

Электропроводность гидрогенизированного купрата бария–иттрия и окисленного гидрокупрата при 300–450 К

© Ю.М. Байков, С.Е. Никитин, Ю.П. Степанов, В.М. Егоров

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

(Поступила в Редакцию 9 декабря 1996 г.)

Электропроводность керамических образцов с общей формулой $H_xBa_2YCu_3O_{7+z}$ измерялась в процессе гидрирования (образования гидрокупрата) и последующего окисления (образования оксигидрокупрата). Гидрокупрат ($x > 0$, $-0.1 < z < 0$) синтезировался при обработке исходной керамики $Ba_2YCu_3O_{6.9}$ водородом под давлением 50 кПа при 450 К. Оксигидрокупрат ($x = 2$, $z \leq 1.5$) синтезировался при обработке предварительно гидрогенизированной керамики, т.е. состава $H_2Ba_2YCu_3O_{6.9}$, кислородом под давлением 70 кПа при 470 К. Для электрофизических измерений использовался четырехточечный метод на постоянном токе. Измерения проводились в области температур 300–450 К и составов $0 < x < 2.1$, $-0.1 < z < 1.5$. Удельное сопротивление образцов возрастало почти на шесть порядков в результате гидрогенизации от $x = 0$ до 2 и уменьшалось на три порядка в результате окисления от $z = -0.1$ до 0.8 с $x = 2$. Обнаружен эффект поляризации электродов, связанный, по-видимому, с ионными процессами на границе электрод–керамика. Экспериментально обнаружено существенное влияние паров воды на электрофизические параметры системы гидрокупрат–медные электроды.

Недавно Байков и др. сообщили об изучении физико-химических свойств гидрогенизированного барий-иттриевого купрата, в том числе об обнаружении методом изотопного обмена высокой подвижности водорода в $H_2Ba_2YCu_3O_{7+z}$ ($-0.1 \leq z \leq 0.8$) [1–4]. Последний результат открывает перспективу найти достаточно высокую протонную проводимость в водородсодержащих купратах бария–иттрия. Однако было ясно, что изначально металлическая проводимость купратов семейства $Ba_2LnCu_3O_7$ (Ln — иттрий или редкоземельный элемент) будет “маскировать” более слабую ионную проводимость до тех пор, пока электронный вклад не будет существенно снижен в результате модифицирования материала, например гидрированием. В принципе такая возможность следует из работы [5], где сообщалось об электропроводности гидрированных тонких пленок $Ba_2YCu_3O_7$ в интервале температур ниже 300 К. Измерения эффекта Холла [5] показали, что p -тип проводимости сохраняется до $x = 2$, но концентрация носителей зарядов существенно уменьшается, хотя их подвижность практически не изменяется (по крайней мере, до $x = 0.8$). Поэтому в [5] был сделан вывод о том, что позиции внедренного водорода находятся вблизи плоскостей медькислородных цепочек $O-Cu(1)-Cu(1)-O$. Химическое состояние соответствует фактически гидроксидному иону [2,4] или более сложным комплексам, содержащим $O-H$ -связь (H_2O , $O-H-O$) [5].

Однако обнаруженная в [1–4] достаточно высокая подвижность водорода в $H_2Ba_2YCu_3O_7$ может быть обусловлена не миграцией OH^- или H_2O по вакансиям, а прыжками протона по сетке кислородных ионов. Говоря “достаточно высокая”, мы имеем в виду коэффициент диффузии $10^{-10}-10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ в интервале температур 400–470 К, величина которого такая же, как у высокотемпературных протонных проводников при 800–1000 К [6]. Именно поэтому область температур

400–470 К была выбрана нами для измерений электропроводности, а поскольку этот интервал температур оптимален для гидрирования исходного купрата и окисления гидрокупрата, то измерения проводились как в ходе химической обработки, когда состав по водороду или кислороду плавно изменяется, так и в условиях неизменного химического состава. Такие измерения электропроводности проводились впервые, и поэтому авторы не могли заранее предусмотреть все возможные или необходимые вариации условий измерений. В настоящей работе сообщается о главных тенденциях в изменении электропроводности водородсодержащего купрата бария–иттрия при 450 К с изменением состава керамики по водороду и кислороду.

