

## Интеркалированный водород в купрате бария-иттрия: состояние и подвижность "гостя", модификация свойств "хозяина"

© Ю.М. Байков

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

E-mail: <shadr.solid@pop.ioffe.rssi.ru>

(Поступила в Редакцию 22 ноября 1999 г.)

Электрические, магнитные и физико-химические свойства гидрокупрата бария-иттрия ( $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) и его окисленной формы ( $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ) в значительной мере определяются малоизученным поведением водородных атомов в решетке. Методом изотопного обмена и неупругого рассеяния нейтронов изучено кристаллохимическое состояние и подвижность протона, интеркалированного в купрат бария-иттрия. Значительная доля протонов по характеру поведения в процессе неупругого рассеяния нейтронов может быть отнесена к механически свободным частицам вне химической связи с кислородными ионами. Коэффициент самодиффузии протона оценивается на несколько порядков выше такого для кислородных ионов, равного  $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  при 490 К. Методами рентген-дифракции и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) обнаружены существенные изменения параметров решетки и локального распределения зарядов в медь-кислородной подсистеме. Дискретное изменение межплоскостных расстояний вдоль оси  $c$  и частот ЯКР-Cu при плавном изменении уровней гидрирования и окисления свидетельствует об образовании гидро- и/или оксигидропупрата в матрице исходного материала.

Работа выполнена благодаря поддержке РФФИ (гранты № 95-03-08001а, 97-03-33466а).

Купрат бария-иттрия состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $6 \leq y \leq 7$  (далее  $\text{YBCO}_y$ ) был синтезирован в феврале 1987 г. [1] почти сразу после открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в сложных оксидах. Исследования влияния водорода на свойства  $\text{YBCO}_7$  (а также его ближайших "родственников", где иттрий замещен редкоземельными элементами) начались уже летом 1987 г. История и результаты этих исследований подробно изложены в обзорах [2,3]. Основная цель этого направления работ в области физики ВТСП состояла в модификации электронной подсистемы оксида электронами внедряемых атомов водорода. Ядрам этих атомов (протонам) отводилась роль зонда чувствительного к локальным особенностям магнитных полей в решетке. В ходе исследований был использован широкий спектр физических методов в различных лабораториях Европы, США, Японии и Израиля, однако полученные результаты не всегда можно было назвать однозначными. Некоторые эффекты различались качественно, например, направление изменений параметров решетки или  $T_c$  при внедрении водорода (см. [2,3]). Было ясно, что действуют неконтролируемые "нефизические" факторы, среди которых организация технологического процесса внедрения водорода оказалась решающей, что и было показано в обзоре [2], подготовленном с участием автора. В настоящее время химические аспекты взаимодействия водорода с  $\text{YBCO}_7$  изучены достаточно подробно [4–6]. Сформулированы условия осуществления интеркаляции водорода, учитывающие конкуренцию трех процессов, один из которых — деинтеркаляция кислорода — к внедрению водорода не приводит, но сопровождается двумя другими — образованием гидридоподобной "водородной бронзы" при малых (менее 10 атомных %) содержа-

ниях водорода и образование гидрированной формы в матрице исходного купрата при содержаниях водорода до двух атомов на формульную единицу (ф.е.). (Далее  $\text{H}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y = \text{H}_x \dots \text{O}_y$  называется гидрокупратом, если  $y \leq 7$ , и оксигидрокупратом, если  $y > 7$ ). Разнообразие форм существования водорода (протона) в купрате бария-иттрия в подавляющем большинстве работ не учитывалось при исследовании физических явлений, что и приводило к расхождению результатов. Более того, в ходе исследования химических аспектов интеркаляции водорода стало ясно, что интеркалированный протон является чрезвычайно активным "гостем", так что водородсодержащие производные купрата бария-иттрия с брутто-формулой  $\text{H}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 < x \leq 2$ ,  $6.9 < y < 7.8$ ) представляют собой новые члены семейства  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  (точнее  $\text{H-Y-Ba-Cu-O}$ ). Эти соединения обладают некоторыми интересными, но иными, чем сверхпроводимость, физическими свойствами: среди них имеются антиферромагнетики, полупроводники и протонные проводники [3,7,8]. Решающим фактором для понимания физических свойств новых членов семейства  $\text{H-Y-Ba-Cu-O}$  является информация о состоянии и подвижности протона — "гостя" в кристаллической решетке и о взаимодействии протона с ионной и электрической подсистемами "хозяина".

То, что купрат бария-иттрия является "гостеприимным хозяином" для водорода, не вызывает сомнений, но вопрос о химическом состоянии внедренного протона (водорода) в гидро- и оксигидрокупратах бария-иттрия остается открытым для обсуждения. В качестве крайне противоположных точек зрения могут быть выделены "гидридная" и "гидроксидная" гипотезы. Они были подробно рассмотрены автором с коллегами в обзоре [2].

Фактически их можно сформулировать и несколько иначе: водород является "свободной" моноатомной частицей в решетке ( $H^-$ ,  $H^0$ ,  $H^+$ ) или химически связан с кислородным ионом ( $OH^-$ ,  $H_2O$ ). Последнее для оксидов представляется более "естественным". Однако исторически первой и более распространенной долгое время оставалась "гидридная" гипотеза. Именно поэтому до настоящего времени остаются спорными или вообще нерешенными вопросы, связанные как с локализацией протона в решетке  $YBCO$ , так и с его подвижностью, включая самодиффузию, химическую диффузию и электромиграцию. С целью дальнейшего продвижения в решении этих задач в нашей работе были использованы методы изотопного обмена и неупругого рассеяния нейтронов. Оба метода характерны тем, что они избирательно чувствительны именно к водороду, его подвижности и состоянию в решетке. Был сформулирован главный вопрос: если кислород является "ловушкой" для протона, то каков все же уровень делокализации протона?

