

Бароэдс твердотельной ионпроводящей ячейки; элементарные процессы в нагружаемой открытой системе

© Ю.М. Гербштейн, Н.Е. Тимощенко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Gerbshtein@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2006 г.
В окончательной редакции 28 августа 2006 г.)

Показано, что бароэдс твердотельной Ag^+ -проводящей ячейки $\text{Ag}-\text{Ag}_4\text{RbI}_5-\text{Ag}$, на один из электродов которой действует давление нагрузки, складывается из электронной и ионной бароэлектрических контактных разностей потенциалов. Величина электронной/ионной бароэлектрической контактной разности потенциалов определяется работой нагрузки по изменению объема электрода при удалении одного электрона/иона. Обсуждаются элементарные процессы, отвечающие за изменение объема при удалении частицы.

PACS: 81.15.Pq, 81.16.Ta, 82.37.Gk

1. Введение

Устройства, основой которых являются твердые электролиты, подвержены деградации, связанной с электродавлением дендритов [1,2]. Естественно ожидать, что наряду с электродавлением, которое обусловлено разностью электрических потенциалов, существует обратный эффект — электродвижущая сила, которая обусловлена разностью давлений. Бреннен предсказывал существование электродвижущей силы подобной природы в связи с деградацией натрий-серных источников тока [3]. Мы обнаружили такую эдс в твердотельной Ag^+ -проводящей ячейке $\text{Ag}-\text{Ag}_4\text{RbI}_5-\text{Ag}$ и назвали ее бароэдс [4,5].

Представление о бароэдс позволило предсказать и обнаружить бароэлектрические явления, отвечающие за деградацию твердотельных Ag^+ -проводящих приборов. Это, в частности, бароэлектрический ток, величина которого определяется вязкостью суперионика, и бароэлектрический пробой, который происходит, когда давление дендритов превышает прочность суперионика [6–8].

Представление о бароэдс позволило предсказать и исследовать элементарные процессы, которые сопровождают поглощение атомов кислорода нагружаемым образцом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. (Под элементарным процессом подразумевается среднестатистическое изменение решетки при поглощении одного атома.) Так, исследованы элементарный акт упорядочения атомов кислорода, перезарядка двух ионов меди и ряд других элементарных процессов [9–11]. Посредством измерения бароэдс O^{2-} -проводящей ячейки обнаружена область высокой сжимаемости $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Показано, что она обусловлена бароупорядочением атомов кислорода [12].

Термодинамическое описание бароэдс, которому посвящена эта работа, предпринято с целью дальнейшего развития представлений о природе и механизме формирования бароэдс, а также о связи бароэдс со свойствами нагружаемого материала.

2. Бароэдс серебропроводящей ячейки

Бароэдс ячейки $\text{Ag}-\text{Ag}_4\text{RbI}_5-\text{Ag}$ возникает, если к одному из электродов приложить нагрузку [4,5]. Проявляется бароэдс в виде разности электрических потенциалов на разомкнутых электродах, либо в виде электрического тока при замкнутых электродах.

Термодинамическое описание эдс основывается на классической работе Гельмольца, в которой показано, что только свободная энергия термодинамической системы может превратиться в работу [13]. В гальваническом источнике тока свободная энергия Гиббса ΔG превращается в работу электрического тока $Q\mathcal{E}$

$$Q\mathcal{E} = -\Delta G. \quad (1)$$

Здесь \mathcal{E} — эдс, Q — заряд, переносимый током при изменении энергии Гиббса на величину ΔG .

Отсюда следует выражение для эдс (см., например, [14])

$$\mathcal{E} = -\Delta G/Q. \quad (2)$$

Если рассматривается бароэдс серебропроводящей ячейки, то ΔG — это приращение энергии Гиббса нагружаемого электрода. Электродвижущая сила определяется при условии, когда внешняя цепь разорвана, электрический ток и соответственно перенос материала электрода отсутствует. При этом каждый из электродов является замкнутой системой.

При постоянной температуре приращение энергии Гиббса, которое замкнутая система приобретает под действием нагрузки, отвечает выражению

$$\Delta G = V\Delta P. \quad (3)$$

Здесь ΔP — приращение давления, которое испытывает электрод вследствие приложения нагрузки; $V = \partial G/\partial P$ — параметр термодинамической системы, равный исходному объему электрода.