1. Эксперимент

Керамические образцы готовились по стандартной оксидно-карбонатной технологии. Согласно данным рентгенофазового анализа, они являлись однофазными, имели орторомбическую решетку $Ba_2YCu_3O_y$, а по данным иодометрического анализа средней валентности меди содержание кислорода составляло $y = 6.9$ атомов на формульную единицу. В настоящей работе использовались образцы с плотностью 80% от теоретической, т.е. вычисленной по параметрам решетки. Они позволяли проводить гидрирование за разумное время (не более двух суток) и получать равномерное по объему керамики распределение внедряемых атомов водорода и кислорода. Образцы имели размер $16.1 \times 15.2 \times 3 \text{ mm}$. Вес образца и его размеры были выбраны исходя из оптимального соотношения между количеством молей твердой фазы и числом молей поглощаемых газов, которое определялось по падению давления газа (водорода или кислорода) в калиброванном объеме кварцевого реактора манометри-

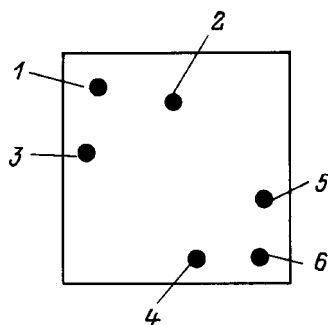


Рис. 1. Схема расположения электродов на изучаемом образце керамики. 1 — катод, 2, 5 — потенциальные электроды, 3, 4 — электроды сравнения, 6 — анод.

чески. Процесс гидрирования и окисления развивался в точном соответствии с ранее полученными данными [4].

Удельное сопротивление образца ρ в процессе гидрирования и последующего окисления измерялось по стандартной четырехконтактной методике. Для измерения поляризационных потенциалов, возникающих при пропускании тока через образец в процессе гидрирования, а также для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) контакта металлический электрод-гидрокупрат образец был снабжен двумя дополнительными электродами сравнения. Эти электроды были расположены вблизи анода и катода. Расстояние между потенциальными электродами составляло 1 см, а между электродами токовыми и сравнения — 0.5 см. Исходя из соображений о возможном сравнении химических потенциалов меди в металле и в купрате во время водородной обработки, мы использовали медные электроды и для электрофизических и для электрохимических измерений (в данной статье последние представлены фрагментарно). Электроды наносились на исходный керамический образец до химической обработки методом магнетронного напыления, имели форму тонкого плоского диска толщиной 0.2–0.3 μm и диаметром 3 мм и служили площадками, к которым припаивались медные провода, выведенные из реактора через уплотнения. Для пайки использовалось олово чистотой 99.9%. На рис. 1 показано расположение электродов: 1 и 6 — токовые, 2 и 5 — потенциальные, 3 и 4 — электроды сравнения. Отметим, что при данном расположении электродов существует некоторая неопределенность в оценке геометрического фактора при расчете ρ . Мы использовали усредненное значение площади поперечного сечения 0.45 cm^2 . Разброс в величинах ρ , полученных при использовании перестановок потенциальных и токовых контактов в различных комбинациях, не превышал 10%.

Для оценки корректности измеряемых значений сопротивления как характеристики объема образца были проведены оценки сопротивлений контактов, ”включенных” последовательно с объемом образца. ВАХ анодного и катодного контакта, измеренные относительно электродов сравнения, были симметричными и практически

линейными до тех пор, пока содержание водорода не превышало $x = 1.5$. При $x > 1.5$ ВАХ становились заметно нелинейными. В этих случаях сопротивление контактов оценивалось по наклону ВАХ в низковольтной области. Сопротивление контактов для образцов с содержанием водорода $0.08 < x < 2$, определенное из ВАХ, в интервале температур 273–450 К не превышало 120 $\text{k}\Omega$ при $x = 2$ и при этих температурах было в 3–4 раза больше сопротивления образца. Максимальное сопротивление ячейки (контакты+образец) составляло 200 $\text{k}\Omega$ и не превышало 5% от входного сопротивления вольтметра. Таким образом, контактные сопротивления и геометрический фактор не вносили существенной погрешности в измерения. В работе были использованы стандартные электрические приборы. Исходные образцы купрата $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.9}$ имели удельное сопротивление $1.5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ при комнатной температуре и $T_c = 90 \text{ K}$. Отметим, что сверхпроводимость выше 77 К сохранялась до содержания водорода $x = 1$, что совпадает с данными [5].

