настоящему времени известно достаточно большое число работ, посвященных как экспериментальному, так и теоретическому исследованию собственно твердых электролитов (ТЭ) — материалов, обладающих преимущественно ионной проводимостью (см., например, [1-7]). Важная характеристика — температура суперионного перехода T_s — оказывается у многих классических ТЭ достаточно высокой (так, $T_s = 420$ К для AgI, $T_s = 700$ К для PbF₂ и т. д. [1]), что существенно ограничивает область их практического применения. Понижения T_s в ТЭ можно добиться их легированием (например, введением в AgI ионов Pb²⁺, Cd²⁺ и т. п. [8]), фотооблучением [9] или путем инжекции в них электронов [10, 11]. Отличительной особенностью таких систем является то, что в них наряду с присутствующими собственно ТЭ подвижными френкелевскими дефектами имеются неосновные носители — дополнительные вакансии в случае легирования ТЭ гетеровалентной примесью или электроны (дырки) в ТЭ-полупроводниках.

Экспериментальных работ по таким материалам имеется гораздо меньше, чем по «классическим» суперионикам. Что же касается теоретических исследований в этом направлении, то они совсем немногочисленны. Например, в статье [11] была предпринята попытка описать влияние электронных возбуждений на T_s . Однако выводы этой работы трудно связать с результатами реальных экспериментов, поскольку в [11] не учтена главная особенность ионных систем — кулоновский характер взаимодействия — и, кроме того, фигурирующие в [11] феноменологические параметры не поддаются последовательной оценке.

Между тем в статье Костенко и одного из авторов [7] была продемонстрирована возможность количественного описания суперионного перехода в классических ионных проводниках типа AgI с помощью представлений, восходящих к теории Дебая—Хюккеля (см. также [6]). Такой подход допускает естественное распространение на случай ТЭ, содержащего неосновные носители.

Изменение суперионных свойств материала, вызванное наличием дополнительной подсистемы подвижных зарядов, можно рассматривать в контексте общей проблемы влияния свободных носителей на фазовые переходы. Так, Фридкиным [12] обсуждаются примеры понижения температуры сегнетоэлектрического перехода в присутствии электронов.

В суперионике же неосновные носители оказывают дополнительное экранирующее воздействие на ионные дефекты. Это способствует уменьшению эффективной френкелевской энергии рождения подвижных ионов и в результате должно привести к снижению T_s .

Подчеркнем, однако, что использованная аналогия с сегнетоэлектриком является весьма формальной. Достаточно сказать, что «параметр порядка», описывающий суперионный переход, — это плотность подвижных ионов [7], а не спонтанный дипольный момент, как в сегнетоэлектриках [12].

В работе авторов [13] исследовалось влияние фотовозбужденных электронов на температуру перехода ТЭ в суперионную фазу. В настоящей статье теоретически исследованы суперионные свойства ТЭ, легированных различными примесями, а также проанализированы изменения, возникающие в электронной подсистеме ТЭ-полупроводника (типа Ag_2S) в результате суперионного перехода.

1. Суперионный переход в ТЭ, легированном гетеровалентными примесями

Известно, что легирование ионного кристалла гетеровалентными примесями приводит к появлению в нем соответствующего числа подвижных ионных дефектов [14]. Так, в системе $AgI : Cd^{2+}$ (или $AgI : Pb^{2+}$) эти дефекты представляют собой катионные вакансии. Последние наряду с собственными дефектами AgI будут участвовать в процессах дебаевского экранирования, что, как отмечалось во введении, и приведет к понижению T_s .

Для получения количественной оценки этого понижения следует учесть вклад дополнительных вакансий (обозначим через N_a их число в единице объема, совпадающее с числом находящихся в узлах решетки примесных ионов [14]) в плотность корреляционной энергии [15] классической «плазмы» подвижных дефектов

$$E_k = - (2N_D + N_a) e^2 \kappa / [2\epsilon (1 + \kappa a)]. \quad (1)$$

Здесь $\kappa = [4\pi e^2 (2N_D + N_a) / \epsilon T]^{1/2}$ — обратный дебаевский радиус экранирования, e — заряд подвижных дефектов, a — расстояние (порядка межатомного) максимального сближения подвижного иона и вакансии, N_D — число френкелевских пар в единице объема, ϵ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость ТЭ (на необходимость использования в формулах типа (1) именно высокочастотной диэлектрической проницаемости ТЭ как единственной физически осмысленной величины, характеризующей диэлектрические свойства проводящей системы, впервые указано в работах [16, 17]).