Вторая сторона проблемы "водород-купрат бария-иттрия" относится к воздействию внедрившегося водорода на свойствах оксида. Протон оказался чрезвычайно активным "гостем", модифицирующим кристаллическую и особенно электронную структуру "хозяина"-оксида, что следует из уже опубликованных данных [8–10]. Электроны, привносимые атомами водорода, заполняют дырочные состояния исходного купрата, в результате чего он теряет металлические и сверхпроводящие свойства и становится антиферромагнетиком и полупроводником. Изменение зарядовых состояний меди ( $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^{1+}$ ) и оксидной позиции ( $O^{2-} + H^+ \rightarrow OH^-$ ), появление междоузельного протона влечет за собой изменение межатомных взаимодействий (кулоновских и ковалентных) и отражается в изменении параметров кристаллической решетки. Пока исследовались образцы с относительно невысоким содержанием водорода, отмеченные изменения, как правило, игнорировались. В задачу этой статьи не входит анализ корректности такого подхода. Наше внимание сосредоточено на высоких содержаниях водорода, когда фактически речь идет о новых соединениях в семействе  $Y-Ba-Cu-O$  с высоким содержанием водорода и повышением содержанием кислорода. При анализе имевшихся в литературе данных к моменту начала наших работ (1997 г.) стало ясно, что высокое содержание водорода в  $YBCO$  (до двух атомов на ф.е.) является предметом исследования лишь трех групп исследователей — двух в Германии (Schollhorn в Берлинском техническом университете и Weidinger в Институте Хана-Мейтнера) и нашей группы (ФТИ РАН). Была выявлена главная особенность в изменениях параметра решетки независимо от способа внедрения водорода в  $YBa_2Cu_3O_7$ : появление интенсивного пика рентгеновского рассеяния на малых углах, соответствующих межплоскостным расстояниям 1.25–1.35 nm, превышающих "стандартную" величину параметра  $c \sim 1.17$  nm в  $YBCO_7$ . Расширение решетки при внедрении водорода не выглядит аномальным явлением

в свете соответствующих данных для гидридов металлов (относительное увеличение объема на 1 атом водорода до 17% [11]), но причина изменения параметров решетки при гидрировании  $YBCO$  оставалась невыясненной. Можно было предполагать, что главной причиной являются изменения в медь-кислородной подсистеме с ее зарядовым состоянием и координацией. В качестве метода исследования этих изменений был выбран метод ядерного квадрупольного резонанса меди (ЯКР-Cu), доказавший свою эффективность при исследовании негидрированных членов семейства  $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $Ln = Y, Gd, Nd, La$  и др.,  $0 \leq \delta \leq 1$ ) [12–14]. Совместное использование методов рентген-дифракции на порошках (РД) и ЯКР-Cu для исследования одних и тех же образцов позволяло обоснованно сопоставить усредненные и локальные изменения в решетке купрата бария-иттрия. В качестве основной задачи предполагалось проследить эволюцию изменений в параметрах решетки и в спектрах ЯКР при переходе от исходного негидрированного  $YBCO_7$  к гидрокупрату состава  $H_2YBa_2Cu_3O_7$  и его окисленной форме. Из-за отсутствия теоретических разработок для анализа весьма сложной ситуации исследование эволюции параметров от хорошо исследованного состояния к новому представляется наиболее обоснованным подходом.

## 1. Экспериментальные методики

При изучении состояния и подвижности протона в качестве основного объекта исследований был выбран гидрокупрат бария-иттрия с брутто-формулой  $H_2YBa_2Cu_3O_7$ . (Здесь для краткости указаны целые показатели стехиометрии по водороду и кислороду, реально они заключены в пределах  $1.9 < x < 2.05$ ,  $6.85 < y < 6.95$ ). Однако при изучении водородной модификации свойств купрата рассматривалась эволюция спектров РД и ЯКР-Cu при вариациях состава по водороду и кислороду. Технологические аспекты водородной и кислородной обработок опубликованы в [4,6].

Основные принципы использованных методов исследования, а также некоторые их особенности, обусловленные объектом изучения — гидрокупратом бария-иттрия, изложены в других работах, в том числе и автора данной статьи.

Методика неупругого рассеяния нейтронов (НРН) для протонных проводников вообще рассмотрена, например в [15], а конкретно для гидрокупрата — в [16]. Эксперимент был проведен на ТГХА спектрометре обратного рассеяния (разрешение  $\Delta\omega/\omega \geq 2\%$ ) импульсного нейтронного источника ISIS (Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK).

Методика ЯКР-Cu для изучения купратных сверхпроводников подробно изложена во многих работах. Измерения проведены на установке исследовательского центра Юлиха. Детали методики, конкретные для данного исследования, представлены, например в [13].

Рентген-дифракционные исследования проводились на дифрактометре STADI (Stoe & Cie GmbH, Germany) исследовательского центра Юлиха.

Методика изотопного обмена (ИО) наиболее детально рассмотрена в [5,17]. Здесь представлены особенности, существенные для понимания и анализа экспериментальных данных, для конкретной системы. В отличие от предыдущей работы [17] в данной работе партнером по ИО были выбраны изотопнозамещенные формы водяного пара  $D_2^{16}O$ ,  $H_2^{18}O$  и  $D_2^{18}O$ , приведенные в физико-химическое равновесие с гидроккупратом. Это позволяло одновременно наблюдать за поведением кислорода и водорода. Эксперимент начинался с установления равновесного давления водяных паров в малом замкнутом объеме ( $\sim 100 \text{ cm}^3$ ) над исследуемым образцом (например, 460 Pa при 490 K). Затем с помощью циркуляционного насоса этот объем соединялся с большим баллоном ( $\sim 3000 \text{ cm}^3$ ), содержащим газовую смесь, где азот или аргон играли роль газа-носителя, а парциальное давление изотопнозамещенных водяных паров выбиралось равным установившемуся давлению пара над образцом в малом объеме. Такая постановка эксперимента исключала возможность изменения химического состава твердой фазы т. е. возникновения градиентов химических концентраций водорода и кислорода, ведущих к химической диффузии. По условиям эксперимента — объем газовой фазы, парциальное давление водяных паров, количество твердой фазы — содержания D и/или  $^{18}O$  в газовой фазе должны были при достижении равновесия уменьшиться вдвое и составить  $\sim 45 \text{ at}\%$  D и  $28 \text{ at}\%$   $^{18}O$ . Такая оценка была сделана в предположении, что весь интеркалированный водород принимает участие в обмене, а способным к обмену кислородом является лишь кислород в плоскости Cu(1) ( $\sim 1 \text{ at/f.u.}$  или  $\sim 14\%$  от общего содержания кислорода в  $YBCO_7$ ) (обзор [18]). Поскольку набор пиков в масс-спектрометре, соответствующих массам от 16 до 22, практически не поддается анализу, изотопный состав отобранных проб паровой фазы определялся путем разложения пара на раскаленном угле до водорода ( $H_2/HD/D_2$ ) и окиси углерода ( $C^{16}O$ ,  $C^{18}O$ ). Это заметно повышало точность анализа, но резко снижало число точек на кинетической кривой.