Измерения проводились в калиброванном кварцевом сосуде, который соединялся с насосами, системой хранения газов (H_2 , O_2 , H_2O) и масс-спектрометром для анализа химического и изотопного состава газов. Требуемая температура создавалась регулируемой электрической печью и измерялась термопарой, припаянной к образцу в точке 4. При необходимости сменить газовую атмосферу, особенно при вакуумировании, или измерения количества поглощенного газа реактор с образцом охлаждался до комнатной температуры. Это позволяло избежать неконтролируемой потери водяных паров, уравновешенных с образцом при 450 К (200 Па), и точнее определить изменение количества поглощенного водорода или кислорода, так как калибровка производилась при комнатной температуре.

2. Результаты

1) Электропроводность. Рис. 2 показывает главный результат работы — зависимость удельного сопротивления керамического образца $\text{H}_x\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7+z}$ от содержания водорода (x) или кислорода ($7+z$) при 450 К. Для удобства сравнения и последующего обсуждения данные для гидрокупрата с $z = -0.1$ и переменного x и для оксигидрокупрата с $x = 2.1$ и переменного z представлены на одном рисунке. Движение направо по нижней горизонтальной оси означает возрастание содержания водорода при постоянном содержании кислорода ($7+z = 6.9$), а движение налево по верхней горизонтальной оси означает возрастание содержания кислорода при постоянном содержании водорода $x = 2.1$.

Зависимость электропроводности от содержания водорода и кислорода в образце изучалась в двух вариантах: 1) *in situ*, т.е. в ходе процесса гидрирования или окисления, когда образец находился под ”рабочим”, т.е. принудительно созданным, давлением H_2 или O_2

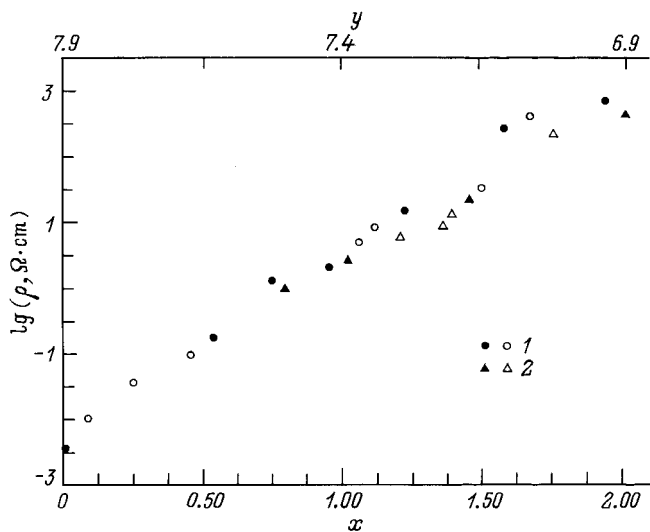


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления образца от содержания водорода- x и кислорода $y = 7 + z$ (температура равна 450 К). 1 — переменное содержание водорода $0 < x < 2$ и постоянное содержание кислорода $y = 6.9$, 2 — переменное содержание кислорода $6.9 < y < 7.5$ и постоянное содержание водорода $x = 2.1$. Светлые значки относятся к измерениям *in situ*.