В случае легирования AgI двухвалентными катионами (Pb^{2+} , Cd^{2+} и т. д.) при записи конфигурационной энтропии разупорядочивающейся подсистемы примем [14], что введение одного атома примеси происходит путем «изъятия» двух собственных катионов и появления одной катионной вакансии. При этом число вакантных мест в единице объема, по которым будут распределяться N_D катионов Ag^+ , можно считать равным $g(N - N_a) + N_a$, где N — полное число катионных узлов в единице объема беспримесного кристалла, $g \geq 1$ — фактор вырождения междоузлий, и учтено, что внедренная (неподвижная) примесь «уничтожает» g междоузлий. В результате для конфигурационной энтропии единицы объема примесного ТЭ будем иметь

$$S = \ln \left\{ \frac{(N - 2N_a)!}{(N - 2N_a - N_D)! N_D!} \frac{(gN - gN_a + N_a)!}{(gN - gN_a + N_a + N_D)! N_D!} \right\}. \quad (2)$$

С учетом сказанного для плотности свободной энергии примесного ТЭ получим

$$F = F_0 + 2DN_D - TS + F_k = F_0 + (Ne^2/\varepsilon a) \{ \Delta n + \theta [2n \ln n - (1 - 2n_a) \ln(1 - 2n_a) + (1 - 2n_a - n) \ln(1 - 2n_a - n) - (g - gn_a + n_a) \times \ln(g - gn_a + n_a) + (g - gn_a + n_a - n) \ln(g - gn_a + n_a - n) + (1/6v) (-x^2 + 2x - 2 \ln(1 + x))] \}, \quad (3)$$

где F_0 — плотность свободной энергии идеального кристалла, $2D$ — энергия рождения френкелевской пары в беспримесном ТЭ. Плотность корреляционной свободной энергии F_k найдена из термодинамического соотношения на основе (1) [18]. Кроме того, введены безразмерные величины: $\Delta = 2D\varepsilon a/e^2$, $\theta = T\varepsilon a/e^2$, $n = N_D/N$, $n_a = N_a/N$, $x = \sqrt{3v(2n + n_a)}/\theta$, $v = 4\pi N a^3/3 \sim 1$.

Условие минимума F по n приводит к уравнению

$$\Delta + \theta \ln \frac{n^2}{(1 - 2n_a - n)(g - gn_a + n_a - n)} - \frac{x}{1 + x} = 0. \quad (4)$$

Это уравнение при $n_a = 0$ сводится к полученному в [7], где показано, что в определенной области параметров (например, для $g = v = 1$ эта область соответствует $1 \leq \Delta \leq 1.07$) оно описывает супернионный переход. Характерные величины последнего — температура θ_s и плотности подвижных ионов несупернионной n_1 и супернионной n_2 фаз в точке θ_s — будут определяться уравнениями (4) для n_1 и n_2 и условием равенства свободных энергий двух фаз при $\theta = \theta_s$ (численный расчет [7] приводит к значениям $n_1^0 = 2.089 \cdot 10^{-4}$, $n_2^0 = 9.441 \cdot 10^{-2}$, $\theta_s^0 = 0.051$ для $n_a = 0$ и $g = v = \Delta = 1$).