3. Бароэдс и деформация

Приращение энергии Гиббса, отвечающее выражению (3), не зависит от деформации. Поясним это для случая объемной деформации. Представим приращение энергии Гиббса в следующем виде:

$$\Delta G = \delta V \Delta P + (V - \delta V) \Delta P = V \Delta P. \quad (4)$$

Здесь δV — абсолютная объемная деформация, $(V - \delta V)$ — объем деформированного тела, V — исходный объем тела. Первое слагаемое правой части — это работа, которую нагрузка произвела при деформировании. Она равняется энергии упругой деформации, т.е. потенциальной энергии нагруженного тела. Второе слагаемое — это потенциальная энергия нагрузки. Она равняется работе, которую нагрузка произведет, если нагруженное тело станет открытой системой, вследствие чего материал тела будет перенесен за пределы области воздействия нагрузки.¹ Нетрудно видеть, что вклад энергии упругой деформации в приращение энергии Гиббса компенсируется уменьшением потенциальной энергии нагрузки.

Итак, энергия Гиббса, которая может быть преобразована в работу по переносу материала, не зависит от деформации. Соответственно эффекты нагрузки, которые контролируются такой энергией Гиббса, в том числе бароэдс, также не зависят от деформации. Если же возможность переноса исключена, то энергия Гиббса и соответствующие эффекты нагрузки, в том числе пьезоэффекты, зависят от деформации [15].

4. Бароэдс и приращение химических потенциалов нагружаемого электрода

Очевидно, бароэдс можно выразить не только через приращение энергии Гиббса, но и через приращение химического потенциала атомов нагруженного электрода

$$\mathcal{E} = -\Delta\mu/q. \quad (5)$$

Здесь $\Delta\mu = \Delta G/N$ — приращение химического потенциала, $q = Q/N$ — заряд иона серебра, N — число атомов серебра в нагружаемом электроде. Приращение химического потенциала имеет следующий вид:

$$\Delta\mu = v\Delta P. \quad (6)$$

Подстановка (6) в (5) дает для бароэдс выражение

$$\mathcal{E} = -v\Delta P/q. \quad (7)$$

Обратим внимание, что оно получено непосредственно из соотношения Гельмгольца (1).

¹ Нагруженный электрод серебропроводящей ячейки становится открытой системой при закороченных электродах; при этом материал нагруженного электрода будет перенесен на ненагруженный электрод. Энергия Гиббса понизится на $V\Delta P$.

Коэффициент v в выражениях (6) и (7) — это объем, приходящийся на один атом материала электрода

$$v = \partial V / \partial N. \quad (8)$$

Назовем коэффициент v „атомным объемом материала“. Если объем атома всегда положителен, то атомный объем материала может быть и положительным, и отрицательным. Подобно тому, как модуль упругости определяет влияние нагрузки на свойства замкнутой системы, атомный объем материала определяет влияние нагрузки на свойства открытой системы.

5. Бароэдс и элементарные процессы

Из выражения (8) следует, что атомный объем материала можно рассматривать не только как объем, приходящийся на один атом, но и как изменение объема, которое сопровождает удаление одного атома, т.е. как элементарное изменение объема. В соответствии с этим бароэдс можно связывать не только с приращением химического потенциала, но и с работой, которую производит нагрузка при удалении одной частицы.

Такая возможность оказывается полезной в случае, если материалом нагружаемого электрода является сложное вещество. Атомный объем сложного вещества не удастся описывать как объем, приходящийся на один атом. В то же время элементарное изменение объема сложного вещества можно оценивать, используя представление о радиусах атомов и ионов, а также измерять как $v = \Delta V / \Delta N$ [11].

Пусть удаление атомов приводит к некоторому макроскопическому процессу с изменением объема, например, к изменению параметра порядка. Тогда удаление одного атома приводит к соответствующему элементарному процессу, в нашем случае — к элементарному изменению параметра порядка. При этом величина бароэдс будет зависеть от элементарного изменения объема, которое обусловлено элементарным изменением параметра порядка.

6. Химические потенциалы нагружаемого электрода

В формировании бароэдс серебропроводящей системы принимают участие ионы серебра и электроны, которые возникают в результате диссоциации атомов серебряных электродов согласно квазихимической реакции



Соответствующее условие равновесия имеет вид

$$\mu = \mu_i + \mu_e. \quad (10)$$

Здесь μ , μ_i и μ_e — химические потенциалы атомов серебра, ионов серебра и электронов. В результате изменения давления ΔP химические потенциалы получают

приращения

$$\Delta\mu = v\Delta P, \quad \Delta\mu_i = v_i\Delta P, \quad \Delta\mu_e = v_e\Delta P. \quad (11)$$

Здесь v , v_i и v_e — атомный, ионный и электронный объемы материала. Согласно (10) и (11)

$$v\Delta P = v_i\Delta P + v_e\Delta P. \quad (12)$$

Отсюда следует, что атомный объем материала равняется сумме ионного и электронного объемов материала

$$v = v_i + v_e. \quad (13)$$

Напомним, что коэффициенты v , v_i и v_e характеризуют материал, а не отдельно взятый атом, ион или электрон.