(100–300 кПа); 2) после удаления водорода (или кислорода) из реактора, когда образец оставался лишь под давлением ”собственных” водяных паров, величина которого обусловлена физико-химическим равновесием, согласно [4]. Как видно из рис. 2, существенной разницы между описанными выше двумя вариантами измерения проводимости нет. В то же время состав газовой атмосферы над образцом в этих двух случаях различается принципиально. В случае *in situ* это смесь принудительно введенных H_2 (или O_2) и ”собственных” водяных паров, которые во втором случае являются уже единственной газовой компонентой. Таким образом, напрашивается вывод о том, что электропроводность образцов гидрокупрата и оксигидрокупрата не зависит от давления водорода и кислорода, если состав твердой фазы один и тот же. Это условие в наших экспериментах выполнялось с приемлемой точностью. Действительно, скорость поглощения водорода при 450 К была около $\Delta x/\Delta t = 0.1 \text{ h}^{-1}$ для $x < 1$ и затем 0.03 h^{-1} и даже меньше при 50 кПа и 450 К. Скорость поглощения кислорода была немного меньше. Естественно, что за 2–3 min, необходимые для проведения измерений при одном фиксированном значении давления, и при 4–5 точках, выбранных в интервале 0.1–50 кПа, состав твердой фазы изменялся не более чем на 0.03 атома водорода или кислорода на формульную единицу, что, согласно данным рис. 2, означает изменение проводимости образца не более чем на 1%. Действительно, $\Delta \lg \rho/\Delta x \approx 2.5$, т.е. при $\Delta x/\Delta t = 0.03 \text{ h}^{-1}$ $\Delta \lg \rho/\Delta t \approx 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, т.е. изменение $\Delta \rho$ за одну минуту не превышает 0.2%.

Для проверки корректности заключения о независимости проводимости (сопротивления) образца от давления водорода (кислорода) были поставлены специальные эксперименты с вариацией давления водорода и кислорода в реакторе. Опыты были поставлены с образцами нескольких составов, включая $x = 2.1, z = -0.1$. Однако в этом случае необходимо было проводить измерения с учетом указанной выше оценки скорости изменения ρ с изменением состава. Поскольку скорость поглощения водорода $\sim p^{1/2}$, лишь при больших давлениях ”задержка” с измерениями могла привести к неправильному выводу о зависимости $\rho(p)$, хотя здесь могла быть проведена определенная градуировка. Однако в пределах точности наших измерений обнаружить зависимость ρ от давления водорода или кислорода не удалось.

В то же время мы наблюдали достаточно быстрый отклик сопротивления образца с $x = 2$ на изменение давления водяных паров в реакторе в отсутствие водорода или кислорода. Эффект состоял в немедленном уменьшении сопротивления образца, а точнее, сопротивления системы образец+электроды после быстрого снижения давления пара над образцом, и наоборот. Рис. 3 показывает временную зависимость сопротивления образца при изменении давления водяных паров над образцом при 450 К без водорода или кислорода в реакторе. Наша точка зрения на этот необычный результат изложена в разделе 3.

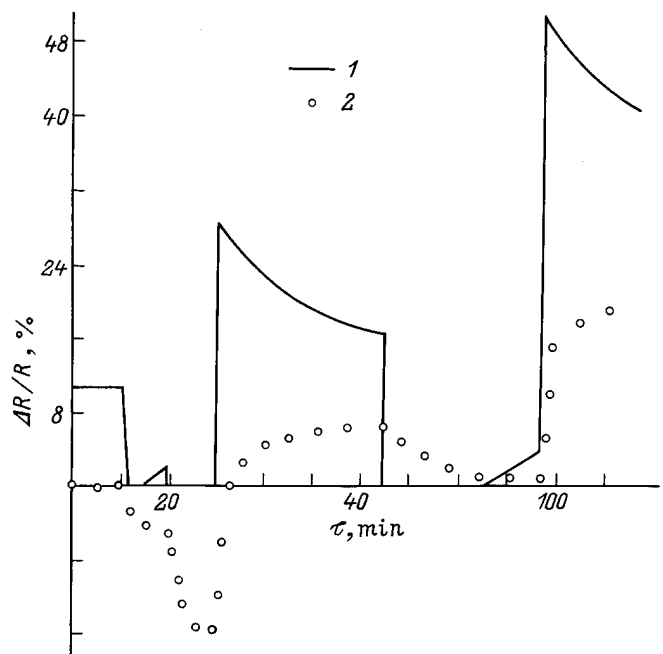


Рис. 3. Относительные изменения сопротивления системы керамика+электроды при изменениях давления водяного пара в реакторе (450 К, $x = 2.1, y = 6.9$). 1 — ход изменения давления паров воды в реакторе: резкий рост обусловлен инъекцией, плавное падение — поглощением образцов (абсорбцией), резкое падение — откачкой криоловушкой, 2 — относительное изменение сопротивления.

