

УДК 536.21 : 537.311.3 : 539.26

© 1992

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА YbN_x ($2 \leq x \leq 2.7$)

*И. А. Смирнов, Л. С. Парфеньева, Т. Б. Жукова, Х. М. Холмедов,
В. С. Оскотский, И. Н. Куликова, В. А. Шабуров, Л. Г. Карпухина,
Г. Друлис, М. Друлис, В. Ивасечко*

Приводятся экспериментальные данные по исследованию теплопроводности, электропроводности на постоянном и переменном токах, термоэдс поликристаллов YbN_x ($2 \leq x \leq 2.7$), а также смещений рентгеновских K -линий Yb в них. Определено, что переход от орторомбической фазы (при $x=2$) к кубической (при $x > 2.25$) сопровождается изменением валентности Yb от 2 до 2.6. Показано, что в явлениях переноса при $x > 2.25$ существенную роль играет валентная флуктуация ионов Yb . Делаются выводы о том, что в YbN_x ($2 < x \leq 2.7$) имеет место негомогенная переменная валентность (перескоки между ионами $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$) и исследованные соединения не относятся к системам с тяжелыми фермионами.

Гидриды иттербия YbN_x ($2 \leq x \leq 3$) обладают весьма необычными свойствами. В [1] на основании анализа данных для постоянной кристаллической решетки YbN_x ($2 \leq x \leq 2.7$) и в [2] из измерений рентгеновских фотоэмиссионных спектров YbN_x ($x=1.8, 2.0, 2.6$) делается заключение, что в YbN_x в области составов $2 \leq x \leq 2.7$ ионы Yb имеют валентность $2+$ и $3+$, и постулируется, что при этом наблюдается гомогенная переменная валентность Yb , аналогичная имеющей место для ионов Tm и Sm соответственно в TmSe и металлической фазе SmS .

В [3] была измерена температурная зависимость теплоемкости YbN_x ($x=2.25, 2.37, 2.41$) и обнаружена большая величина коэффициента γ при линейном члене теплоемкости в области низких температур (для образца с $x=2.41$ при $T=0\text{ K}$ $\gamma \sim 860$ мДж/моль \cdot K^2). На основании этого результата делается заключение, что в YbN_x по крайней мере составы, близкие к $x=2.41$, относятся к системам с тяжелыми фермионами.

Целью данной работы было исследование природы переменной валентности ионов Yb в YbN_x ($2 \leq x \leq 2.7$) и подтверждение или опровержение гипотезы о принадлежности YbN_x ($2 < x \leq 2.7$) к системам с тяжелыми фермионами.

1. Методики экспериментов

Поликристаллические образцы YbN_x с $x=1.91, 2.015, 2.12, 2.22, 2.33, 2.32, 2.41, 2.57, 2.62, 2.7$ готовились по методикам [1, 4, 5] путем прямого синтеза газообразного водорода с металлом Yb (составы до $x < 2.25$ при давлении водорода ~ 1 атм, составы с $x > 2.25$ при давлении водорода ~ 20 атм). Методы анализа состава образцов подробно описаны в [3].

Обычно с помощью методики [1, 4, 5] удается получить предельные составы с $x \sim 2.8$. При больших давлениях водорода в тонких образцах могут быть получены составы, близкие к тригидридам ($x \sim 2.96$) [6, 7].

На рис. 1, а приведены значения параметров решетки при 300 К исследованных нами образцов, а также данные [1, 3, 8-10]. Составы с $x \leq 2$ имели орто-

ромбическую структуру (со средними параметрами $\bar{a}=5.8930 \text{ \AA}$, $\bar{b}=3.579 \text{ \AA}$, $\bar{c}=6.789 \text{ \AA}$) и $2.12 \leq x \leq 2.7$ — гранецентрированную кубическую структуру типа BiF_3 (со средним параметром $\bar{a}=5.194 \text{ \AA}$). По данным рентгеноструктурного анализа, все образцы, за исключением $\text{YbH}_{2.12}$, который содержал смесь орторомбической и кубической фаз, были монофазны.

В окрестности $x \sim 2.4$ обнаружено аномальное поведение параметра решетки. Здесь (рис. 1, б) наблюдается небольшое, но выходящее за экспериментальные ошибки уменьшение параметра решетки ($\Delta a/a \sim 0.2 \%$). Причина этой аномалии нам пока не ясна.