Представляя

$$n_{1,2} = n_{1,2}^0 + \alpha_{1,2} n_a, \quad \theta_s = \theta_s^0 + \alpha_3 n_a \quad (5)$$

и выполняя разложения уравнения (4) для $n = n_{1,2}$ и равенства

$$F(\theta_s, n_1, n_a) = F(\theta_s, n_2, n_a) \quad (6)$$

с точностью до первого порядка по n_a , находим уравнения для $\alpha_{1,2,3}$

$$\left[\left(\frac{2}{n_{1,2}^0} + \frac{1}{1 - n_{1,2}^0} + \frac{1}{g - n_{1,2}^0} \right) \theta_s^0 - \frac{x_{1,2}^0}{2n_{1,2}^0(1 + x_{1,2}^0)^2} \right] \alpha_{1,2} + \left[\ln \frac{(n_{1,2}^0)^2}{(1 - n_{1,2}^0)(g - n_{1,2}^0)} + \frac{x_{1,2}^0}{2\theta_s^0(1 + x_{1,2}^0)^2} \right] \alpha_3 + \left(\frac{2}{1 - n_{1,2}^0} + \frac{g - 1}{g - n_{1,2}^0} \right) \theta_s^0 - \frac{x_{1,2}^0}{4n_{1,2}^0(1 + x_{1,2}^0)^2} = 0, \quad (7)$$

$$\left[-\frac{\Delta}{\theta_s^0} (n_2^0 - n_1^0) + \frac{1}{6v} \left(\frac{(x_2^0)^3}{1 + x_2^0} - \frac{(x_1^0)^3}{1 + x_1^0} \right) \right] \alpha_3 + \theta_s^0 \left[2 \ln \left(\frac{1 - n_1^0}{1 - n_2^0} \right) + (g - 1) \ln \left(\frac{g - n_1^0}{g - n_2^0} \right) - \frac{1}{2\theta_s^0} \left(\frac{x_2^0}{1 + x_2^0} - \frac{x_1^0}{1 + x_1^0} \right) \right] = 0, \quad (8)$$

$$x_{1,2}^0 = (6n_{1,2}^0 v / \theta_s^0)^{1/3}.$$

В обсуждавшемся выше случае ($g = v = \Delta = 1$) из уравнений (7), (8) получаем $\alpha_1 = 0.6260$, $\alpha_2 = -6.430$, $\alpha_3 = -0.7239$. Переходя к размерным величинам, в случае AgI ($2D = 0.64$ эВ [19]) находим

$$(dT_s/dn_a) = 2D\alpha_3 = -55 \text{ К/мол. \%}.$$

Это значение по порядку величины близко к полученному экспериментально (~ -20 К/мол. %) для AgI, легированного двухвалентными примесями Pb^{2+} и Cd^{2+} . Можно показать, что изменение параметров g , v , Δ в допустимых пределах не сильно изменит полученную оценку.

Обратим внимание на то, что в нашем подходе значения $\alpha_{1,2,3}$ зависят только от валентности примеси, что находится в соответствии с результатами эксперимента [8], где зафиксирован практически одинаковый ход dT_s/dn_a для AgI : Cd^{2+} и AgI : Pb^{2+} .

Заметим еще следующее. Полученное нами значение dT_s/dn_a на самом деле оказывается завышенным в силу того, что при расчете мы полагали все добавочные (появляющиеся при легировании) вакансии свободными, т. е. вносящими вклад в корреляционную энергию. На самом деле, как известно [14], часть таких вакансий должна находиться в ассоциированном с неподвижными примесями состоянии и, таким образом, не будет участвовать в эффекте экранирования (например, для $\text{NaCl} : \text{Cd}^{2+}$, согласно [14], эта часть может составлять 50 % и более). Учет этого обстоятельства позволяет в принципе приблизить результаты расчета к экспериментальным данным [8].

В приведенном выводе уравнения (4) мы ограничились учетом конфигурационной энтропии подвижных дефектов, не принимая во внимание возможность изменения колебательного состояния ионов при разупорядочении. Это эквивалентно предположению о совпадении характерных частот ионов в «законном» ω_0 и дефектном ω_D состояниях. Легко показать, что при нарушении этого предположения к левой части уравнения (4) в актуальном для супериоников высокотемпературном пределе ($\omega_0, \omega_D \ll \ll T$) добавится слагаемое $-\Theta \ln(\omega_D/\omega_0)$ (см., например, [2]), несколько изменяющее по сути величину Δ . Полагая $\Theta = \Theta_s \approx 0.05$, получаем $\Theta_s |\ln(\omega_D/\omega_0)| \ll \Delta \approx 1$, что фактически и позволяет пренебречь влиянием колебательных степеней свободы на суперионный переход.