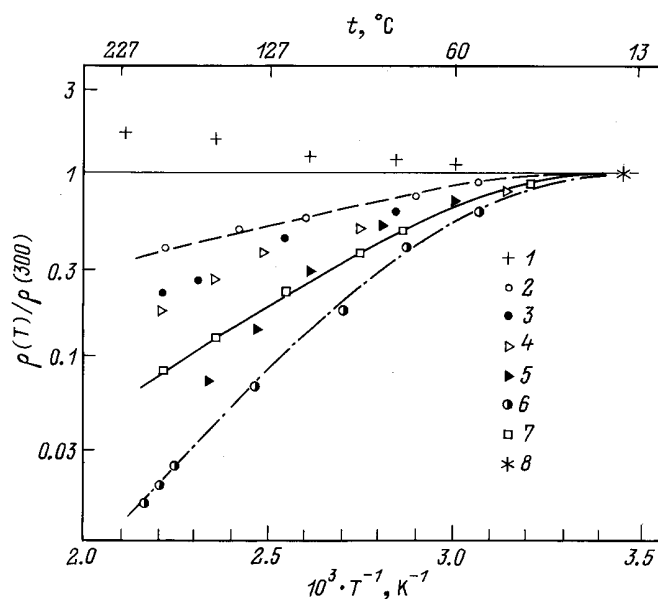


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления образцов $H_xBa_2YCu_3O_y$ различного состава $\rho(T)/\rho(300)$ от температуры. x : 1 — 0, 2 — 0.53, 3 — 0.73, 4 — 0.95, 5 — 1.5, 6, 7 — 2.0. Кривые 1–6 соответствуют одному содержанию кислорода ($y = 6.9$), кривая 7 соответствует $y = 7.5$. 8 — точка, соответствующая $T = 300$ К.

В ходе экспериментов была исследована также температурная зависимость удельного сопротивления образцов различного состава. Эта зависимость определялась при ступенчатом нагревании вакуумированного реактора с образцом от комнатной температуры до 450 К (рис. 4). Эта зависимость составов представлена в координатах $\lg\{\rho(T)/\rho(300)\} - T^{-1}$, где $\rho(T)$ и $\rho(300)$ — проводимости, измеренные при температуре T и комнатной температуре. Относительные координаты выбраны для удобства сравнения температурного хода для разных составов. Учитывая выявленное резкое влияние давления водяного пара на проводимость, заметим, что эти данные соответствуют результатам, полученным под давлением "собственных" водяных паров, величина которого изменяется с температурой и с составом.

2) Поляризационные явления и физико-химические процессы на электродах. Как отмечалось выше, главной задачей данной работы являлось изучение электропроводности водородсодержащей керамики. Предполагалось изучать процессы на электродах лишь с целью корректного измерения сопротивления образца как целого. Однако два обстоятельства вынудили уделить несколько большее внимание вопросам, которые, скорее, следует отнести к категории электрохимических. Во-первых, высокая подвижность протона позволяла надеяться на достаточно высокую протонную проводимость. Во-вторых, именно в ходе опытов, направленных на поиск протонной или, вообще говоря, ионной проводимости, были обнаружены поляризационные явления, которые свидетельствовали о достаточно интенсивных

электрохимических процессах при пропускании электрического тока через керамику. Поэтому были проведены эксперименты, в ходе которых осуществлялось длительное пропускание постоянного тока через образец, сопровождавшееся масс-спектрометрическим анализом газовой фазы, прежде всего поиском H_2 и O_2 в реакторе как результата электрохимических процессов, что могло бы послужить аргументом в пользу того или иного ионного носителя тока (H^+ , OH^- и т.п.). Кроме того, предполагалось "усилить" замеченные поляризационные явления.