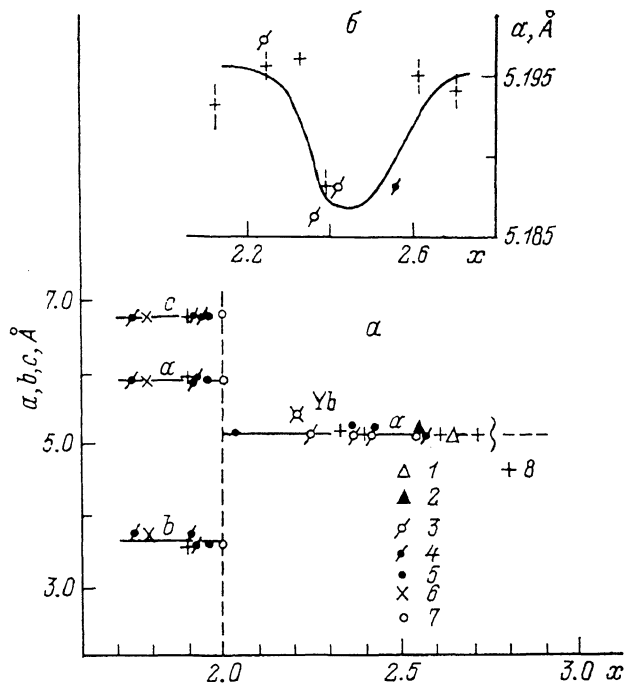


Рис. 1. Зависимость параметра решетки от x при 300 К в системе YbH_x .

1, 2 — наст. раб.; 3 — [10]; 4 — [11]; 5 — [6]; 6 — [9]; 7 — [1]. Для металлического иттербия [11].

Надо отметить также, что параметр решетки в области $2 \leq x \leq 2.7$ слабо меняется с температурой. Так, согласно нашим данным, для состава с $x=2.62$ $a_{77 \text{ K}}=5.183 \text{ \AA}$, $a_{300 \text{ K}}=5.192 \text{ \AA}$.

Были проведены измерения теплопроводности κ в интервале 2—100 К (и частично до 400 К), электропроводности σ на постоянном токе при 80—400 К (и частично от 6 К) и переменном токе до частот $5 \cdot 10^5$ Гц (300, 77 К), термоэдс α в интервале 200—400 К, смещений рентгеновских K -линий Yb при 77, 300 К, а также при гидростатическом давлении до ~ 12 кбар.

Для измерения κ , σ , α и постоянной решетки использовались стандартные методики. Заселенность $4f$ -оболочки (валентность) Yb определялась методом смещений рентгеновских K -линий [12]. В эксперименте измерялась разность энергий (смещение) K_{α_1} -линии Yb (ΔE) исследуемого образца относительно реперного образца YbS , в котором Yb находится в двухвалентном состоянии. Разность числа $4f$ -электронов на ион Yb в исследуемом гидриде и репере определялась как $\Delta n_{4f} = \Delta E / \Delta E$ ($\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{2+}$), где ΔE ($\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{2+}$) — калибровочное смещение, соответствующее сдвигу K_{α_1} -линии Yb при изменении числа $4f$ -электронов на единицу. Экспериментальная величина ΔE ($\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{2+}$)

бралась для пары ионных соединений $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{—YbS}$ ($\Delta E_{\text{ион}} = -568 \pm 7$ мэВ). Валентность Yb в Yb_2O_3 равна 3+. Валентность Yb в исследуемом соединении определялась выражением

$$\bar{V} = \bar{V}_{\text{репер}} + \Delta n_{4f} = 2 + \Delta n_{4f}.$$

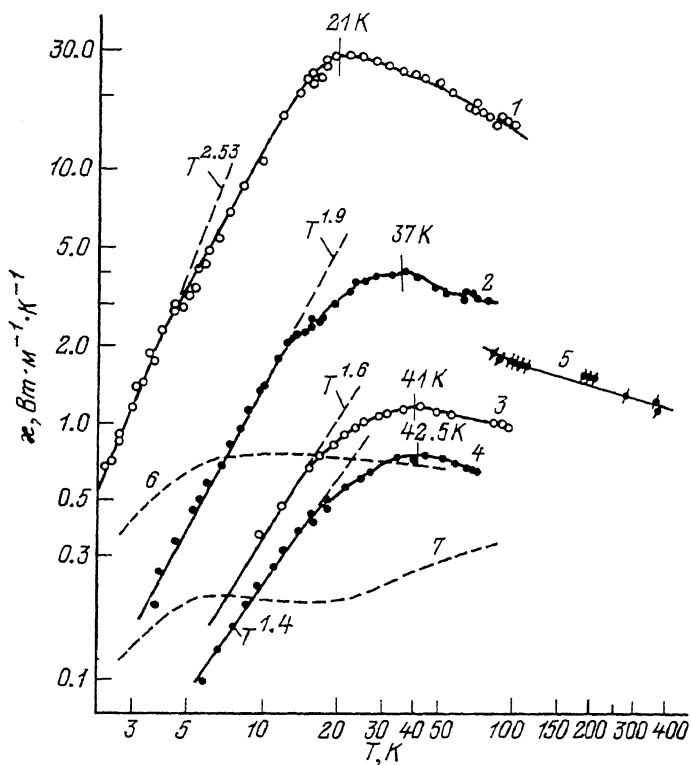


Рис. 2. $\kappa(T)$ YbH_x при $x=2.015$ (1), 2.62 (2), 2.57 (3), 2.41 (4).

