

Изотоп-эффект в манганитах и гидрогенизированном палладии

© Э.Л. Нагаев

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук,
142092 Троицк, Московская обл., Россия

E-mail: tsir@elch.chem.msu.ru

(Поступила в Редакцию 14 апреля 1999 г.)

Построена теория изотопической зависимости содержания водорода в палладии и избыточного кислорода в манганитах. Для первой системы теоретические результаты, полученные без всяких подгоночных параметров, воспроизводят экспериментальные данные с точностью 2–3% в интервале температур от 170 до 1450 К. Для второй системы тоже получено точное выражение для величины эффекта, но из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных удастся только оценить его порядок величины.

Имеются две физические твердотельные системы, в которых изотоп-эффект проявляется очень сильно и может быть весьма важен в практических приложениях. Это гидрогенизированный палладий, используемый для разделения изотопов водорода, и манганиты, используемые в качестве материалов с колоссальным магнито-сопротивлением. Изотоп-эффект в Pd:H известен очень давно и основательно изучен (см., например, [1,2]). Он проявляется в различии концентраций водорода и дейтерия, поглощенных металлом при заданных давлении и температуре газа, в котором он находится. Однако, как ни странно, до сих пор не удалось получить выражения для отношения этих концентраций из первых принципов, не используя подгоночных параметров.

Изотопический эффект в манганитах был открыт совсем недавно и проявляется в существенном изменении их электрических и магнитных свойств при замене легкого кислорода ^{16}O на тяжелый ^{18}O [3]. Так, согласно [3], такая замена понижает точку Кюри T_C ферромагнитного соединения $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.2$ на 20 К, т.е. на 10%. Впоследствии появилось большое количество работ, в которых были обнаружены другие проявления гигантского изотоп-эффекта (ссылки на них приведены в [4]).

По аналогии с изотоп-эффектом в БКШ сверхпроводниках этот эффект был объяснен в [3] электрон-фононным взаимодействием. Но он как минимум на порядок больше, чем можно было бы ожидать из зависимости обменных интегралов от колебаний решетки. Чтобы электрон-фононное взаимодействие приводило к таким большим изотопическим эффектам, оно само должно быть аномально сильное. Между тем гигантский изотоп-эффект наблюдается только в определенных составах и отсутствует в других. Например, в том же соединении $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, что и в [3], но с $x > 0.4$ изотопический сдвиг T_C составляет только 2%, что соответствует электрон-фононному взаимодействию нормальной величины [5]. Это заставляет предположить, что на самом деле гигантский изотоп-эффект связан с какими-то химическими факторами. Тогда гипотеза [3] об аномально сильном электрон-фононном взаимодействии, не находящая подтверждения в других свойствах манганитов, оказывается излишней.

В [4] была высказана идея, что гигантский изотопический эффект в манганитах обусловлен избытком кислорода по сравнению со стехиометрическим составом. Манганиты имеют проводимость дырочного типа за счет легирования их двухвалентными ионами типа Са. Избыточный кислород тоже работает как акцептор, и при достаточно больших его количествах может заметно увеличивать концентрацию дырок в образцах, а следовательно, и их намагниченность, коль скоро их ферромагнитные свойства целиком обусловлены косвенным обменом через дырки. Вместе с тем избыточный кислород создает "химическое давление" в манганитах, меняющее их постоянную решетки. Судя по тому факту, что переход изолятор–металл в манганитах иногда возможен при очень малых внешних давлениях [6], к нему может приводить и "химическое давление".

Разумеется, возможны тривиальные причины, по которым концентрации избыточного кислорода для различных изотопов различны. Например, при приготовлении образцов путем обмена кислородом с окружающей газовой фазой они могут оказаться в неравновесных состояниях, и тогда различие в коэффициентах диффузии для разных изотопов приведет к различию в их концентрациях в образцах. Тем не менее при интерпретации изотоп-эффекта в манганитах будем исходить из того, что при приготовлении образцов было достигнуто состояние их термодинамического равновесия с окружающим газом, причем строго при одних и тех же температуре и давлении.

В этих условиях количество нестехиометрического кислорода оказывается изотопически зависимым, причем количество более легкого изотопа больше, чем тяжелого. Соответственно ситуация в них сходна с ситуацией в Pd:H, и сам факт существования изотоп-эффекта в Pd:H является лучшим свидетельством, что тот же эффект должен существовать в манганитах. Очень важно, что одновременно с теоретической работой [4] была опубликована экспериментальная работа [7], в которой было установлено, что гигантский изотоп-эффект в манганитах действительно связан с избыточным кислородом. Соответственно он проявляется не при всех составах манганитов, а только при тех, где такой избыток возможен.