7. Оценка атомных объемов материала

В случае простого вещества для оценки атомных и ионных объемов можно принять объем атома и объем иона. Так, в случае серебра $v \approx 12 \text{ \AA}^3$, $v_i \approx 6 \text{ \AA}^3$. Оценку электронного объема серебра нетрудно получить из выражения (13): $v_e = v - v_i \approx 6 \text{ \AA}^3$. Видно, что электронный объем серебра практически совпадает с ионным объемом.

Точное значение атомного объема простого вещества можно вычислить как объем, приходящийся на один атом

$$v = M/(DN_A). \quad (14)$$

Здесь M — молекулярная масса, D — плотность, N_A — число Авогадро. Согласно этому выражению в случае серебра $v = 17 \text{ \AA}^3$. Заметим, что атомный объем серебра на 30% превосходит объем атома серебра.

8. Электрохимический потенциал и бароэлектрохимический потенциал

Пусть тела, составляющие термодинамическую систему, обмениваются частицами одного сорта. Согласно [16], условие равновесия такой системы имеет вид

$$\mathcal{M}^{(1)} = \mathcal{M}^{(2)} = \mathcal{M}^{(3)} = \dots$$

Здесь $\mathcal{M}^{(j)}$ — химический потенциал мобильных частиц j -го тела. Химический потенциал — это производная энергии Гиббса по числу частиц. Поскольку энергия Гиббса зависит от числа частиц N , температуры T , давления P , электрического потенциала φ и других параметров тела, химический потенциал можно записать следующим образом:

$$\mathcal{M}(N, T, P, \varphi \dots) = \mu - sT + vP + q\varphi + \dots \quad (15)$$

Здесь $\mu = (\partial G/\partial N)_{T,P,\varphi}$, $-sT = (\partial G/\partial N)_{N,P,\varphi}$, $vP = (\partial G/\partial N)_{N,T,\varphi}$, $q\varphi = (\partial G/\partial N)_{N,T,P}$; s , v и q — энтропия, объем и заряд, отнесенные к одной частице.

Если две области тела обмениваются ионами одного типа и имеют разные электрические потенциалы, то химический потенциал каждой области имеет следующий вид:

$$\mathcal{M}(\varphi) = \mu + q\varphi.$$

Химический потенциал такого вида называют электрохимическим потенциалом. Соответственно условием равновесия является равенство электрохимических потенциалов

$$\mu_i^{(1)} + q\varphi^{(1)} = \mu_i^{(2)} + q\varphi^{(2)}. \quad (16)$$

(Верхний индекс обозначает область, к которой относится химический потенциал, нижний индекс обозначает тип мобильной частицы.) Из условия равновесия следует, что разность электрических потенциалов между областями, т. е. контактная разность потенциалов, отвечает выражению

$$\Delta\varphi^{(1,2)} = \varphi^{(1)} - \varphi^{(2)} = (\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)})/q.$$

Если названные области подвергаются воздействию нагрузки, то химический потенциал каждой из них принимает вид

$$\mathcal{M}(\varphi, P) = \mu + q\varphi + vP.$$

Химический потенциал такого вида будем называть бароэлектрохимическим потенциалом. В соответствии с этим условие равновесия системы запишем как равенство бароэлектрохимических потенциалов

$$\mu_i^{(1)} + q\varphi^{(1)} + v_i^{(1)}P^{(1)} = \mu_i^{(2)} + q\varphi^{(2)} + v_i^{(2)}P^{(2)}.$$