## 2. Результаты и их обсуждение

### 2.1. Подвижность и состояние протона в купрате бария-иттрия.

2.1.1. Изотопный обмен. Уже первые эксперименты показали, что зависимость степени ИО ( $F$ ) от времени ( $t$ ) не может быть представлена одинаковыми для водорода и кислорода уравнениями. Обычно кривые  $F(t)$  подгоняются под соответствующие математические модели, что позволяет определить два главных параметра процесса: скорость химической трансформации на поверхности атомов водяного пара в кислородные ионы и/или протоны твердого тела ( $J$ ) и коэффициент диффузии кислорода

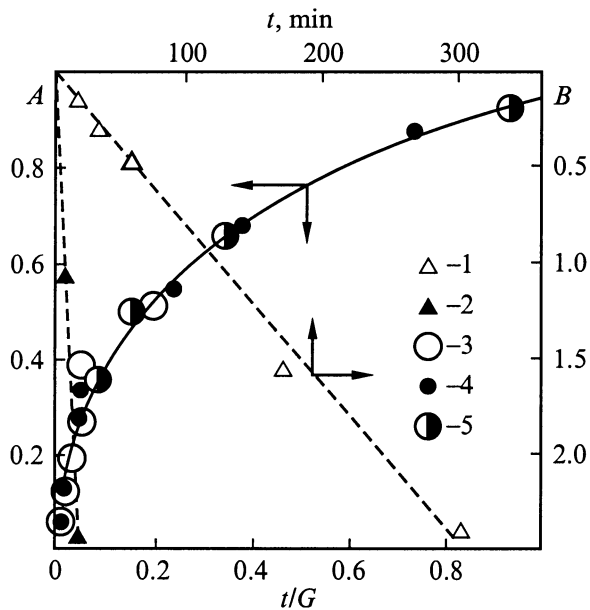
**Таблица 1.** Степень изотопного обмена ( $F$ ) водорода (столбцы Hydr) и кислорода (столбцы Ox) при 413, 443 и 490 K в системе  $H_2YBa_2Cu_3O_7$ -пары воды

$T, K$	413		443		490	
$P_{\text{water}}, Pa$	7		44		460	
$Q_{\text{solid}}, mg$	6		35		70	
$t, min$	413 K		443 K		490 K	
	$F\text{-Hydr}^{(a)}$	$F\text{-Ox}^{(b)}$	$F\text{-Hydr}^{(a)}$	$F\text{-Ox}^{(b)}$	$F\text{-Hydr}^{(a)}$	$F\text{-Ox}^{(b)}$
5	–	–	0.60	0.05	–	–
15	0.12	0.00	0.92	0.12	1.00	0.29
30	0.22	0.05	0.98	0.25	1.00	0.47
60	0.39	0.12	1.00	0.32	–	0.62
150	0.78	0.19	–	0.51	–	0.87
300	0.92	0.25	–	0.64	–	–
600	1.00	0.36	–	0.81	–	–
1440	1.00	0.48	–	–	–	–

Примечание. <sup>a)</sup> Средняя точность определения  $\Delta F = \pm 0.03$ .

<sup>b)</sup> Средняя точность определения  $\Delta F = \pm 0.05$ . Удельная поверхность  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , средний размер зерна  $1 \mu\text{m}$ .  $P_{\text{water}}$  — парциальное давление паров воды,  $Q_{\text{solid}}$  — количество твердой фазы.

и/или водорода ( $D_O$  или  $D_H$ ) в объеме зерна. Как видно из табл. 1, скорость обмена водорода в исследованном интервале температур существенно выше, чем кислорода. Однако сравнение по наблюдаемым степеням ИО не дает полного представления о характере этих различий. Дело в том, что вид кинетических кривых  $F(t)$  для водорода и кислорода различен, что указывает на различие определяющих скорость стадий. На рис. 1 в обобщенных координатах представлены формы кинетических кривых. Как видно из рисунка, все данные для кислорода хорошо укладываются на модельную кривую, соответствующую определяющей скорости роли диффузии в объеме зерна при соотношении количеств обменивающихся атомов в газе и твердом теле 1:1. Параметр, определяющий ход этой кривой, равен  $G = d^2/\pi^2 D_O$ . Для температур 413, 443, 490 K он равен 140, 14, 3 часов соответственно. Полагая размер зерен одинаковым при всех температурах, мы получаем температурную зависимость коэффициента диффузии кислорода в исследуемом гидроккупрате, характеризующуюся энергией активации примерно  $1 \text{ eV}$ . Эта величина лежит в пределах значений, приведенных в обзоре [18]. Что же касается абсолютной величины  $D_O$ , то она может быть определена лишь при знании размеров зерна. Ситовый анализ для их определения оказался неподходящим методом, так как при гидрировании происходит измельчение исходных зерен до микронного и субмикронного размеров. По результатам определения удельной поверхности методом адсорбции криптона ( $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$  вместо  $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$  в исходном) средний размер зерна гидроккупрата составляет  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Тогда  $D_O = 2 \cdot 10^{-15}, 2 \cdot 10^{-14}, 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  при 413, 443, 490 K соответственно. Эти величины близки к получаемым



**Рис. 1.** Экспериментальные и модельные зависимости степени изотопного обмена ( $F$ ) от времени ( $t$ ) в системе  ${}^{\text{H}}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ : 1, 2 — для  $\text{H}/\text{D}$  обмена для 413 и 443 К соответственно, 3–5 — для  ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$  обмена для 413, 443, 490 К соответственно.  $A = F$ ,  $B = -\ln(1 - F)$ . Сплошная кривая рассчитана по модели определяющей скорость диффузии в объеме зерна при соотношении обменивающихся атомов в газе и твердом теле 1:1,  $G$  — масштаб времени (см. текст). Штриховые линии проведены для наглядности и соответствуют модели определяющей скорости стадии обмена водорода на поверхности контакта.

экстраполяцией от высоких температур значений  $D_{\text{O}}$  для купрата бария-иттрия [18]. Величина коэффициента диффузии гидроксидного иона в купрате бария-иттрия, обрабатываемого водой, полученная Йошимурой и др. [19], более низкая ( $10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  при 470 К), но она фактически относится к химической диффузии в образец с низким содержанием водорода.