Проводимый далее расчет относится в равной мере и к Pd:H, и к манганитам. Он отличается от проведенного в [4] последовательным учетом колебаний решетки, который при высоких температурах качественно изменяет результаты [4], справедливые для умеренных температур. Первая из этих систем более простая и гораздо лучше исследована. Для нее удастся провести расчет, справедливый при всех температурах, начиная с ультраквантового предела и кончая классическим. Не используя никаких подгоночных параметров, удалось получить результаты, отличающиеся от экспериментальных всего лишь на 2–3% в широком интервале температур от 170 до 1450 К. Для еще более высоких температур предсказан кроссовер в заполнении решетки против и действием.

Для второй системы удалось получить общее выражение равновесного изотоп-эффекта, но оценить его удалось только при температурах, сравнимых с дебаевской или ниже ее. Хотя, на первый взгляд рассмотрение для этих температур неактуально, так как изотопическое замещение производится при гораздо более высоких температурах, проведенный далее анализ показывает, что на самом деле это не так: при охлаждении изотопически замещенных образцов кислородная нестехиометрия устанавливается при умеренных температурах, определяемых коэффициентом диффузии кислорода. Таким образом, нестехиометрия здесь, строго говоря, неравновесна, но равновесный подход дает ее разумную оценку. К сожалению, совершенно недостаточная информация о коэффициентах диффузии и колебательных спектрах манганитов позволяет оценить эффект только по порядку величины.

1. Гидрогенизированный палладий

Чтобы найти концентрацию водорода в Pd, следует приравнять химические потенциалы водорода в кристалле Pd и в окружающем газе водорода. Будет исследован только случай достаточно низких давлений газа, когда заполнение междоузлий атомами H(D) невелико. Химические потенциалы для газовой и кристаллической фаз находятся из соответствующих выражений для свободных энергий.

При определении свободной энергии водорода в кристалле будут учтены следующие члены: 1) сродство кристалла A к водороду; 2) член F_c^{conf} , связанный с конфигурационной энтропией n атомов водорода, распределенных среди наиболее энергетически выгодных N междоузлий (октаэдрических); 3) фононная свободная энергия F_c^{ph} . Взаимодействие между атомами водорода, прямое или через решетку, не учитывается.

Если структура первых двух членов очевидна, то третий член требует специального обсуждения. В общем

случае он дается выражением

$$F_c^{\text{ph}} = \int_0^{\infty} d\omega \{ T \ln[1 - \exp(-\omega/T)] + \omega/2 \} G(\omega, N, n) \quad (\hbar = 1), \quad (1)$$

где $G(\omega, N, n)$ — фононная плотность уровней в кристалле, состоящем из N элементарных ячеек с n атомами водорода в нем.

Поскольку масса атома водорода мала по сравнению с массой атома палладия, согласно теории И.М. Лифшица [8], поглощение водорода палладием должно вести к появлению дискретных фононных уровней выше непрерывного фононного спектра. Этот уровень соответствует осцилляциям атома H(D) относительно соседних атомов Pd. При малых n плотность уровней может быть представлена в виде

$$G(\omega, N, n) = G(\omega, N) + ng(\omega), \quad (2)$$

$$g(\omega) = g^l(\omega) + g^c(\omega).$$

Явное выражение для плотности уровней кристалла без водорода $G(\omega, N)$ далее не понадобится, и существен только член, пропорциональный n . Он должен включать в себя вклады $g^l(\omega)$ и $g^c(\omega)$ соответственно от локализованных фононов, появившихся из-за поглощения водорода, и вызванного им возмущения непрерывного спектра кристалла. Что касается локализованных фононов, то каждый атом водорода создает три вырожденных колебания, как это следует из кубической симметрии кристалла.

Относительно же возмущения непрерывного спектра, далее будут представлены физические соображения, по которым их можно не принимать во внимание. В первых, имеются указания на то, что в паре упругих модулей χ и $\chi^{\text{H(D)}}$, описывающих взаимодействие в парах атомов Pd–Pd и Pd–H(D) соответственно, первый существенно превышает второй. Действительно, температура Дебая кристалла, пропорциональная $(\chi/M^{\text{Pd}})^{1/2}$, и частота локальных фононов ω_0 , пропорциональная $(\chi^{\text{H}/M^{\text{H}}})^{1/2}$, сравнимы друг с другом (первая составляет 0.0237 eV, а вторая 0.0685 eV [1,2]). Между тем масса M^{Pd} атома Pd превышает массу M^{H} атома H на два порядка величины.