Для сравнения приведены наши данные: 5 — Sm_3S_4 , 6 — $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$, 7 — $\text{LaP}_3\text{O}_{12}$.

2. Дефекты в решетке и теплопроводность YbH_x ($2 \leq x \leq 2.7$)

При образовании YbH_x ($2 < x \leq 2.7$) в процессе синтеза с водородом иттербий (гранцентрированная решетка, $a \approx 5.48$ Å) переходит в YbH_x (гранцентрированная решетка, $a \approx 5.2$ Å). При этом иттербий образует плотную упаковку (ГЦК-решетка), а в октаэдрических и тетраэдрических пустотах располагается водород. YbH_3 — полностью упакованная структура. При уменьшении x от 3 до 2 в решетке растет число вакансий из-под мест водорода. Так, например, в YbH_3 доля вакантных мест составляет 0 %, в $\text{YbH}_{2.6} \sim 13$ %, а в $\text{YbH}_{2.2} \sim 26$ %.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные для $\kappa(T)$ YbH_x ($x=2.015, 2.41, 2.57, 2.62$). Измеренная на эксперименте κ является теплопроводностью кристаллической решетки κ_p , поскольку у всех образцов из-за малой величины σ электронная составляющая теплопроводности пренебрежимо мала. Из рис. 2 видно, что сильно дефектные составы (особенно с $x=2.41$ и 2.57) имеют небольшую по абсолютной величине теплопроводность, приближающуюся к κ_p , ха-

раκτηрной для стекол и сильно дефектных кристаллов (на рис. 2 для сравнения представлены наши данные для стекол $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$, $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ и кристалла Sm_3S_4 [13]).

На наличие в YbH_x ($2 < x \leq 2.7$) большого числа дефектов указывает и температурная зависимость $\kappa_p \sim T^p$ в области 5–20 К: вместо $\kappa_p \sim T^3$ наблюдается $\kappa_p \sim T^{1.4}$, $T^{1.6}$, $T^{1.9}$. У состава с орторомбической структурой ($x=2.015$) имеется характерная для кристаллов абсолютная величина и температурная зависимость κ_p в области низких температур $\sim T^{2.53}$. Надо отметить, что в YbH_x в области кубической фазы показатель в степени в зависимости κ_p от T возрастает, а абсолютная величина температуры, при которой κ_p дости-

гает максимума, уменьшается с ростом x (рис. 2).

Посмотрим, как можно объяснить теоретически наблюдающуюся температурную зависимость κ_p для составов $x=2.41$, 2.57, 2.62. Для описания теплопроводности кристаллической решетки была использована обычная формула для κ_p в дебаевском приближении [14]

$$\kappa_p = GT^3 \int_0^{\bar{\Theta}/T} \frac{y^4 dy}{\tau^{-1} \text{sh}^2 y/2}, \quad (1)$$

где G — константа, $y = \hbar\omega/kT$, ω — частота, k — постоянная Больцмана, $\bar{\Theta}$ —

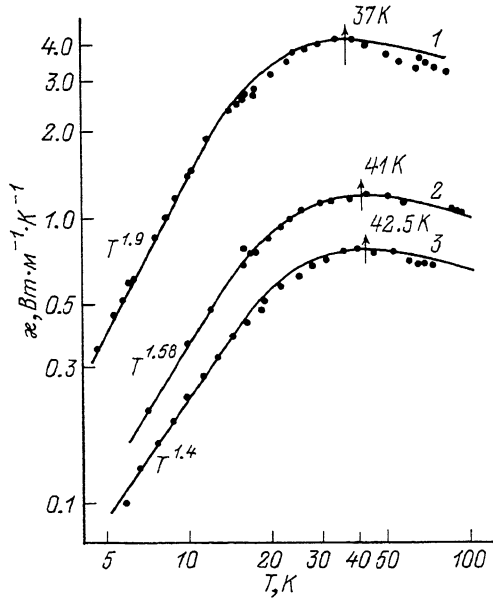


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные кривые) зависимости κ_p от T в системе YbH_x при $x=2.62$ (1), 2.57 (2), 2.41 (3).

эффективная температура Дебая. $\bar{\Theta}$ отличается от обычной «упругой» температуры Дебая Θ , которая вычисляется по упругим константам или определяется из данных по низкотемпературной теплоемкости. $\bar{\Theta}$ определяется не скоростью звука v , а средней скоростью фононов, которая из-за дисперсии оказывается меньше v примерно в два раза. В таком же примерно соотношении будет находиться эффективная температура Дебая к обычной $\Theta/\bar{\Theta} \approx 2$.