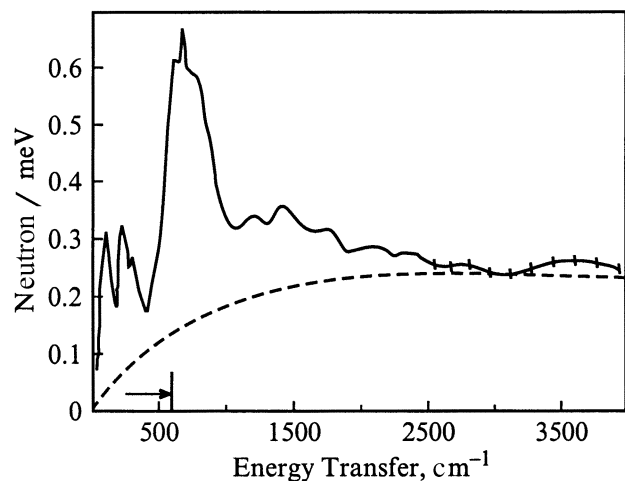
Поскольку кинетическая кривая для ИО водорода в координатах  $\ln(1 - F) - t$  может быть представлена как прямая, то в этом случае определяющим фактором является химическая реакция на поверхности контакта пара и гидроккупрата. Оценка нижнего предела коэффициента диффузии в этих условиях производится согласно соотношению  $A = Jd/DN$ , где  $d$  — характерный размер зерна,  $N$  — концентрация диффундирующих частиц. Оценка скорости обмена на границе ( $J$ ) была сделана с учетом характерного размера зерен или, что то же самое, удельной поверхности порошка.  $J = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  и несильно зависит от температуры. Отсюда  $A \cdot D_{\text{H}} = 10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Линейность кривой  $\ln(1 - F) - t$  означает, что  $A < 0.1$  ([5,17,18]), т.е.  $D_{\text{H}} > 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Конечно, для оценки  $D_{\text{H}}$  необходимо использовать гораздо более крупные кристаллические зерна, которыми мы в этом эксперименте не располагали.

Несмотря на полуколичественный характер полученных данных, они безусловно приводят к выводу, что протон мигрирует по решетке гидроккупрата "самостоятельно", а не вместе с кислородом. Хотя кислородные ионы не являются "носителем" для протонов, их участие в процессе миграции протона является определяющим, так как именно они образуют сетку позиций, по которым "прыгает" протон. Конечно, это не следует прямо из наших изотопно-обменных экспериментов, но является общепризнанной концепцией при анализе миграции протона в оксидах [20]. Отметим для сравнения, что существенная разница в подвижностях водорода и кислорода была обнаружена нами и также методом изотопного обмена в другом перовските, плавленным кристаллическом  $\text{H}_{0.04}\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  при 920 К:  $D_{\text{O}} = 4.2 \cdot 10^{-9}$  и  $D_{\text{H}} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  [21], и в твердом КОН, где нами методом изотопного обмена было показано, что  $D_{\text{O}} = 10^{-9}$ , а  $D_{\text{H}} = 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  при 600 К [22].

2.1.2. Неупругое рассеяние нейтронов. Помимо традиционного подхода к механизму миграции протона в оксидах путем "экипажного" (вместе с кислородом) или прыжкового механизма можно рассмотреть вероятность движения свободного протона по подходящим каналам, которые в структуре YBCO имеются как в плоскости  $\text{Cu}(1)\text{O}$  так и в Y-плоскости. Для реализации такой возможности необходимы моноатомные формы водорода ("свободные" протоны, атомы или гидридные ионы). Аргументы в пользу существования таких форм были получены методом неупругого рассеяния нейтронов. Идея привлечь для исследований динамики протонов некогерентное НРН возникла на основе определенных успехов этого направления спектроскопии в изучении поведения протона в твердых телах (обзор [15]). Поскольку нейтрон в отличие от электронов и протонов взаимодействует только с ядрами ионов, образующих решетку, наблюдаемые энергетика и интенсивность рассеяния прямо связаны с динамикой решетки. В то же время аномально большое по сравнению с любыми другими ядрами сечения некогерентного НРН на протоне резко выделяет по интенсивности колебательные моды, так или иначе связанные с протоном. Можно ожидать не только изменение интенсивности, но и появление новых линий или сдвига тех линий, которые относились к негидрированному образцу. Детальный анализ эксперимента является предметом отдельной статьи. Здесь основное внимание уделено общим выводам, касающимся поведения протона в  $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

На рис. 2 представлен полный спектр НРН при 20 К (общее содержание водорода в образце  $8 \cdot 10^{22}$  атомов). Образец керамический в виде двух пластин размером  $35 \times 35 \times 3 \text{ mm}$ . Точные значения стехиометрических коэффициентов в брутто-формуле  $\text{H}_{1.92}\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ .

Согласно общим представлениям, число возможных линий в спектре НРН, связанных с колебательными модами кристаллической решетки, составляет в исследуемом гидроккупрате около 40, но многие из них связаны с движением тяжелых атомов (Y, Ba, Cu) и их вклад в



**Рис. 2.** Спектр неупругого рассеяния нейтронов на  $H_{1.92}YBa_2Cu_3O_{6.92}$  при 20 К. Низкоэнергетические детали спектра не показаны. Абсолютная ошибка счета показана в области, характерной для О–Н валентных колебаний ( $2000–3500\text{ cm}^{-1}$ ) для оценки реальности увеличения интенсивности. Стрелкой показан верхний предел фоннного спектра  $YBa_2Cu_3O_7$ . Область ниже штриховой линии может быть определена как континуум "механически свободных протонов" (протонный газ).