Следует также иметь в виду, что каждый атом Pd имеет в качестве ближайших соседей 12 атомов Pd (решетка кристалла кубическая гранцентрированная). Между тем каждый атом H(D) в октаэдрической позиции имеет только 6 соседних атомов Pd. Это уменьшает полное воздействие атомов H(D) на движение атомов Pd. Наконец, вклад $g^c(\omega)$ в свободную энергию дополнительно понижается из-за того, что эта величина, будучи проинтегрирована по всем частотам, обращается в нуль, так как она не изменяет полного числа степеней свободы системы (вклад атомов водорода в это число дается проинтегрированной величиной $g^l(\omega)$). Следовательно,

функция $g^c(\omega)$ является знакопеременной, что дополнительно уменьшает ее вклад в F_c^{ph} . Этим подтверждается указанная выше возможность пренебречь ее вкладом в свободную энергию.

Таким образом, можно написать

$$g(\omega) = 3\delta(\omega - \omega_0). \quad (3)$$

Согласно (1)–(3), зависящая от водорода часть свободной энергии кристалла дается выражением

$$F_c = -An + TN[u \ln u + (1-u) \ln(1-u)] + 3n\omega_0/2 + 3n \ln[1 - \exp(-\omega_0/T)], \quad (4)$$

где $u = n/N$, $A = A^{\text{chem}} - 3\omega_0/2$, A^{chem} — "химическая" часть сродства кристалла к водороду.

С другой стороны, с учетом того, что частота ω_M колебаний молекул H_2 (D_2) велика по сравнению с характерными температурами, свободная энергия этих молекул в газе, окружающем кристалл, дается выражением [9]

$$F_g = -n'D + Tn' \left(\ln \frac{n'}{n_g} - \ln \frac{\gamma}{p} - 1 \right), \\ \gamma = T^{5/2} \left(\frac{M}{2\pi} \right)^{3/2} Z_r, \quad n' = \frac{n_c - n}{2}, \quad (5)$$

где $n_g \gg n$ — полное число атомов водорода в системе, n' — число молекул H_2 или D_2 , $D = D^{\text{chem}} - \omega_M/2$ — энергия диссоциации молекулы, $p = Tn'/V$ — давление газа. Вращательная статистическая сумма Z_r дается выражением, написанным в квантовой форме из-за малости масс M атомов H и D

$$Z_r = g_1 Z_1 + g_2 Z_2, \\ Z_1 = \sum_{k=1,3,\dots} (2k+1) \exp\left(-\frac{k(k+1)}{2IT}\right), \\ Z_2 = \sum_{k=0,2,\dots} (2k+1) \exp\left(-\frac{k(k+1)}{2IT}\right), \quad (6)$$

где $I = Ml^2/2$ — момент инерции молекулы, l — межатомное расстояние, k — вращательное квантовое число. Коэффициенты g_1 или g_2 равны $3/4$ или $1/4$ для H_2 и $1/3$ или $2/3$ для D_2 . Величина $1/2I$ равна 0.0074 eV для H_2 и 0.0037 eV для D_2 . Классический предел для статистической суммы $Z_r = IT$ обеспечивает высокую точность вычислений, начиная с 100 К.

Приравнивая друг другу химические потенциалы водорода в газе и кристалле, получаем следующее выражение для чисел заполнения междуузлий:

$$u = \frac{\sqrt{p}}{[1 - \exp(-\omega_0/T)]^3 \sqrt{\gamma}} \exp\left(\frac{A - D/2}{T}\right). \quad (7)$$

С учетом того, что l и "химические" вклады A^{chem} и D^{chem} в A и D не зависят от массы атома водорода, из (7)

получается следующее выражение для отношения концентраций протия и дейтерия при малых их давлениях (вращение молекул рассматривается как классическое):

$$r = \frac{n^{\text{H}}}{n^{\text{D}}} = \left(\frac{M^{\text{D}}}{M^{\text{H}}} \right)^{5/4} \exp\left(\frac{\omega_M^{\text{H}}/2 - \omega_M^{\text{D}}/2 + 3\omega_0^{\text{D}} - 3\omega_0^{\text{H}}}{2T}\right) \\ \times \left(\frac{1 - \exp(-\omega_0^{\text{D}}/T)}{1 - \exp(-\omega_0^{\text{H}}/T)} \right)^3. \quad (8)$$

Частоты молекулярных колебаний ω_M имеются во многих таблицах, они равны 0.546 eV для H_2 и 0.386 eV для D_2 . Частота локальных фононов в кристалле ω_0 при малых заполнениях равна 0.0685 eV для H и 0.0465 eV для D [1,2].