С точки зрения выделения H_2 и O_2 при длительном пропускании тока результат опытов оказался отрицательным: с учетом барометрической чувствительности даже 1% тока на расходовался на газовыделение. Однако при длительном пропускании тока через образцы с $x > 1$ наблюдалась заметная поляризация токовых электродов. При этом после выключения тока наблюдалось медленное (несколько минут и более) спадание поляризационных потенциалов обоих токовых электродов относительно электрода сравнения и последующее сохранение некоторой разности потенциалов на ячейке после выключения тока. Знак спадавшей части разности потенциала совпадал с направлением пропущенного через образец тока в данном конкретном опыте, а знак сохранявшейся части потенциала определялся направлением тока, заданного в первом из опытов по длительному пропусканию тока. Величины "сохранившихся" потенциалов анода и катода были различны, и поэтому между токовыми электродами для образцов с $1 < x < 2$ потенциал в 2–3 мВ сохранялся несколько дней без изменения величины. Эта батарея могла производить ток около 1 μA .

Для образцов с $x > 1.5$ была четко выражена нелинейность катодных и анодных ВАХ, отмеченная нами в [4], с характерными точками перегиба в области величин электродных потенциалов от 1 до 2 В, что также может быть связано с протеканием электрохимических процессов на или вблизи электродов. Поскольку ВАХ были симметричными относительно перемены знака приложенного напряжения, их трудно объяснить выпрямлением чисто электронного тока на границе полупроводник–металл. Величины сопротивлений, связанных с границей анод–электролит, при гидрогенизации были в 3–4 раза больше, чем для границы катод–электролит. Интересно отметить, что зависимость сопротивления обоих контактов от состава была симбатна зависимости удельного сопротивления образца от состава и температуры.

3. Обсуждение результатов

1) Электронно-дырочная проводимость и взаимодействие образцов с газовой фазой. Большинство полученных результатов может быть объяснено исходя из представления о преимущественной электрон-дырочной проводимости изученных образцов, величина и характер которой изменяются в

результате внедрения водорода — донора электронов — и кислорода — акцептора электронов. Так, поразительно хорошее совпадение величин проводимости, полученных при гидрогенизации исходного купрата и при окислении гидрокупрата и представленных на рис. 2, так что масштабы изменения содержания кислорода и водорода различаются вдвое, может быть наиболее просто объяснено на основе предположений, и выдвинутых в [7]: каждый атом кислорода производит такое же влияние на число электронов в $H_xBa_2YCu_3O_y$, как два атома водорода. Водородный атом в оксиде "распадается" на протон, вступающий в связь с кислородом, и электрон, который конкретно в барий-иттриевом купрате аннигилирует с дыркой, уменьшая тем самым число основных носителей заряда. Напротив, атом кислорода, оказавшись в решетке, захватывает два электрона, чтобы превратиться в ион кислорода, и тем самым генерирует две дырки, что приводит к увеличению числа основных носителей и, следовательно, проводимости. Говоря о *p*-типе проводимости в изучаемых образцах, мы исходим из собственных экспериментальных наблюдений знака термоэдс для образцов с $x \leq 2$, свидетельствующего о дырочной проводимости. Это очень похоже на поведение "родительского" $Ba_2YCu_3O_7$ при изменении содержания кислорода. Известно, что при $y = 7$ купрат бария–иттрия — дырочный проводник. Несмотря на удаление части кислорода и переход металл-полупроводник, *p*-тип проводимости сохраняется по крайней мере до $y = 6.1$, что, принимая цитированное выше предположение [7], эквивалентно внедрению 1.8 атома водорода.