2. Суперионный переход в ТЭ, легированном изовалентными примесями

В отличие от рассмотренной ситуации $\text{AgI} : \text{Cd}^{2+}$, Pb^{2+} замена в AgI «собственного» катиона изовалентной неподвижной примесью, например Cu^+ , не влечет за собой появления дополнительных подвижных вакансий, т. е. не должна приводить к понижению T_s . Поскольку же при такой замене уменьшается общее число потенциально подвижных ионов серебра (а также соответствующее число междоузлий, по которым происходит разупорядочение), температура суперионного перехода может при этом только возрасти.

Количественная оценка повышения T_s в этом случае будет основываться на выражении для свободной энергии, отличающемся от (3) исключением из корреляционной энергии (1) n_a и заменой энтропии (2) на

$$S = \ln \left\{ \frac{(N - N_a)!}{(N - N_a - N_D)! N_D!} \frac{(gN - gN_a)!}{(gN - gN_a - N_D)! N_D!} \right\}. \quad (9)$$

Представляя снова

$$n_{1,2} = n_{1,2}^0 + \alpha'_{1,2} n_a, \quad \Theta_s = \Theta_s^0 + \alpha'_3 n_a, \quad (10)$$

где величины со штрихами в отличие от (5) обозначают случай изовалентной примеси, и следуя использованной в предыдущем разделе схеме, получаем вместо (7), (8) уравнения

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{2}{n_{1,2}^0} + \frac{1}{1 - n_{1,2}^0} + \frac{1}{g - n_{1,2}^0} \right) \Theta_s^0 - \frac{x_{1,2}^0}{2n_{1,2}^0 (1 + x_{1,2}^0)^2} \right] \alpha'_{1,2} + \\ & + \left[\ln \frac{(n_{1,2}^0)}{(1 - n_{1,2}^0)(g - n_{1,2}^0)} + \frac{x_{1,2}^0}{2\Theta_s^0 (1 + x_{1,2}^0)^2} \right] \alpha'_3 + \\ & + \left(\frac{1}{1 - n_{1,2}^0} + \frac{g}{g - n_{1,2}^0} \right) \Theta_s^0 = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\Delta}{\Theta_s^0} (n_2^0 - n_1^0) + \frac{1}{6v} \left(\frac{(x_2^0)^3}{1 + x_2^0} - \frac{(x_1^0)^3}{1 + x_1^0} \right) \right] \alpha'_3 + \\ & + \Theta_s^0 \left[\ln \left(\frac{1 - n_1^0}{1 - n_2^0} \right) + g \ln \left(\frac{g - n_1^0}{g - n_2^0} \right) \right] = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Снова полагая для простоты $g = \nu = \Delta = 1$, имеем из (11), (12) $\alpha_1 = 1.321 \times 10^{-3}$; $\alpha_2 = -0.1829$, $\alpha_3 = 2.384 \cdot 10^{-2}$. Для случая AgI с изовалентной катионной примесью получаем

$$(dT_s/dn_a) = 1.78 \text{ К/мол. \%}$$

что находится в близком согласии со значением ($\simeq 2$ К/мол. %), найденным экспериментально для системы AgI : Cu⁺ [8].

Помимо рассмотренных выше случаев, экспериментально исследовалось также влияние анионной примеси на изменение T_s в системе AgI : Br⁻ [8]. Для интерпретации наблюдаемого понижения T_s при внедрении Br⁻ в AgI авторы [8] провели аналогию с уменьшением T_s , которое имеет место при приложении к AgI внешнего давления [20]. Между тем ясно, что замена аниона I⁻ анионом Br⁻ меньшего размера на самом деле приведет к эффективному «разрежению» решетки, а не к ее уплотнению, фактически предполагавшемуся в [8]. Такое «разрежение» можно считать эквивалентным появлению в кристалле дополнительных междоузлий для разупорядочивающихся катионов, т. е. по сути к облегчению перехода кристалла в супернионное состояние. В простейшем предположении, что при замене иона I⁻ ионом Br⁻ в системе появляется лишь одно дополнительное междоузлие, для изменения температуры супернионного перехода получаем оценку

$$(dT_s/dn_a) \sim -1 \text{ К/мол. \%}$$

(экспериментальное значение $\simeq -2$ К/мол. % [8]).