Из полученных выше результатов следует, что чем ниже температура, тем больше изотоп-эффект. В пределах применимости (8) при 115 К величина r достигает 4.69 . В квантовой области эффект гораздо больше: с учетом (6) получается, что при температурах жидкого кислорода и гелия 20 и 4.2 К величина r составляет соответственно 162 и 4.5×10^8 . Естественно, возникает проблема, происходит ли при таких температурах диффузия водорода, необходимая для установления термодинамического равновесия. Такая диффузия могла бы иметь место за счет чисто квантового туннелирования атомов между элементарными ячейками. Кроме того, можно было бы повысить диффузию атомов освещением или облучением кристалла, например электронами.

Но и при комнатных температурах изотоп-эффект остается большим: параметр r составляет 2.26 . При этом уже при 600 К он близок к 1.46 , а около 1500 К он становится меньше 1 , т. е. концентрация дейтерия оказывается выше концентрации протия. В точке плавления палладия 1827 К $r = 0.944$.

Если формально устремить в (8) температуру к бесконечности, r должен стремиться к 0.75 , что достаточно близко к значению $r_\infty = (M^{\text{H}}/M^{\text{D}})^{1/2} = 0.84$, получаемому формально из (8) в предположении, что частоты локализованных фононов пропорциональны $M^{1/2}$.

Можно было бы ожидать, что в такой системе изотоп-эффект должен был бы вообще исчезать в классическом пределе. Но на самом деле классический предел подразумевает, что температура намного превышает не только частоты колебаний кристалла, но и частоты колебаний молекул. Если формально учесть возбуждение осциллирующих молекул, нетрудно убедиться, что изотоп-эффект действительно исчезает в этом пределе. Но одновременно видно, что классический предел в реальной системе просто недостижим.

Относительно сравнения полученных результатов с экспериментом следует указать, что для наиболее широкого интервала температур от 170 до 1450 К экспериментальные данные получены в [10]. Их сравнение с (8) показывает, что во всем этом интервале разница между ними не превышает 2 – 3% . Формула (8) хорошо согласуется и с экспериментальными данными других

авторов [1,2]. Особенно существенно, что такое хорошее согласие получено, несмотря на то что в (8) полностью отсутствуют подгоночные параметры и входят только частоты, определяемые из независимых измерений. Между тем многие авторы пытались описать аналитически температурную зависимость изотоп-эффекта, вводя в свои формулы несколько подгоночных параметров (см. [1,2]). В частности, в [14] пришлось ввести 9 подгоночных параметров, чтобы описать экспериментальную температурную зависимость изотоп-эффекта в широком интервале температур. Необходимость такого большого числа подгоночных параметров есть следствие того факта, что истинная температурная зависимость изотоп-эффекта описывается весьма сложной функцией температуры (8).

2. Манганиты

Манганиты представляют собой гораздо более сложные системы, чем палладий, а экспериментальные данные по влиянию кислородной нестехиометрии на их колебательные спектры пока отсутствуют. Поэтому здесь нельзя рассчитывать на такой простой анализ, как в предыдущем разделе.

Целесообразно начать рассмотрение проблемы с экспериментальной методики изотопного замещения в манганитах. Оно проводится около 1250 К примерно в течение 48 h, когда устанавливается соответствующая нестехиометрия по кислороду. После этого изотопзамещенные образцы медленно охлаждаются в атмосфере соответствующего изотопа со скоростью 30 К/h, так что комнатная температура достигается более чем за 30 h [3]. Концентрация избыточного кислорода n при охлаждении должна тоже изменяться, следуя за температурой окружающей среды. Однако возможность точно ей соответствовать определяется скоростью диффузии кислорода при этой температуре. Поэтому реально n соответствует равновесию при некоторой температуре, промежуточной между 1250 и 300 К.