Однако эти соображения об изменении концентраций электронов и дырок в процессе гидрирования и окисления объясняют эксперимент только качественно. Экспоненциальная зависимость ρ от состава (рис. 2) показывает, что гидрогенизация исходного купрата и окисление гидрокупрата изменяют не только концентрацию носителей заряда, но и энергетические характеристики электронно-дырочной подсистемы купрата. Исчезновение металлического типа проводимости после $x > 0.5$ свидетельствует о возникновении запрещенной зоны. По-видимому, ее ширина плавно изменяется с увеличением содержания водорода, а при окислении гидрокупрата развитие идет в обратном направлении. Выдвинутое предположение подтверждается тем, что температурная зависимость проводимости меняется с металлической на характерную для полупроводниковых материалов, а крутизна последней возрастает (падает) по мере возрастания содержания водорода (кислорода). Отметим, что температурные зависимости проводимости в координатах $\lg \rho - T^{-1}$ (рис. 4) при $x > 0.7$ не соответствуют чисто аррениусовскому типу, так как намечается изменение наклона кривой при приближении к комнатной температуре. Такой перегиб в температурной зависимости удельного сопротивления может означать, например, переход от примесной к собственной проводимости.

Быстрый отклик на изменения давления паров воды над образцом с $x = 2$ при практически неизменном

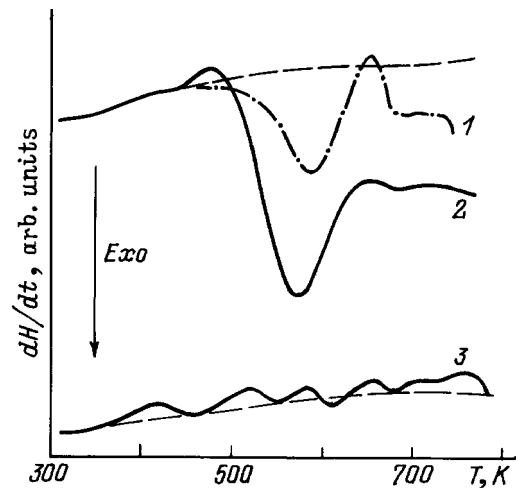


Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии образцов гидрокупрата бария–иттрия с различным содержанием водорода и кислорода. 1 — $H_1Ba_2YCu_3O_{6.9}$, экзотермический эффект 18 кДж/моль, 2 — $H_2Ba_2YCu_3O_{6.9}$, экзотермический эффект 54 кДж/моль, 3 — $H_2Ba_2YCu_3O_{7.8}$, слабые эндотермические эффекты. Величины тепловых эффектов относятся к интервалу температур 500–650 К. Штриховыми кривыми показаны базовые линии (нулевого эффекта), полученные при повторном нагреве. Стрелкой указано направление выделения тепла. Базовые линии кривых 1 и 2 совмещены для удобства сравнения. Скорость нагрева составляет 20°С/мин.

составе образца также можно объяснить, учитывая полупроводниковый характер проводимости гидрокупрата. Традиционное объяснение подобного рода влияния адсорбции на проводимость оксидов основано на предположении о существенном изгибе зон вблизи поверхности и возникновении вследствие этого обогащенных или обедненных слоев с повышенной или пониженной проводимостью соответственно. Подобные изменения сопротивления образца при адсорбции паров наблюдаются у спеченных полупроводниковых материалов, если толщина обогащенного или обедненного слоя сравнима с размером перемычек, соединяющих крупные кристаллиты [8].

2) Электрохимические процессы в измерительной ячейке. Хотя электронно-дырочная проводимость в образцах гидро- и оксигидрокупратов, несомненно, превалирует, нельзя утверждать, что для образцов с содержанием водорода $x > 1$ ионная составляющая проводимости отсутствует. Существование электрохимических процессов достаточно убедительно проявляется в опытах с длительным пропуском постоянного тока через образец. Различие в сопротивлении анода и катода, а также большие времена релаксации поляризационных потенциалов весьма характерны для ионных процессов. Таким процессом, в частности, может явиться непосредственный перенос ионов при пропуске тока (протоны, OH^- -ионы, ионы кислорода). Оценка протонной проводимости путем пересчета коэффициента

диффузии водорода, определенного в [4] методом изотопного обмена, по формуле Нернста–Эйнштейна дает величину проводимости порядка $10^{-4}–10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ для $x = 2$ при температурах 400–470 К. Однако измеренная нами проводимость заметно выше даже при $x = 2$, что и объясняет малый вклад протонной проводимости в полную проводимость и необнаруженное в эксперименте выделение водорода. В последующих экспериментах мы попытаемся блокировать электронную проводимость, используя оксиды с чисто ионной проводимостью.