Так как вакансии из-под водорода в YbH_x ($2 < x \leq 2.7$) расположены неупорядоченно, то их можно рассматривать как дефекты, на которых рассеиваются фононы. Однако, поскольку этих дефектов много, рассеяние нельзя считать обычным рэлеевским с частотной зависимостью обратного времени релаксации $\tau^{-1} \sim \omega^4$. Эта зависимость в таких случаях оказывается значительно слабее и, кроме того, τ^{-1} зависит еще от температуры.

Предположим, что $\tau^{-1} = A\omega^n T^m = Ay^n T^{n+m}$. При подстановке τ^{-1} в (1) получаем

$$\kappa_p = B \left(\frac{T}{\bar{\Theta}}\right)^{3-n-m} \int_0^{\bar{\Theta}/T} \frac{y^{4-n} dy}{\text{sh}^2 y/2}. \quad (2)$$

Из (2) видно, что при низких температурах интеграл не зависит от температуры и $\kappa_p \sim T^{3-n-m}$. При $n+m < 3$ отсутствует расходимость κ_p при $T \rightarrow 0$

(такая расходимость имеет место при обычном рэлеевском рассеянии фононов, из-за чего необходимо привлекать другие механизмы рассеяния, например рассеяние фононов на границах кристалла).

Для удовлетворительного согласования экспериментальных и теоретических зависимостей $\chi_p(T)$ YbH_x ($x=2.41, 2.57, 2.62$) (рис. 3) необходимо выбрать следующие параметры: $\text{YbH}_{2.41}$: $m=0.4, B=0.641, n=1.2, \Theta=106$ К; $\text{YbH}_{2.57}$: $m=0.4, B=1.014, n=1.08, \Theta=100$ К; $\text{YbH}_{2.62}$: $m=0.4, B=3.54, n=0.7, \Theta=82.5$ К. Выбранные параметры вполне разумны. Как отмечалось выше, Θ должна быть $\sim \Theta/2$. Это имеет место, поскольку $\Theta=234$ К для $\text{YbH}_{2.41}$ [3] (и того же порядка для близких к нему составов). Как видно из рис. 3, при выбранных параметрах согласие эксперимента и теории достаточно хорошее.

3. Определение валентного состояния Yb в YbH_x

Как уже отмечалось выше, гидриды иттербия получают в результате наводороживания Yb под давлением P . Таким образом, мы имеем дело со следующей цепочкой:

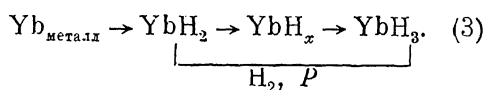
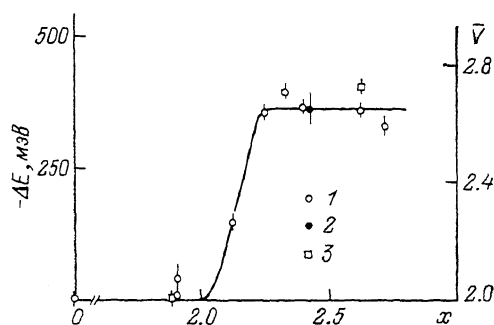


Рис. 4. Зависимость смещения энергии K_{α_1} -линии и валентности Yb в YbH_x от состава x .

1 — измерения при 300 К, 2 — при 77 К, 3 — 300 К, $p=12$ кбар.



Металлический Yb. Согласно данным по магнитной восприимчивости [4, 15], ЯМР [16] металлический иттербий имеет валентность 2+.

YbH_2 . Из мессбауэровских исследований [17] следует, что в YbH_2 иттербий имеет валентность 2+.

YbH_3 . По данным магнитной восприимчивости [6], в YbH_3 иттербий имеет валентность 3+.

YbH_x ($2 < x < 2.7$). Из анализа различных экспериментальных данных: магнитной восприимчивости [5, 7, 18], рентгеновских фотоэмиссионных спектров [2], шоттковской составляющей теплоемкости [3], оценки абсолютной величины энтропии [3] можно заключить, что в составах с $2 < x < 2.7$ величина валентности ионов иттербия лежит в интервале значений между 2+ и 3+.

Методом смещения рентгеновских K -линий нами была определена валентность Yb в YbH_x ($1.9 \leq x \leq 2.7$) (рис. 4). В области $2 < x < 2.2$, там, где происходит переход от орторомбической решетки к кубической, обнаружено резкое изменение валентности \bar{V} . Значение \bar{V} в этой области увеличивается от 2 до 2.6. В кубической фазе YbH_x валентность Yb практически не зависит от состава: \bar{V} ($2.25 \leq x \leq 2.7$) = 2.66 ± 0.02 . Электропная структура Yb оказывается достаточно устойчивой при вариации внешних условий. Так, охлаждение до 77 К и приложение внешнего гидростатического давления до 12 кбар не изменяют валентности как в образцах из области орторомбической, так и кубической фаз (рис. 4).