НРН практически не заметен. Первоначальная интерпретация особенностей спектра НРН  $H_2YBa_2Cu_3O_7$  может быть основана на использовании известных аналогичных ситуаций. Фактически при таком подходе затрагивается предмет дискуссии о химическом состоянии водорода в  $H_xYBa_2Cu_3O_7$ , суть которой сводится к "конкуренции" между гидроксидной и монокатомной моделью. Первая предполагает наличие связи О–Н и базируется на общих химических представлениях о протонфильности оксидного иона. Вторая базируется на металлоподобных свойствах  $YBa_2Cu_3O_7$ . Хотя металлический характер проводимости — отрицательная производная по температуре — наблюдается лишь при низких содержаниях водорода ( $< 0.2\text{ at}\%$ ), электронный характер ее сохраняется и для высоких содержаний водорода [7]. В целом ряде работ [15,20] отмечается, что в электронно-проводящих оксидах метод НРН не обнаруживает О–Н валентных колебаний, что обусловлено разрушением этой связи действием электронов проводимости. Казалось бы, подобное объяснение может быть использовано и в случае гидрокупрата. Однако при 20 К (температура, при которой изучался спектр НРН) проводимость  $H_2 \dots O_7$ , по-видимому, крайне низкая (ниже комнатной температуры  $\ll 10^{-12}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Поэтому разрыв связи О–Н под действием электронов проводимости вряд ли можно назвать причиной отсутствия признаков связи О–Н в полученном спектре НРН  $H_2YBa_2Cu_3O_7$ . Другой возможной причиной может быть сильное уширение линии О–Н, которое наблюдается, например, в водородсодержащем  $BaCe_{1-x}Y_xO_3$  [23]. Здесь поглощение

ИК излучения, соответствующее линии О–Н, захватывает интервал  $3500–2000\text{ cm}^{-1}$ , причем выделяются три субмаксимума. Традиционное объяснение такого уширения — сильная водородная связь, возникающая при О–О расстояниях менее  $250\text{ pm}$ , — в этом случае сталкивается с отсутствием столь коротких О–О расстояний по кристаллографическим данным (минимальное  $312\text{ pm}$  в  $BaCeO_3$ ). Однако в структуре  $YBa_2Cu_3O_7$  есть более короткие О–О расстояния, например, апикальный "цепочечный" кислород или кислород–кислород в плоскостях ВаО и  $Cu(2)O$  ( $\sim 270\text{ pm}$ ). По данным мюон-спиновой ротации, лишь первое межкислородное пространство может быть местом внедрения протона при высоких концентрациях водорода ( $> 0.7\text{ at/f.u.}$ ).

Наконец третьей причиной необнаружения признаков О–Н связи в спектре НРН может быть уширение и потому снижение интенсивности линии О–Н из-за малого времени жизни протона возле кислородного иона. Малое время жизни протона вблизи кислородного иона может быть связано с наличием "конкурентной" позиции для размещения протона, а именно в определенных кристаллографических междуузлиях, как в некоем потенциальном ящике. В пользу такого подхода свидетельствует вторая особенность спектров НРН — пики в области  $800–1000\text{ cm}^{-1}$ . Интенсивность линий в области  $1000\text{ cm}^{-1}$  достаточно сильная и они, естественно, не могут рассматриваться как вторые гармоники мод в области  $500\text{ cm}^{-1}$ . Они могли бы рассматриваться как деформационные колебания  $OH^-$  или  $H_2O$ , но указанное выше отсутствие соответствующих валентных колебаний О–Н, позволяет выдвинуть альтернативное объяснение этой группы линий, используя аналогию с гидридами переходных металлов [11], у которых частоты в области  $600–1200\text{ cm}^{-1}$ , наблюдаемые именно НРН, относят к колебаниям монокатомной формы водорода ( $H^+$ ,  $H^-$ ,  $H^0$ ) в тетраэдрических и/или октаэдрических междуузлиях, образованных катионами металлов. В подобного рода междуузлиях протон находится под действием сложного комплекса сил притяжения и отталкивания и реальная роль этих междуузлий как "ловушек" для механически свободного протона, а также характер прыжков между ловушками, обеспечивающих высокую миграционную подвижность протона, требуют специального теоретического рассмотрения. Более того, при внедрении водорода решетка  $YBCO$  анизотропно расширяется и изменение межатомных расстояний может внести существенные коррективы в этот анализ. Тем не менее качественно идея о междуузельном положении протона в гидрокупрате бария-иттрия хорошо согласуется с информацией, получаемой из анализа спектра НРН.

Особый интерес вызывает третья особенность спектра НРН — неструктурированный континуум, распространяющийся до  $4000\text{ cm}^{-1}$  (и выше). Существование свободных протонов в твердых телах долгое время было предметом обсуждения, не имевшим до последнего времени экспериментальной поддержки. Законы нейтронного рассеяния на идеальном газе свободных частиц рассмотрены

в [24]. В  $\text{YBCO}$  имеется континуум интенсивности, распространяющийся на весь интервал энергии переноса. Газ свободных протонов может быть тому причиной, но на самом деле прямой НРН не может наблюдаться при регистрации обратного рассеяния. Это связано с тем, что законы сохранения момента и энергии используются только для нейтронов, рассеянных вперед. Однако для образцов, имеющих заметную вероятность вторичного (упругого) рассеяния, наблюдаемый континуум может быть связан с многократным рассеянием, в том числе свободными протонами.

2.2. Модификация свойств  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , индуцированная водородом.

2.2.1. Структурные изменения по данным рентген-дифракции. Наиболее существенным изменением для гидрированных образцов является изменение параметра  $c$ . Параметры  $a$  и  $b$  также изменяются с отчетливой тенденцией сохранения большего из них и роста меньшего до равенства (тетрагонализация). Однако эти изменения не превышают 2% в отличие от 10–17% для изменения параметра  $c$ . На дифрактограммах в области обычно наблюдаемых углов рассеяния на  $\text{YBCO}$  структура линий характеризуется исчезновением многих пиков и уширением остающихся, но позиции последних сдвигаются относительно мало [25]. Эта эволюция наиболее четко прослеживается до  $x = 1 \text{ at.H/f.u.}$ , а далее качественно картина меняется мало. По нашему мнению, эти наблюдения свидетельствуют в пользу сохранения катионного остова исходного купрата. Поэтому, игнорируя орто-тетрапревращения, мы используем далее отнесение линий, соответствующее структуре  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Однако при этом возникает вопрос об отнесении пиков при малых углах

дифракции, соответствующих межплоскостным расстояниям 1.20–1.77 nm. Для исходного  $\text{YBCO}$  в этой области пик (001) соответствует  $\sim 1.17 \text{ nm}$ , а его интенсивность менее 1% от наиболее интенсивного (013). При гидрировании (табл. 2) эта область РД претерпевает сложную эволюцию [9,26], главные тенденции которой в нулевом приближении — сдвиг к меньшим углам рассеяния и относительный рост интенсивности. Более внимательное изучение этой эволюции показывает, что на самом деле имеет место появление дискретных значений межплоскостных расстояний в такой последовательности по мере роста уровня гидрирования: 1.17–1.25–1.35 nm. Причем только линия 1.25 nm "смешана" с характерной для  $\text{O}_7$  линией 1.17 nm лишь при малых степенях гидрирования. (Отмеченное появление линий 1.55–1.70 nm в кислород-дефицитных образцах здесь не обсуждается). В работах [9,10] приведены картины изменений рентген-дифракционной картины в этой области, полученные при гидрировании пленок с малым шагом изменения состава пленки. Дискретность изменений здесь видна четко, а поскольку использовались  $c$ -ориентированные пленки, то отнесение указанных линий к рефлексам 00L сомнений не вызывает.