При более точном подходе следовало бы учитывать неоднородность распределения избыточного кислорода по образцу. Заметим, и это важно, что процесс установления равновесной концентрации кислорода в изотопзамещенном образце путем диффузии может быть существенно более быстрым, чем процесс замещения легкого изотопа тяжелым, так как последний включает и диффузию, и реакцию замещения. Кроме того, диффузия может существенно зависеть от содержания Са или другой акцепторной примеси в манганитах, так что для одних их составов она может быть более быстрой, чем для других. Этим в принципе можно объяснить различие результатов [3] и [5], о которых говорилось во введении.

Хотя в отсутствие точных данных о диффузии кислорода в манганитах определить точно температуру замораживания избыточного кислорода нельзя, можно

привести некоторые оценки. Хорошо известно, что диффузия кислорода в некоторых перовскитах (например, в La_2CuO_4) возможна даже при 230–250 К [11], и при комнатной температуре коэффициент диффузии D в них достигает 10^{-9} cm^2/s . Энергия активации диффузии Q обычно составляет несколько десятых eV и может даже превышать 1 eV. Чем она больше, тем сильнее растет D с температурой. Если принять для Q возможно заниженное значение 0.5 eV, то при размере образца L , равном 0.1 см, характерное время диффузии (L^2/D) равно 1 h при 450 К. Поскольку при более высоких температурах коэффициент диффузии еще выше, можно рассчитывать, что при охлаждении образца окончательная нестехиометрия будет соответствовать 400–600 К.

Вообще говоря, она сравнима с типичной дебаевской температурой кристаллов, чего достаточно для существования изотоп-эффекта (впрочем, последняя в некоторых оксидах еще выше; например, в MgO она составляет 800 К, а в Al_2O_3 превышает 1000 К, и нельзя исключить, что и в манганитах она тоже велика). Во всяком случае она далека от классического предела, при котором изотоп-эффект должен отсутствовать.

В манганите LaMnO_3 роль вакансий могут играть как атомы La, так и атомы Mn. Чтобы упростить рассмотрение, будем учитывать только один тип этих атомов (например, Mn), и соответственно речь будет идти о кристалле MnO . Вместо исходного кристалла, содержащего N элементарных ячеек и n лишних атомов кислорода в них, будем рассматривать расширенный кристалл, содержащий $(N + n)$ элементарных ячеек с тем же числом n вакансий Mn. Будем также считать, что он находится в термодинамическом равновесии с окружающим газом, хотя это есть идеализация реальной экспериментальной ситуации [3]. В принципе возможны и эксперименты с термодинамически равновесным изотопным замещением при умеренных температурах, если диффузия при них заметна.

В пренебрежении числом атомов Mn в междоузлиях свободная энергия расширенного кристалла дается выражением

$$F_c^e = F_c^0(N + n) + nW^{\text{chem}} + T(N + n) \times [\nu_{\text{cv}} \ln \nu_{\text{cv}} + (1 - \nu_{\text{cv}}) \ln(1 - \nu_{\text{cv}})] - nf(T), \quad (9)$$

где W^{chem} — изотопно-независимая составляющая работы выхода катиона из кристалла, $\nu_{\text{cv}} = n/(N + n)$ — относительная плотность избытка кислорода в расширенном кристалле; $F_c^0(N) = NH_c^{\text{chem}} + Nf_0(T)$ — свободная энергия идеального кристалла, содержащего N пар катионов и анионов, H_c^{chem} — изотопно-независимая составляющая энергии пары. Свободные энергии фононов могут быть представлены в виде

$$f_0(T) = \int_0^\infty d\omega \{ T \ln[1 - \exp(-\omega/T)] + \omega/2 \} g_0(\omega) \equiv 6T \ln\{1 - \exp[-\nu_0(T)/T]\} + 3\Omega_0; \quad (10)$$

$$f(T) = \int_0^{\infty} d\omega \{T \ln[1 - \exp(-\omega/T)] + \omega/2\} g(\omega) \\ \equiv 3T \ln\{1 - \exp[-\nu_0(T)/T]\} + 3\Omega/2. \quad (11)$$

Здесь $g_0(\omega) = G(\omega, N)/N$ — плотность фононных уровней в идеальном кристалле, $g(\omega)$ — изменение в плотности фононных состояний, вызванное появлением вакансии катиона. При написании (10), (11) учтен тот факт, что проинтегрированные функции $g_0(\omega)$ и $g(\omega)$ дают число степеней свободы идеального кристалла и его изменение из-за наличия вакансий

$$\int_0^{\infty} d\omega g_0(\omega) = 6, \quad \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) = 3$$

(здесь учитывается, что в элементарную ячейку входят два атома). В отличие от средних частот нулевых колебаний Ω, Ω_0 средние частоты ν, ν_0 зависят от температуры.