Таким образом, экспериментально показано, что изменение кристаллической структуры гидридов иттербия сопровождается одновременным изменением валентности иттербия. Однако однозначного заключения о природе перемены

ной валентности иттербия (гомогенная или негомогенная) на основании проведенных экспериментов по анализу смещения рентгеновских K -линий сделать еще нельзя. Можно лишь предполагать, что в YbH_x в интервале концентраций $x=2.2\div 2.7$ имеются ионы Yb^{2+} и Yb^{3+} в соотношении 1 : 2 ($\text{Yb}^{2+} : 2\text{Yb}^{3+}$), которые дают среднюю величину валентности 2.66. К обсуждению этого вопроса мы еще вернемся в последующих разделах.

Окончательно рассмотренную выше цепочку (3) можно записать в виде

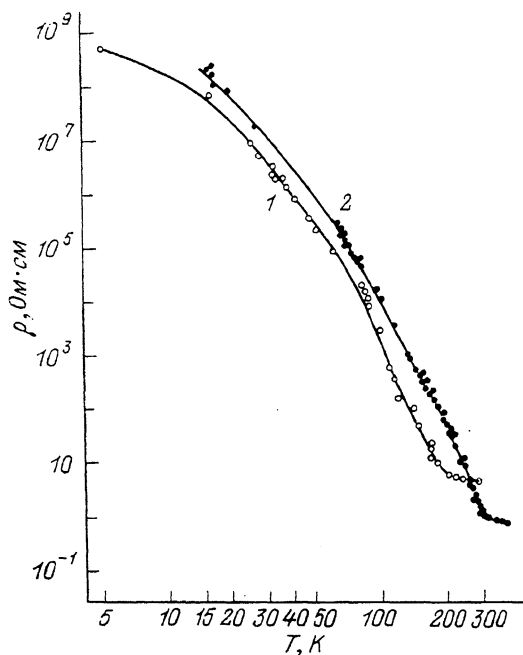
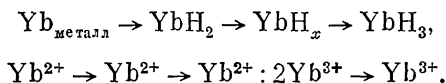


Рис. 5. $\rho(T)$ для YbH_x при $x=2.33$ (1) 2.62 (2).

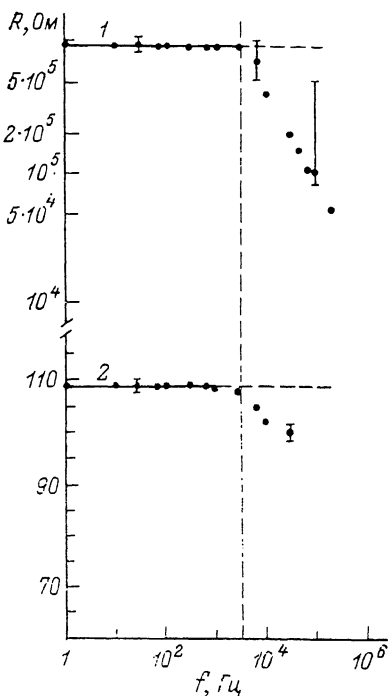


Рис. 6. Частотная зависимость R при 77 (1) и 298 К (2).

4. Электропроводность, термоэдс

На рис. 5 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)=1/\sigma(T)$ для YbH_x ($x=2.33$ и 2.62). Измерения проводились на постоянном токе. ρ при понижении температуры от комнатной до близкой к гелиевой возрастает на 8 порядков и слабо зависит от состава. Попытки измерить постоянную Холла на этих образцах не увенчались успехом.

Было измерено сопротивление R на переменном токе (рис. 6) для $\text{YbH}_{2.62}$. При 77 К получена частотная зависимость $R \sim f^{-0.85}$. Слабее R зависит от f при 298 К. При всех температурах, начиная с определенного значения f , наблюдается уменьшение R с увеличением частоты.

На рис. 7 приведены данные для термоэдс $\text{YbH}_{2.41}$ и $\text{YbH}_{2.62}$, α для обоих образцов положительны, близки по абсолютной величине (~ 70 мкВ/К) и в интервале температур 200—400 К не зависят от температуры.