2.2.2. Сравнение индуцированных водородом изменений в координационной сфере меди и в параметрах решетки купрата бария-иттрия. Рассмотренные выше данные рентгендифракционных измерений хотя и свидетельствуют о структурных изменениях при гидрировании купрата и при последующем окислении гидрокупрата, но не дают информации о причинах изменений кристаллохимического характера в решетке. Речь идет, например, о связи между ростом параметра  $c$  и понижением валентности меди в результате восстановительного воздействия водорода. Качественно эта связь проявляется и при понижении валентности меди в результате удаления кислорода, но при этом количественные изменения значительно меньше, чем при внедрении водорода: 1.168 nm в  $\text{YBCO}_7$ , 1.187 nm в  $\text{YBCO}_6$ , 1.35 nm в  $\text{H}_2\text{YBCO}_7$ .

Рассмотрим это явление подробнее. Внедрение двух атомов водорода эквивалентно по восстановительному действию удалению одного атома кислорода и понижает формальную валентность меди с 2.33 для  $\text{YBCO}_7$  до 1.67 для  $\text{YBCO}_6$  или  $\text{H}_2 \dots \text{O}_7$ , что установлено экспериментально [5,6]. По более детальным представлениям, удаление кислорода ведет к формированию состояния  $\text{Cu}^{+1}$  в позиции  $\text{Cu}(1)$ . Еще более детальные модели рассматривают сложный процесс изменения зарядового состояния медь-кислородной подсистемы с перераспределением заряда между  $\text{Cu}(1)$  и апикальным кислородом. Однако в любом случае при удалении кислорода изменения зарядового состояния  $\text{Cu}(1)$  связаны с изменением координации  $\text{Cu}(1)$  кислородными ионами с "квадрата" в  $\text{YBCO}_7$  на "гантель" в  $\text{YBCO}_6$ . При промежуточных содержаниях кислорода от  $\text{O}_7$  до  $\text{O}_6$  существуют и трехкоординированные ионы  $\text{Cu}(1)$ : одно вакантное место в "квадрате" [13,14]. При внедрении водорода содержание кислорода не изменяется, но

**Таблица 2.** Характерные значения межплоскостных расстояний (nm) в образцах  $\text{H}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , соответствующие малым углам дифракции

x	y		
	6.4–6.7	6.8–7.0	7.4–7.8
< 0.5	1.68a		
	1.17s	1.17s }	
	1.24s }	1.25s }	
	1.77s }	[19]	
0.8–1.4	1.24s }	1.26s	
	1.55w }	1.25s	
	1.25	1.25 [9]	1.35 }
	1.26s }	1.26s }	1.18 }
1.8–2.0	1.34w }	1.29w }	
		[9], [10], [25]	[9], [25]
		1.35	1.35
		±0.03	±0.02

Примечание.  $x$  — число атомов водорода на ф.е.  $y$  — число атомов кислорода на ф.е.  $s$  — интенсивность линий  $> 20\%$  интенсивности линии (013).  $w$  — слабая, как правило, широкая линия.  $a$  — наблюдается в образцах с  $x \approx 0$ ,  $y \sim 6.5$ , полученных низкотемпературной обработкой [2]. Пары значений, объединенные скобкой, относятся к одному образцу.

заряды ионов меди и/или их окружения изменяются. Химический распад атомов водорода порождает электроны, заполняющие дырочные состояния в электронной подсистеме, и протоны, образующие либо  $\text{OH}^-$ -ионы в позиции кислорода, либо квазисвободные протоны в области, близкой к  $\text{Cu}(1)$ -плоскости. Поскольку градиент электрического поля (ГЭП) на ядре определяет частоту ЯКР- $\text{Cu}$ , то величина последней чувствительна к изменению как внешней электронной оболочки иона, так и координационной сферы ионов меди. Поэтому эволюция спектров ЯКР- $\text{Cu}$  должна была прояснить суть происходящих кристаллохимических изменений при внедрении водорода на атомном уровне.

В настоящее время интерпретация спектров ЯКР- $\text{Cu}$  в  $\text{LnBCO}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Cd}, \text{Nd}, \text{La}$  и т.п.) предполагает выделение линий, относящихся как к различным кристаллографическим позициям  $\text{Cu}(1)$  и  $\text{Cu}(2)$ , так и относящихся к изотопному дублету  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ . В дальнейшем изложении речь будет идти о линиях, относящихся к  $^{63}\text{Cu}(1)$ . В тех случаях когда возникали сомнения в отношении отнесения линий к  $\text{Cu}(1)$ - или  $\text{Cu}(2)$ -позиции, определялось время релаксации  $T_2$ , которое существенно различается по величине для этих двух позиций [13]. Кроме того, в ряде случаев исследовался спектр  $\text{H}_x\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  при температуре 1.2 К (вместо обычной 4.2 К). В этом случае упорядочение спинов Gd существенно влияло на ЯКР- $\text{Cu}(2)$ , но не ЯКР- $\text{Cu}(1)$ , что и являлось основанием для отнесения наблюдаемых линий к той или иной позиции [13].