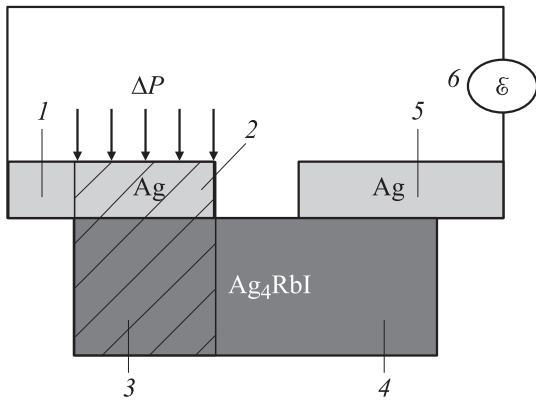
Если принять $P^{(1)} = 0$ и ввести обозначение $P^{(2)} - P^{(1)} = \Delta P$, то для контактной разности потенциалов получим следующее выражение:

$$\Delta\varphi^{(1,2)} = (\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)})/q + v_i^{(2)}\Delta P/q. \quad (17)$$

Первое слагаемое правой части (17) — это „обычная“ контактная разность потенциалов, обусловленная перераспределением ионов под действием силы химической природы ($\partial\mu_i/\partial r$); второе слагаемое — это бароэлектрическая контактная разность потенциалов, обусловленная перераспределением ионов под действием нагрузки.

9. Механизм формирования бароэдс

На рисунке схематически изображена твердотельная ионпроводящая система $\text{Ag}-\text{Ag}_4\text{RbI}_5-\text{Ag}$. К одному из электродов приложена нагрузка. Нагруженные и ненагруженные области электродов и электролита обозначены цифрами, нагруженные области выделены штриховкой. Нагруженные области испытывают давление $\Delta P = P^{(2)} - P^{(1)}$. На границе 1, 2 происходит обмен электронами. На границах 2, 3; 3, 4; 4, 5 происходит обмен ионами серебра (электронному обмену препятствует широкая запрещенная зона суперионика).



Серебропроводящая ячейка. 1 и 2 — ненагруженная и нагруженная области серебряного электрода, 3 и 4 — нагруженная и ненагруженная области твердого электролита, 5 — ненагруженный электрод, 6 — вольтметр.

Покажем, что бароэдс равняется сумме бароэлектрических контактных разностей потенциалов. Контактные разности потенциалов найдем из условий равновесия — равенства соответствующих бароэлектрохимических потенциалов

$$\left. \begin{aligned} \mu_e^{(1)} + e\varphi^{(1)} &= \mu_e^{(2)} + e\varphi^{(2)} + v_e^{(2)}P, \\ \mu_i^{(2)} + q\varphi^{(2)} + v_i^{(2)}P &= \mu_i^{(3)} + q\varphi^{(3)} + v_i^{(3)}P, \\ \mu_i^{(3)} + q\varphi^{(3)} + v_i^{(3)}P &= \mu_i^{(4)} + q\varphi^{(4)}, \\ \mu_i^{(4)} + q\varphi^{(4)} &= \mu_i^{(5)} + q\varphi^{(5)}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

(В выражениях для бароэлектрохимических потенциалов ненагруженных областей опущены равные нулю члены вида vP .) Из условий равновесия следует, что на границе 1, 2 существует электронная контактная разность потенциалов, которая отвечает выражению

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_e^{(1,2)}(\mu, P) &= \varphi^{(2)} - \varphi^{(1)} = \frac{\mu_e^{(1)} - \mu_e^{(2)}}{e} - \frac{v_e^{(2)}\Delta P}{e} \\ &= \frac{\mu_e^{(1)} - \mu_e^{(2)}}{q} - \frac{v_e^{(2)}\Delta P}{q}, \end{aligned}$$

на границах 2, 3; 3, 4 и 4, 5 существуют ионные контактные разности потенциалов, которые отвечают выражениям

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_i^{(2,3)}(\mu, P) &= \varphi^{(3)} - \varphi^{(2)} = \frac{\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(3)}}{q} + \frac{v_i^{(2)} - v_i^{(3)}}{q}\Delta P, \\ \Delta\varphi_i^{(3,4)}(\mu, P) &= \varphi^{(4)} - \varphi^{(3)} = \frac{\mu_i^{(3)} - \mu_i^{(4)}}{q} + \frac{v_i^{(3)}\Delta P}{q}, \\ \Delta\varphi_i^{(4,5)}(\mu) &= \varphi^{(5)} - \varphi^{(4)} = \frac{\mu_i^{(4)} - \mu_i^{(5)}}{q}. \end{aligned}$$

Обратим внимание, что контактные разности потенциалов $\Delta\varphi_e^{(1,2)}$, $\Delta\varphi_i^{(2,3)}$ и $\Delta\varphi_i^{(3,4)}$ содержат „обычную“ и бароэлектрическую составляющие.