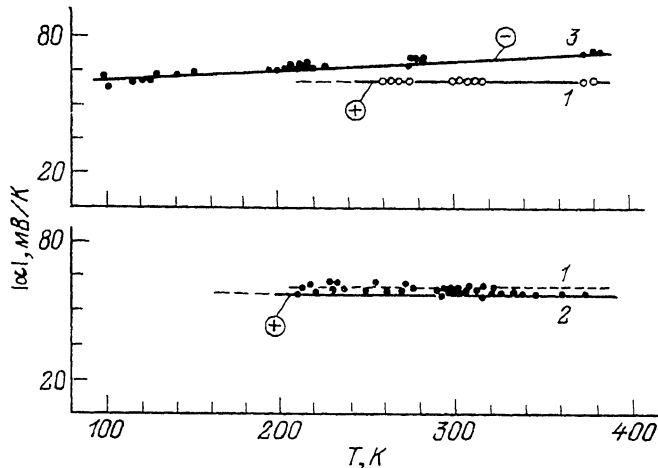


Рис. 7. $\alpha(T)$ для YbN_x (положительная) при $x=2.41$ (1) и 2.62 (2).
Для сравнения приведена α для Sm_3S_4 (3) (отрицательная).

5. Обсуждение

На рис. 8 приведена зависимость $\lg \sigma$ от $1/T$ и $1/T^{1/4}$ для $\text{YbN}_{2.41}$. Аналогичные зависимости наблюдаются и для образцов с $x=2.57$ и 2.62 . На графике

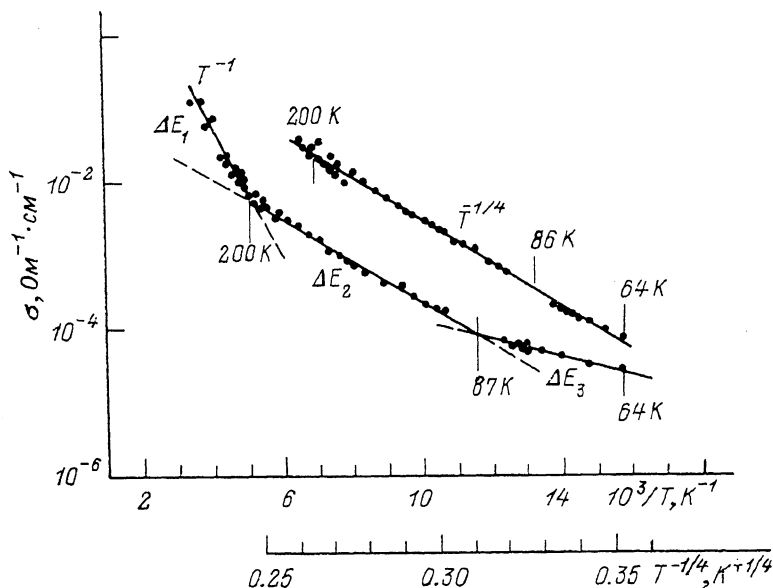


Рис. 8. $\lg \sigma = f(1/T)$ и $\lg \sigma = f(T^{-1/4})$ для $\text{YbN}_{2.41}$.

$\lg \sigma = f(1/T)$ можно выделить три линейных участка, соответствующих экспоненциальной зависимости σ от T с энергиями активации ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3 . Значения этих энергий для образцов с $x=2.41$, 2.57 , 2.62 приведены в табл. 1.

Вид $\lg \sigma = f(1/T)$ хорошо коррелирует с теоретической зависимостью, предложенной Моттом и Дэвисом [19] для аморфного полупроводника

$$\sigma = C_1 \exp(-\Delta E_1/kT) + C_2 \exp(-\Delta E_2/kT) + C_3 \exp(-\Delta E_3/kT). \quad (4)$$

Таблица 1

Значения ΔE_1 , ΔE_2 и ΔE_3 (в эВ) для ряда составов YbH_x

x	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3
2.41	0.185	0.06	0.03
2.57	0.190	0.08	0.05
2.62	0.190	0.09	0.06

Согласно [19], третье слагаемое здесь соответствует проводимости, связанной с носителями, которые совершают перескоки (туннелируют) между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми; второе — проводимости, связанной с носителями, которые возбуждаются в локализованные состояния на края зон (вблизи валентной зоны или зоны проводимости). А первое слагаемое определяется носителями, которые возбуждены в нелокализованные состояния.

Зависимость (4) и описанная выше ситуация коррелируют с полученными нами данными для σYbH_x .

1. Мы имеем дело с сильно дефектным материалом, который, согласно данным по x_p , приближается по своим свойствам к стеклам.

2. На наличие прыжков в различных температурных областях указывают частотная зависимость σ , невозможность измерить постоянную Холла, независимость от температуры α , разумные значения ΔE . Однако надо отметить, что для низких температур (особенно для области 3) трудно сделать выбор между зависимостью $\lg \sigma \sim 1/T$ и $\lg \sigma \sim T^{-1/4}$.

3. В качестве источника хаотически расположенных локализованных состояний вблизи уровня Ферми могут выступать уровни $4f$ -электронов ионов Yb^{2+} .

Не укладывается в предложенную схему первое слагаемое. Исходя из перечисленных в п. 2 особенностей (основное из них — это частотная зависимость σ), нельзя считать, что первое слагаемое описывает поведение носителей, возбужденных в нелокализованные состояния.