В табл. 3 приведены литературные и собственные экспериментальные данные о частотах ЯКР- $\text{Cu}$  в  $\text{YBCO}$  разного химического состава по кислороду и водороду. Четко просматривается только одна тенденция: меньше валентность меди — выше частота ЯКР- $\text{Cu}$ . Поскольку  $\text{Cu}^{+1}$  имеет замкнутую электронную оболочку, то вклад в ГЭП на ядре  $\text{Cu}(1)$  вносят только окружающие ионы для случая  $\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2 \dots \text{O}_7$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Различие частот для  $\text{O}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  при одинаковой координации может быть объяснено небольшими различиями  $\text{Cu}-\text{O}$  расстояний (0.181 и 0.185 нм при комнатной температуре соответственно). Совпадение частот ЯКР- $\text{Cu}$  для  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2 \dots \text{O}_7$  скорее всего является случайным. Предположение о появлении  $\text{Cu}_2\text{O}$  как продукта химического разложения образца исключается, так как практически не выявлено образования сколько-нибудь заметных количеств  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Что касается  $\text{H}_2 \dots \text{O}_{7.8}$  и  $\text{O}_7$ , имеющих более высокую степень окисления меди, то в этом случае вклад в ГЭП вносит и электронная оболочка иона меди. Вероятно поэтому наблюдается примерно одинаковое снижение частоты ЯКР- $\text{Cu}$  по сравнению с  $\text{Cu}^{+1}$ -содержащими образцами  $\text{O}_6$  и  $\text{H}_2 \dots \text{O}_7$  на 8 и 7 МГц соответственно. Координационные числа (КЧ) для водородсодержащих образцов не определены экспериментально. Предполагается, что при гидрировании сохраняется КЧ-4 по кислороду для  $\text{Cu}(1)$ , но заряд этой координационной сферы понижается благодаря внедрению в нее протонов. При окислении гидроккупрата "излишний" кислород (т.е. сверх семи атомов на

**Таблица 3.** Частоты ядерного квадрупольного резонанса (МГц)  $^{63}\text{Cu}(1)$  в образцах  $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

x	y				
	6.0	6.5	7.0	7.4	7.8
0	30s	22w 24	22s		
0.5		27w 30	27w 30a		
		27 30	20b 27		
1.0			30		
			27	20	
1.4			30w	24 30	
2.0			27s 30w		20s 30vw

Примечание. *s* — сильная линия. *w* — в приведенной паре линий данная линия более слабая. *vw* — очень слабая, но различимая линия, как правило, уширенная. *a* — уширенная, перекрывающаяся с линией  $^{63}\text{Cu}(2)$ , 31.5 МГц. *b* — эта линия наблюдается после окисления образца (6.5/1.0). Частота ЯКР- $\text{Cu}$  в  $\text{Cu}_2\text{O}$  — 27 МГц.

ф.е.) заполняет "пустые" позиции в плоскости  $\text{Cu}(1)-\text{O}$ . Таким образом, в принципе возможно существование восьми атомарных ионов кислорода (или  $\text{OH}^-$ ) в элементарной ячейке и образование кислородного октаэдра вокруг  $\text{Cu}(1)$  (КЧ-6).

Поскольку именно координационная сфера  $\text{Cu}(1)$  под действием интеркалированного водорода претерпевает существенные изменения, то вопрос о месте локализации протонов и электронов, привносимых атомами водорода, решается на основе данных ЯКР- $\text{Cu}$  в пользу области кристаллической решетки вблизи базальной плоскости  $\text{Cu}(1)-\text{O}$ . Этот вывод полностью согласуется с результатами мюон-спинового исследования в [27,28].

Необходимо подчеркнуть, что приведенные в табл. 3 значения частот ЯКР являются единственными, проявляющимися при плавном изменении состава  $\text{O}_6 \rightarrow \text{O}_7$ ,  $\text{O}_7 \rightarrow \text{H}_2 \dots \text{O}_7$ ,  $\text{H}_2 \dots \text{O}_7 \rightarrow \text{H}_2 \dots \text{O}_{7.8}$ . Никакого сдвига этих базовых величин не наблюдалось, хотя уширение пиков, приводящее к понижению интенсивности в максимуме было "нормальным" явлением. Эволюция спектров ЯКР- $\text{Cu}$  по сути совпадает с описанной выше эволюцией спектров РД, когда наблюдалось появление определенных пиков малоугловой рентгеновской дифракции, но не их регулярный сдвиг. Совпадение поведения характеристик локальных (ЯКР) и макроскопически усредненных (РД) наиболее просто объяснить образованием новых фаз в матрице исходного соединения, например,  $\text{H}_2 \dots \text{O}_7$  в  $\text{O}_7$  или  $\text{H}_2 \dots \text{O}_{7.8}$  в  $\text{H}_2 \dots \text{O}_7$ . Причем соотношение "новая фаза/исходная фаза" меняется по мере поглощения водорода или кислорода. В каком виде реализуется смешанное состояние исходной и новой фаз? Если опираться на многочисленные исследования фазового состояния образцов  $\text{YBCO}_x$  с

промежуточным между  $6 < y < 7$  содержанием кислорода, то скорее всего речь может идти о микрогетерогенности, о доменной структуре, о "разделении фаз" ("phase separation") в электронной подсистеме. Во всяком случае, макроскопически заметного распада материала на отдельные компоненты не наблюдалось по данным рентген-фазового анализа. В то же время необходимо отметить, что термин "исходная фаза" не отражает сути дела. Лишь при небольших степенях гидрирования (менее одного атома на ф.е.) линия 31.5 MHz, характерная для  $^{63}\text{Cu}(2)$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , сохраняется, хотя и уширяется. Следовательно, в определенном смысле еще можно говорить о частичном сохранении исходной фазы  $\text{O}_7$ . Аргументом, хотя и косвенным, в пользу этого заключения является наблюдение сверхпроводимости с  $T_c \sim 70\text{--}80\text{ K}$  в гидрированных образцах до 0.8–1 атома Н на ф.е. Однако при больших содержаниях водорода спектр  $\text{Cu}(2)$  наблюдается лишь в области частот 70–110 MHz из-за антиферромагнитного упорядочения в плоскостях  $\text{Cu}(2)\text{--O}$ , что означает исчезновение исходной фазы  $\text{O}_7$ . Это коррелирует с отсутствием в спектре РД пиков, соответствующих межплоскостным расстоянием 1.17–1.19 nm, характерных для фазы  $\text{O}_7$ . При окислении гидрокупрата до  $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  высокочастотный спектр, образованный  $\text{Cu}(2)$ , "исчезает", что характерно и для сверхпроводящего  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Заметим также, что оксигидрокупрат — сверхпроводник с  $T_c$  в области 60–70 K по данным диамагнитных измерений. Однако в спектре ЯКР оксигидрокупрата наблюдается лишь одна сильная линия 20 MHz, относимая нами к  $\text{Cu}(1)$  по результатам релаксационных измерений. Необходимые специальные исследования выходят за рамки данной работы.

Подводя общий итог обсуждения результатов исследования водорода в купрате бария-иттрия, необходимо отметить, что интрекаляция водорода представляет собой сложный "обоюдострый" процесс взаимного влияния оксида-"хозяина" и водорода-"гостя".