Минимизируя полную свободную энергию системы $F_g + F_c^e$, определяемую выражением (5) и (9), по числу лишних атомов кислорода, равному числу катионных вакансий в расширенном кристалле, получаем

$$\nu_{cv} = \frac{\sqrt{p}}{\sqrt{\zeta}} \exp\left(-\frac{H_c^{\text{chem}} + W^{\text{chem}} + D^{\text{chem}}/2 + f_0 - f - \omega_M/4}{T}\right), \\ \zeta = (2S + 1)IT^{7/2} \left(\frac{M}{2\pi}\right)^{3/2}, \quad (12)$$

где S — спин атома водорода. Таким образом, отношение концентраций легких (l) и тяжелых (h) атомов дается выражением

$$r = \frac{\nu_{cv}^l}{\nu_{cv}^h} = \left(\frac{M^h}{M^l}\right)^{5/4} F(T)G(T),$$

$$F(T) = \exp\left(\frac{(\omega_M^l - \omega_M^h)/4 + 3(\Omega^l - \Omega^h)/2 - 3(\Omega_0^l - \Omega_0^h)}{T}\right),$$

$$G(T) = \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{\nu^l}{T}\right)\right]^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{\nu_0^h}{T}\right)\right]^6}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\nu^h}{T}\right)\right]^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{\nu_0^l}{T}\right)\right]^6}. \quad (13)$$

При написании (13) использовано классическое выражение для вращательной статистической суммы. Выражение (13) отличается от (8) тем, что является функционалом от плотности фононных уровней не только кристалла с катионными вакансиями, но и идеального кристалла.

Следует подчеркнуть, что выражение (13) является столь же точным, как и (8). Однако имеющиеся сейчас экспериментальные данные не позволяют вычислить функции $F(T)$ и $G(T)$ в (13). Имея в виду значения частот колебаний молекул $^{16}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}_2$, равные соответственно 0.2 и 0.19 eV, можно ожидать, что первая из них в области дебаевских температур и выше очень близка к 1.

Безусловно, то же самое верно и для $G(T)$ при температурах около или ниже дебаевской. Поэтому для оценки r при температурах в области дебаевской температуры можно использовать величину $(M^h/M^l)^{5/4} = 1.16$. Во всяком случае можно утверждать, что в области актуальных температур равновесная концентрация легких изотопов может быть на 10–15% выше концентрации тяжелых. Этого достаточно для объяснения гигантского изотопического сдвига точки Кюри [3] и других изотопических эффектов.

Автор выражает глубокую признательность Г.А. Цирлиной, указавшей ему, что его теория изотоп-эффекта применима к Pd:H, и ознакомившую его с химическими аспектами проблемы и экспериментальными данными по Pd:H.

Настоящее исследование частично поддержано грантом № 98-02-16148 РФФИ.

Список литературы

- [1] E. Wicke, H. Brodowsky. In: Hydrogen in Metals II/Ed. by G. Alefeld, J. Voelkl. Springer, Berlin (1978).
- [2] W. Oates, R. Laesser, T. Kuji, T. Flanagan. J. Phys. Chem. Sol. **47**, 429 (1986).
- [3] G. Zhao, K. Konder, H. Keller, K. Mueller. Nature **381**, 676 (1996).
- [4] E.L. Nagaev. Phys. Rev. **B58**, 12 242 (1998).
- [5] I. Isaak, J. Franck. Phys. Rev. **B57**, R5602 (1998).
- [6] J.-S. Zhou, J. Goodenough. Phys. Rev. Lett. **80**, 2665 (1998).
- [7] J. Franck, I. Isaak, W. Chen, J. Chrzanowski, J. Irvin. Phys. Rev. **B58**, 5189 (1998).
- [8] I.M. Lifshitz. Nuovo Cim. Suppl. **3**, 716 (1956).
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. Наука, М. (1976).
- [10] R. Laesser, G. Powell. Phys. Rev. **B34**, 578 (1986).
- [11] R. Kremer, V. Hizhnyakov, E. Sigmund. Zs. Phys. **B91**, 169 (1993).