Более реально предположить для этой области наличие хоппинга между разновалентными ионами $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, расположенными в эквивалентных положениях кристаллической решетки.

В пользу такого предположения говорят следующие факты. 1) Энергия активации ΔE_1 в YbH_x ($x=2.41 \div 2.62$) близка к энергиям активации материалов, в которых реально обнаружен хоппинг между разновалентными ионами (табл. 2). 2) Наличие частотной зависимости σ . 3) Близкие по температурной зависимости и абсолютной величине значения $\sigma \text{YbH}_{2.41}$ и др. с Sm_3S_4 (рис. 9). 4) Нали-

Таблица 2

Энергия активации хоппинга между разновалентными ионами (ΔE) для ряда соединений

Соединение	ΔE , эВ	Прыжки между ионами	Литературная ссылка
Sm_3S_4	0.13—0.14	$\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$	[20]
Sm_3Se_4		$\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$	[21]
Eu_3S_4	0.18	$\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$	[20]
YbH_x ($x=2.41 \div 2.62$)	0.19	$\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$	Наст. раб.

чие в YbH_x ($2 < x \leq 2.7$) по всей исследованной области концентраций соотношения ионов иттербия $\text{Yb}^{2+}:2\text{Yb}^{3+}$ (как это имеет место в соединениях с неомогенной переменной валентностью редкоземельных ионов: Sm_3S_4 , Sm_3Se_4 ,

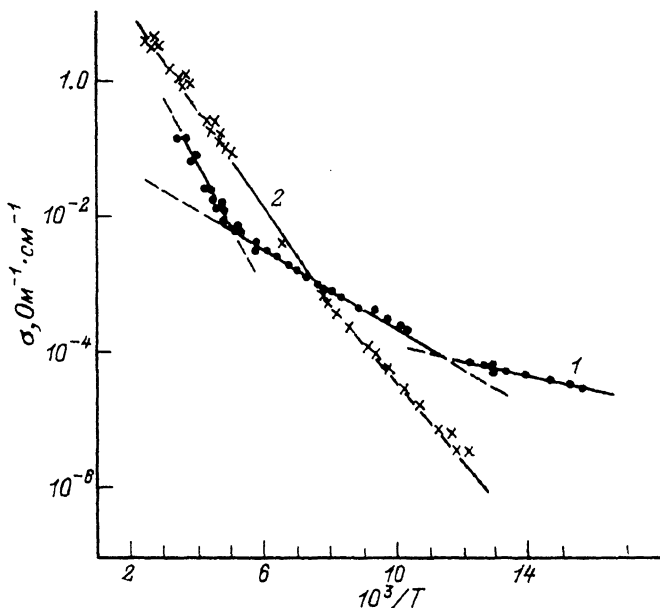


Рис. 9. $\sigma(1/T)$ для $\text{YbH}_{2.41}$ (1) и Sm_3S_4 (2).

Sm_3Te_4 , Eu_3S_4). 5) Невозможность наблюдения эффекта Холла. 6) Сам характер температурной зависимости хоппинга между разновалентными ионами: отсутствие хоппинга при низких температурах, где имеют место туннельные

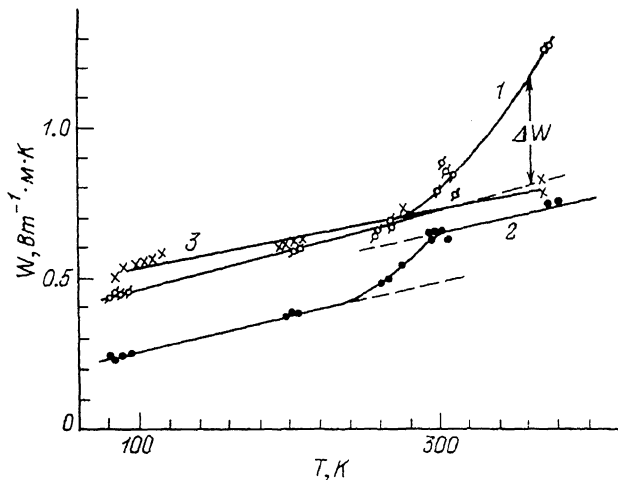


Рис. 10. Температурная зависимость W_p для YbH_x при $x=2.41$ (1) и 2.62 (2).
3 — Sm_3S_4 [12].

переходы между $4f$ -электронами и нарастание его к высоким температурам. 7) Необычное поведение с температурой теплового сопротивления кристаллической решетки ($W_p = 1/\chi_p$) YbH_x .