3. Изменение электронной плотности при супернионном переходе в ТЭ - полупроводнике

В ряде ТЭ в отсутствие примесей наблюдается заметная электронная проводимость σ_e по типу обычных полупроводников. Так, в Ag₂S при 100 °С σ_e составляет ~ 10 % от ионной проводимости $\sigma_i \sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [14, 21], что ввиду изрядной разницы в подвижностях электронов и ионов указывает на значительное превышение плотности ионных носителей N_D над плотностью электронов проводимости N_e . Это фактически позволяет пренебречь влиянием последних на переход кристалла в супернионное состояние, свойства которого, согласно общепринятым представлениям, и должны определяться числом потенциально подвижных ионных дефектов.

Существенно, однако, что супернионный переход должен вызвать определенный отклик в электронной подсистеме кристалла, приведя к росту числа электронных возбуждений. Для получения этого результата запишем свободную энергию ТЭ-полупроводника в виде

$$F = F_0 + 2DNn - TS + F_k + F_e + E_g N n_e, \quad n_e = N_e/N, \quad (13)$$

где конфигурационная энтропия ионных дефектов получается из (9) при $N_a = 0$, а корреляционное слагаемое

$$F_k = -\frac{N_e^2}{\epsilon a} (n + n_e) \Theta \left[1 - \frac{2}{x} + \frac{2}{x^2} \ln(1+x) \right], \quad x = \sqrt{6\nu(n+n_e)}/\Theta \quad (14)$$

записано с учетом вклада в эффект экранирования как ионных дефектов, так и бoльцмановского газа электронно-дырочных возбуждений, который мы для простоты характеризуем тем же параметром a (см. выше). В (13) также включена свободная энергия [18]

$$F_e = -N n_e T \left\{ \ln \left[\left(\frac{mT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2} N n_e} \right] + 1 \right\} \quad (15)$$

идеального газа электронов и дырок с плотностями N_e и совпадающими (в простейшем варианте) эффективными массами m ; E_g — ширина запрещенной зоны ТЭ-полупроводника (для Ag₂S вблизи температуры супер-

ионного перехода $T_s = 450$ К $E_g = 0.9$ эВ [22]. При этом критерий применимости статистики Больцмана для электронно-дырочных возбуждений выполняется).

С учетом (14)—(15), варьируя (13) по n и n_e , приходим к уравнениям

$$\Delta + \theta \ln \frac{n^2}{(1-n)(g-n)} - \frac{x}{1+x} = 0, \quad (16)$$

$$\Delta_e + \theta \ln \frac{n_e^2 B^2}{\theta^3} - \frac{x}{1+x} = 0, \quad (17)$$

где

$$B = \sqrt{2} N [\pi \hbar^2 \epsilon a / (m e^2)]^{3/2}, \quad \Delta_e = E_g \epsilon a / e^2.$$

Из уравнений (16), (17) в пределе $n \ll 1$ (реально при суперионном переходе n меняется от $\sim 10^{-4}$ до $\sim 10^{-1}$ [7]) получаем

$$n_e = n \frac{\theta^{3/2}}{B \sqrt{g}} \exp\left(-\frac{\Delta_e - \Delta}{2\theta}\right). \quad (18)$$

Принимая во внимание приведенное выше замечание о малом влиянии электронных возбуждений на суперионный переход в типичном ТЭ-полупроводнике, можно опустить n_e в уравнении (16), которое в этом случае сведется к исследованному ранее [7].