² Подстановка $e = -q$ не приводит к изменению знака, поскольку меняются и знак, и направление перемещения заряда.

ЭДС ионпроводящей ячейки (разность потенциалов на разомкнутых электродах) равняется сумме контактных разностей потенциалов. В соответствии с этим бароэдс запишем следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \varphi^{(5)} - \varphi^{(1)} = \Delta\varphi_e^{(1,2)}(\mu, P) + \Delta\varphi_i^{(2,3)}(\mu, P) \\ &\quad + \Delta\varphi_i^{(3,4)}(\mu, P) + \Delta\varphi_i^{(4,5)}(\mu). \end{aligned}$$

После суммирования получим выражение

$$\mathcal{E} = \Delta\varphi_e^{(1,2)}(P) + \Delta\varphi_i^{(2,3)}(P) = -(v_e\Delta P + v_i\Delta P)/q. \quad (19)$$

Здесь $v_e \equiv v_e^{(2)}$ и $v_i \equiv v_i^{(2)}$. Слагаемые, которые не зависят от нагрузки, а также слагаемые, которые содержат величину $v_i^{(3)}$, характеризующую суперионик, сократились. Видно, что бароэдс определяется характеристиками материала электрода v_e и v_i и не зависит от свойств суперионика. Видно также, что бароэдс, действительно, равняется сумме бароэлектрических контактных разностей потенциалов $\Delta\varphi_e^{(1,2)}(P)$ и $\Delta\varphi_i^{(2,3)}(P)$.

10. Бароэлектрические контактные разности потенциалов

Электронная бароэлектрическая контактная разность потенциалов

$$\Delta\varphi_e^{(1,2)}(P) = -\Delta\mu_e/q = -v_e\Delta P/q \quad (20)$$

возникает на границе 1, 2. Ионная бароэлектрическая контактная разность потенциалов

$$\Delta\varphi_i^{(2,3)}(P) = -\Delta\mu_i/q = -v_i\Delta P/q \quad (21)$$

возникает на границе 2, 3.

Формируются бароэлектрические контактные разности потенциалов за счет работы, которую производит нагрузка при переносе электронов и ионов из нагружаемой области электрода. Электроны переносятся через границу 1, 2 в ненагруженную область электрода. Ионы переносятся через границу 2, 3 в суперионик.

При переносе одного электрона объем нагружаемого электрода уменьшается на величину, равную v_e , нагрузка при этом производит работу $v_e\Delta P$. При переносе одного иона объем нагружаемого электрода уменьшается на величину, равную v_i , нагрузка производит работу $v_i\Delta P$. Согласно выражению (20) величина электронной бароэлектрической контактной разности потенциалов определяется работой, которую нагрузка производит при переносе через соответствующую границу одного электрона. Согласно выражению (21) величина ионной бароэлектрической контактной разности потенциалов определяется работой, которую нагрузка производит при переносе через соответствующую границу одного иона.

11. Заключение

В результате термодинамического описания бароэдс показано, что бароэдс складывается из электронной и ионной бароэлектрических контактных разностей потенциалов, которые формируются в окрестности границ, разделяющих нагруженные и ненагруженные области системы. Показано, что электронная бароэлектрическая контактная разность потенциалов, ионная бароэлектрическая контактная разность потенциалов и бароэдс зависят от электронного, ионного и атомного объемов материала нагружаемого электрода.

Представление об атомном, электронном и ионном объемах материала позволяет описывать процессы, протекающие в нагруженной открытой системе. Способ измерения этих характеристик посредством измерения бароэдс расширяет возможности экспериментального исследования процессов, протекающих в нагруженной открытой системе. Атомный, электронный и ионный объемы материала определяют влияние нагрузки на свойства открытой системы подобно тому, как модули упругости определяют влияние нагрузки на свойства замкнутой системы.

Для бароэдс справедливо несколько равноправных выражений, подчеркивающих разные стороны явления. Согласно выражению

$$\mathcal{E} = \Delta\varphi_e^{(1,2)}(P) + \Delta\varphi_i^{(3,2)}(P) \quad (22)$$

бароэдс складывается из электронной и ионной бароэлектрических контактных разностей потенциалов. Записанное иначе это утверждение принимает вид

$$\mathcal{E} = -(v_e\Delta P + v_i\Delta P)/q, \quad (23)$$

согласно которому электронная и ионная составляющие бароэдс зависят соответственно от электронного и ионного объемов материала нагружаемого тела. Суммирование электронной и ионной составляющих бароэдс приводит к выражению

$$\mathcal{E} = -v\Delta P/q. \quad (24)$$

Оно совпадает с выражением (7), полученным непосредственно из соотношения Гельмгольца. Это подтверждает правильность нашего представления о механизме формирования бароэдс.