Активная роль оксида  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  макроскопически проявляется в хемосорбции молекулярного водорода. На микроуровне она рассматривается не только как развал молекулы  $\text{H}_2$  на атомы ( $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ ), но и как пространственное разделение в решетке атомов Н на электроны и протоны ( $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + e^-$ ).

Активная роль водорода макроскопически проявляется в модификации физических и химических характеристик оксида. Так, установлено превращение металлородного купрата-сверхпроводника в полупроводник-антиферромагнетик, что ранее наблюдалось для кислород-дефицитных образцов. Более того, после гидрирования купрат бария-иттрия приобретает два совершенно новых свойства: способность увеличить содержание кислорода до восьми атомов на ф.е. и наличие высококомобильных протонов в решетке, мигрирующих независимо от кислородных ионов. На микроуровне модифицирующая роль водорода связывается с изменениями в медь-кислородной подсистеме купрата. Внедряющиеся

протоны трансформируют распределение зарядов в координационной сфере катионов меди, которые в свою очередь выступают в роли акцепторов внедрившихся "водородных" электронов. Наиболее ярко эти трансформации проявляются в эволюции спектров ЯКР- $\text{Cu}$ . Тот факт, что вариации частот ЯКР- $\text{Cu}$  имеют дискретный, а не плавный характер, свидетельствует о локализации происходящих изменений в определенной области кристаллической решетки. Совместное рассмотрение собственных и литературных данных позволяет отнести эти изменения к  $\text{Cu}(1)$ -ионам ("цепочечным"). Более того, речь идет об области, близкой к  $\text{Cu}(1)\text{--O}$  плоскости, если фиксировать положение протона на основе данных мюон-спиновой ротации [27,28]. По характеру поведения в процессе неупругого рассеяния нейтронов значительную часть протонов можно определить как механически свободные частицы, занимающие междоузлия кристаллической решетки. Доля протонов, вовлеченных в сильную связь  $\text{O}\text{--H}$  в  $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , по-видимому, незначительна.

Дискретность изменений локальных, фиксируемых ЯКР и макроскопически усредненных, фиксируемых рентген-дифракцией свидетельствует об образовании стехиометрических соединений, например  $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , через стадию их твердых растворов в матрице исходных материалов.

Автор благодарен за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов В.М. Егорову, И.Н. Зимкину, Ю.П. Степанову, Б.Т. Мелеху (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), [H. Lütgemeier](#), Ch. Freiburg, P. Menfells (FZ Julich, Germany), Ph. Colomban и R. Baddour-Hadjean (LADIR-CNRS, Thiais, France) и F. Parker (RAL, Chilton, UK).

## Список литературы

- [1] C.W. Chu, D.H. Hor, L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Z. Wang. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 405 (1987).
- [2] E.K. Shalkova, Yu.M. Baikov, T.A. Ushakova. *Superconductivity* **5**, 1, 22 (1992).
- [3] T. Hirata. *Phys. Stat. Sol.* **156**, 2, 227 (1996).
- [4] Ю.М. Байков. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **7**, 7, 1208 (1994).
- [5] Yu.M. Baikov, S.E. Nikitin. *Solid State Ionics* **86–88**, 673 (1996).
- [6] Ю.М. Байков. *ЖНХ* **43**, 1, 22 (1998).
- [7] Ю.М. Байков, С.Е. Никитин, Ю.П. Степанов, В.М. Егоров. *ФТТ* **39**, 823 (1997).
- [8] Yu.M. Baikov, S.E. Nikitin. In: *Proc. 3th International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*. Paris, France 31.08–5.09.1997 / Ed. by T.A. Ramanarayanan. *Electrochemical Soc. Inc. Proc.* **97–24**, 390 (1997).
- [9] W. Gunther, R. Schöllhorn. *Physica* **C271**, 241 (1996).
- [10] R. Borner, W. Paulus, R. Schöllhorn, B. Kabius, J. Schubert. *Advanced Materials* **7**, 1, 55 (1995).
- [11] П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева. *Водород и физические свойства металлов и сплавов: Гидриды переходных металлов*. Наука, М. (1985). 232 с.



- [12] H. Yasuoka, T. Shimizu, T. Imai, S. Sasaki, Y. Ueda, K. Kosuge. *Hyperfine Interactions* **49**, 167 (1989).
- [13] I. Heinemaa, H. Lütgemeier, S. Pekker, G. Krabbes, M. Buchgeister. *Appl. Magn. Resonance* **3**, 689 (1992).
- [14] H. Lütgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schöhlhorn, Ch. Niedermayer, I. Heinemaa, Yu. Baikov. *Physica* **C267**, 191 (1996).
- [15] Ph. Colomban, J. Tomkinson. *Solid State Ionics* **97**, 123 (1997).
- [16] Yu.M. Baikov, W. Gunther, V.P. Gorelov, P. Colomban, R. Baddour-Hadjean. *Ionics* **4**, 5/6, 347 (1998).
- [17] Ю.М. Байков. *ЖНХ* **43**, 2, 192 (1998).
- [18] Yu.M. Baikov, E.K. Shalkova, T.A. Ushakova. *Superconductivity*: **6**, 3, 349 (1993).
- [19] M. Yoshimura, S. Inoue, Y. Ikuma. *Solid State Ionics* **49**, 39 (1991).
- [20] K.D. Kreuer. *Chem. Mater.* **8**, 3, 610 (1996).
- [21] Yu.M. Baikov, E.K. Shalkova. *J. Sol. Stat. Chem.* **97**, 224 (1992).
- [22] Ю.М. Байков, Б.С. Николаев, Т.А. Перевалова, Е.К. Шалкова, Б.Ш. Элькин. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **24**, 615 (1988).
- [23] K.D. Kreuer, W. Muench, M. Ise, A. Fuchs, U. Traub, J. Maier. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 9, 1344 (1997).
- [24] J. Tomkinson. *Spectrochim. Acta* **48**, A3, 329 (1992).
- [25] Ю.М. Байков, В.М. Егоров, И.Н. Зимкин, Ю.П. Степанов. *ЖНХ* **42**, 10, 1620 (1997).
- [26] Sh. Edo, T. Takama. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 3956 (1998).
- [27] H. Glückler, Ch. Niedermaier, G. Nowitzke, E. Recknagel, J. Budnick, A. Weidinger, J. Less-Common. *Met.* **164–165**, 1016 (1990).
- [28] W.K. Dawson, C. Boekema, L. Lichti, D.W. Coone. *Physica* **C183–189**, 1221 (1991).