Снова полагая $g = v = \Delta = 1$ [7, 13] и подставляя в (18) характерные значения параметров для Ag_2S $\Delta_e \simeq 1.2$, $B \simeq 5$ [23], при температуре суперионного перехода $\theta_s = 0.051$ [7] находим $n_e \simeq 3 \cdot 10^{-4} n$. Установленная малость величины n_e и позволяет пренебречь влиянием электронной составляющей на ионную и оправдывает использование результата (18) для определения скачка электронной плотности, пропорционального скачку ионной в точке суперионного фазового перехода. Именно, учитывая, что в Ag_2S плотность числа узлов решетки $N \simeq 2 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$, а $n_1 \sim 10^{-4}$, $n_2 \sim 10^{-1}$, получаем, что плотность свободных электронов меняется при этом от $\sim 10^{15}$ до $\sim 10^{18}$ см $^{-3}$. В работе [22] сообщаются об экспериментальных значениях, близких к указанным.

Предложенный в работе подход, основанный на явном учете кулоновского взаимодействия, позволяет объяснить экспериментальные данные по изменению температуры суперионного перехода в легированных ТЭ [8-10] и скачку электронной плотности [22] в ТЭ-полупроводниках. Существенной представляется возможность проведения в рамках развитой теории численных оценок в отличие от предлагавшихся ранее феноменологических моделей [2, 8, 11] с большим числом подгоночных параметров. Отметим также следующую из теории возможность предсказания знака изменения температуры суперионного перехода при добавлении в ТЭ легирующей примеси того или иного типа. Такая информация может оказаться полезной для направленного создания суперионных материалов с необходимыми свойствами.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Физика суперионных проводников / Под ред. М. Б. Саламова. Рига, 1982. 316 с.
- [2] Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. // УФН. 1982. Т. 136. № 4. С. 693—728.
- [3] Белослудов В. Р., Ефремова Р. И., Матизен Э. В. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 3. С. 1311—1318.
- [4] Лидоренко Н. С., Зильберварг В. Е., Нагаев Э. Л. // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. № 1. С. 180—188.
- [5] Rice M. J., Strässler S., Toombs G. A. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. N 11. P. 596—598.
- [6] March N. H., Tosi M. P. // J. Phys. Chem. Sol. 1981. V. 42. N 9. P. 809—814.
- [7] Бондарев В. Н., Костенко В. М. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 8. С. 2449—2455.

- [8] Shahi K., Weppner W., Rabenau A. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 93. N 1. P. 171—176.
- [9] Каргужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Резников В. А., Трофимов Д. А. // Опт. и спектр., 1987. Т. 63. № 6. С. 1196—1197.
- [10] Укше Е. А., Вершинин Н. Н., Малов Ю. И. // Зарубежная электроника. 1982. № 7. С. 53—66.
- [11] Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 1977—1983.
- [12] Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики—полупроводники. М., 1976. 408 с.
- [13] Бондарев В. Н., Жуков В. М., Белоус В. М. // УФЖ. 1989. Т. 34. № 7.
- [14] Физика электролитов. Процессы переноса в твердых электролитах и электродах / Под ред. Дж. Хладика. М., 1978. 560 с.
- [15] Мартынов Г. А. // УФН. 1967. Т. 91. № 3. С. 455—483.
- [16] Jäckle J. // Z. Physik B. 1978. V. 30. N 3. P. 255—263.
- [17] Zeyher R. // Z. Physik B. 1978. V. 31. N 2. P. 127—142.
- [18] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. I. М., 1976. 584 с.
- [19] Govindachariulu P. A., Bose D. N., Suri S. K. // J. Phys. Chem. Sol. 1978. V. 39. N 9. P. 961—966.
- [20] Shahi K., Wagner J. B. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 12. P. 6417—6422.
- [21] Funke K. // Progr. Sol. St. Chem. 1976. V. 11. N 4. P. 345—402.
- [22] Драбкин Н. А., Мойжес Б. Я. // ФТП. 1987. Т. 21. № 9. С. 1715—1718.
- [23] Таблицы физических величин / Под ред. И. К. Кикоина. М., 1976. 1008 с.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова
НИИФ
Одесса

Поступило в Редакцию
9 июня 1989 г.
В окончательной редакции
23 октября 1989 г.