Коэффициенты v , v_e и v_i можно рассматривать не только как элементарный объем, приходящийся на частицу, но и как элементарное изменение объема при удалении частицы. Соответственно произведения $v\Delta P$, $v_e\Delta P$ и $v_i\Delta P$ можно рассматривать не только как приращения химического потенциала, но и как работу нагрузки при удалении частицы, иными словами, как работу, затраченную на некоторый элементарный процесс. Изменение состояния системы, например фазовый переход, приводит к изменению характера элементарных процессов и, следовательно, к изменению v , v_e и v_i . В соответствии с этим изменяется бароэдс. Посредством измерения бароэдс можно исследовать процессы, которые происходят в открытой системе под действием нагрузки.

Для бароэдс остается справедливым и более общее выражение

$$\mathcal{E} = -(\Delta\mu_e^{(1,2)} + \Delta\mu_i^{(2,3)})/q = -\Delta\mu/q, \quad (25)$$

согласно которому величина эдс определяется приращением химического потенциала независимо от природы воздействия. Это позволяет распространить результаты обсуждения бароэдс на общий случай. Так, воздействие на один из электродов твердотельной ионпроводящей ячейки магнитного поля ΔH должно, подобно воздействию нагрузки, приводить к изменению числа частиц и появлению магнитоэдс, отвечающей выражению $\mathcal{E} = \Delta\mu/q = \mu^*\Delta H/q$ (здесь μ^* — элементарное изменение намагниченности системы при удалении одной частицы). При изменении состояния системы, например при фазовом переходе, удалению одной частицы будет сопутствовать иной элементарный процесс. В соответствии с этим должна измениться характеристика материала μ^* , что в свою очередь приведет к изменению магнитоэдс. Таким образом, магнитоэдс должна быть связана со всеми процессами, которые происходят в открытой системе под действием внешнего магнитного поля.

Авторы благодарны М.С. Бреслеру и Е.Б. Шадрину за обсуждение результатов работы и полезные замечания.

Список литературы

- [1] R.D. Armstrong, T. Dickinson, J. Turner. *Electrochim. Acta* **19**, 187 (1974).
- [2] R.H. Richman, G.J. Tennenhouse. *J. Am. Ceram. Soc.* **58**, 63 (1975).
- [3] M.P.J. Brennan. *Electrochim. Acta* **25**, 629 (1980).
- [4] Ю.М. Гербштейн, Е.И. Никулин, Ф.А. Чудновский. *ФТТ* **25**, 1148 (1983).
- [5] Yu.M. Gershshtein, F.A. Chudnowskii. *Sol. Stat. Commun.* **51**, 817 (1984).
- [6] Ю.М. Гербштейн, В.П. Кузнецов, С.Е. Никитин. *ФТТ* **27**, 2996 (1985).
- [7] Ю.М. Гербштейн, С.Е. Никитин, Ф.А. Чудновский. *ФТТ* **28**, 1793 (1986).
- [8] Ю.М. Гербштейн, С.Е. Никитин. *ФТТ* **30**, 210 (1988).
- [9] Ю.М. Гербштейн, Н.Е. Тимощенко, А.Д. Мурадов, А.Ж. Рахимбеков. *ФТТ* **39**, 240 (1997).
- [10] Ю.М. Гербштейн, Н.Е. Тимощенко, А.Д. Мурадов, А.Ж. Рахимбеков. *ФТТ* **39**, 597 (1997).
- [11] Ю.М. Гербштейн, Н.Е. Тимощенко. *ФТТ* **41**, 572 (1999).
- [12] Ю.М. Гербштейн, Н.Е. Тимощенко. *Порядок, беспорядок и свойства оксидов. Сб. тр. Междунар. симп. Сочи* (2002). Т. 1. С. 82–85.
- [13] H. v. Helmholtz. *Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* (1882). 1. S. 825–836.
- [14] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. *Основы теоретической электрохимии. Высш. шк., М.* (1978). С. 107.
- [15] Дж. Барфут. *Введение в физику сегнето-электрических явлений. Мир, М.* (1970). С. 55.
- [16] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика. Наука, М.* (1964). С. 329.