На последнем пункте остановимся более подробно. Ионные радиусы Yb^{2+} и Yb^{3+} заметно различаются. Валентная флуктуация (хоппинг) вызывает флуктуацию диаметра иона иттербия и, таким образом, возникает деформация решетки в окружении ионов водорода, что может привести к появлению дополнительного теплового сопротивления кристаллической решетки. Рост W_p обнаружен при повышении температуры (выше 200 К) в $\text{YbH}_{2.41}$ и $\text{YbH}_{2.62}$ (рис. 10). ΔW возрастает с температурой по экспоненциальному закону $\Delta W \sim \exp \times (-\Delta E/kT)$.

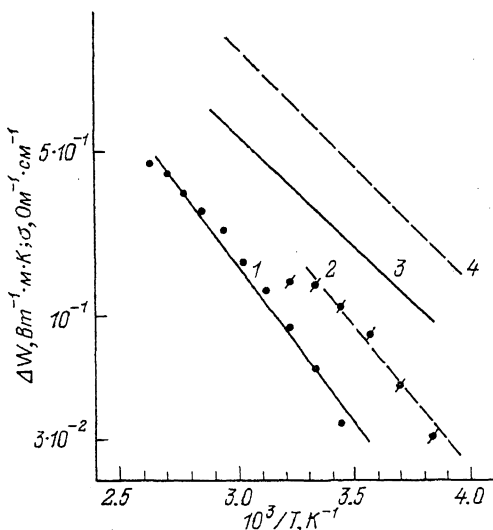


Рис. 11. Зависимость $\lg \Delta W = f(1/T)$ и $\lg \sigma = f(1/T)$ для YbH_x .
1, 2 — ΔW , 3, 4 — σ при $x=2.41$ (1, 3) и 2.62 (2, 4).

На рис. 11 приведены зависимости $\lg \Delta W = f(1/T)$ для $\text{YbH}_{2.41}$ и $\text{YbH}_{2.62}$. Там же представлены данные для $\lg \sigma = f(1/T)$ этих же образцов для области I. Как видно, энергии активации обоих процессов близки между собой.

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы.

1. В YbH_x ($2 < x \leq 2.7$) имеет место неомогенная переменная валентность (переходы между ионами $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$).

2. Исследованные соединения не относятся к системам с тяжелыми фермионами.

Список литературы

- [1] Bischof R., Kaldis E., Laciš L. // J. Less. Common. Met. 1983. V. 94. N 1. P. 117—121.
- [2] Buchler S., Schlapbach L., Monnier R., Degiorgi L. // J. de Phys. Coll. 1987. V. 2. P. C-9/947—950.
- [3] Drulis M., Drulis H., Stalinski B. // J. Less. Common. Met. 1988. V. 141. N 2. P. 207—212.
- [4] Warf J. C., Hardcastle K. J. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 1736—1739.
- [5] Drulis H., Drulis M., Borkowska Z. // J. Less. Common. Met. 1987. V. 128. P. 173—178.
- [6] Wakamori K., Sawaoka A. // Rep. of the Res. Lab. of Engineering Materials (Tokyo Inst. of Technology). 1985. N 10. P. 99—107.
- [7] Wakamori K., Filipek S., Sawaoka A. // Mat. Res. Soc. Proc. 1984. V. 22. P. 69—72.
- [8] Korst W. L., Warf J. C., Hardcastle K. I. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 1719—1721.
- [9] Korst W. L., Warf J. C., Hardcastle K. I. // Inorg. Chem. 1968. V. 15. P. 377—379.
- [10] Drulis H., Drulis M., Iwasieczko W., Suleymanov N. M. // J. Less. Common. Met. 1988. V. 141. N 2. P. 201—206.
- [11] Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 271 с.

- [12] Сумбаев О. И. // УФН. 1978. Т. 124. № 2. С. 281—306.
- [13] Смирнов И. А., Парфеньева Л. С., Хуснутдинова В. Я., Сергеева В. М. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 9. С. 2783—2785.
- [14] Оскотский В. С., Смирнов И. А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.: Наука. 1972. 160 с.
- [15] Zogal O. J., Stalinski B. S. // Proc. 2nd Japan Inst. of Metals Int. Simp. on Hydrogen in Metals (Minicami, 1979). Trans. Jap. Inst. Mat. Suppl. 1980. V. 21. P. 77—79.
- [16] Zogal O. J., Stalinski B. // Proc. 20th Congr. Ampere, Tallinn (Springer, Berlin, 1978). P. 433—434.
- [17] Mustachi A. // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 35. P. 1447—1450.
- [18] Zogal O. J., Hoffmann K. P., Petrynski W., Drulis H., Stalinski B. // J. Less. Common. Met. 1984. V. 101. P. 259—268.
- [19] Мотт Н., Девис В. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
- [20] Wachter P. / Val. Instabil. and Rel. Narrow Band Phenomena. Plenum Press. N. Y., London, 1977. P. 337—340.
- [21] Tamaki A., Goto T., Kunii S., Suzuki T., Fujimura T., Kasuya T. // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 5849—5862.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
27 августа 1991 г.