Наблюдаемые проявления электрохимических процессов могут быть объяснены также как результат химических превращений под действием тока вблизи анода и катода. Медь существует в купрате в нескольких состояниях: Cu^+ , Cu^{2+} и даже Cu^{3+} . Последнее, скорее всего, исчезает при $x > 1$, а средняя валентность меди, определенная методом иодометрического титрования, остается в интервале 1.67–2.00, уменьшаясь при гидрировании и возрастая при окислении, но, по-видимому, в бестоковом режиме валентность меди в среднем по образцу постоянна. Под действием пропускаемого тока вблизи анода и катода средняя валентность меди изменяется, отклоняясь от среднего значения по образцу, что и приводит к наблюдаемому на опыте изменению поведения анода и катода. Благодаря компенсации заряда за счет локального перераспределения подвижных протонов такие состояния могут быть достаточно стабильными. Подобная модель используется при описании электрохромного эффекта в оксидах металлов с переменной валентностью [9]. В пользу гипотезы о стабилизации состояний прикатодного и прианодного "состояний" электролита могут быть приведены данные, свидетельствующие о высоком уровне метастабильности $\text{H}_2 \dots \text{O}_{6,9}$ вблизи исследованного интервала температур, обнаруженной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по методике, детально описанной в [10] (рис. 5). Для сравнения приведены спектры ДСК для двух других составов ($\text{H}_1 \dots \text{O}_{6,9}$ и $\text{H}_2 \dots \text{O}_{7,8}$), характеризующиеся иным, количественно более низким, уровнем метастабильности (здесь для наглядности опущена катионная часть химических формул). Если в результате электрохимических процессов (т.е. химических реакций или переноса ионов от катода к аноду или наоборот) состав приэлектродных пространств начинает отличаться от состава основного материала, то это означает образование вблизи анода и катода областей, различающихся по составу между собой и с основной фазой $\text{H}_2 \dots \text{O}_{6,9}$, однако энергетически эти фазы могут быть более стабильны, чем основной материал. Разница химических потенциалов любых компонент этих фаз (ионов, электронов) и формирует наблюдаемую достаточно стабильную разность потенциалов на токовых электродах.

В заключение отметим, что впервые полученные данные об электропроводности купрата бария–иттрия в ходе насыщения его водородом, а также последующего окисления гидрокупрата могут представлять интерес как для практических целей (например, для оценки возможности

использования в качестве газовых сенсоров, соединений в топливных элементах и т.п.), так и для расширения представлений о поведении электронной подсистемы оксидов вообще и со сверхпроводящими свойствами в частности. Последнее тем более важно, что купрат бария–иттрия часто является модельным объектом при изучении фундаментальных проблем сверхпроводимости.

Конечно, некоторые вопросы остались открытыми. Прежде всего это относится к быстрой реакции на изменение давления паров воды над образцом и определению роли объема и приэлектродного пространства. Не удалось также определить область концентраций водорода, где проявлялся бы тот или иной тип ионной проводимости. Эти вопросы будут предметом последующих исследований, тем более что материал со смешанной электронно–ионной проводимостью мог бы представить серьезный технический интерес.

Авторы благодарят Б.А.-Т. Мелеха за предоставленные образцы керамики купрата бария–иттрия.

Исследования, представленные в настоящей работе, были выполнены при финансовой поддержке частично гранта NTY000 Международного научного фонда, частично гранта NTY300 Международного научного фонда и правительства России, а также гранта 95-03-08001а Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] Ю.М. Байков, Ю.П. Степанов, В.Э. Гасумянц, А.Ю. Григорьев. Письма в ЖТФ **20**, 17, 38 (1994).
- [2] H. Luetgemeier, S. Schmenn, Yu. Baikov, Solid State Commun. **94**, 4, 283 (1995).
- [3] Yu.M. Baikov. ISSI Lett. **6**, 1, 1 (1995).
- [4] Yu.M. Baikov, S.E. Nikitin. Sol Stat. Ion. **86–88**, 673 (1996).
- [5] G. Dortmann, J. Erxmeyer, S. Blaesser, J. Steiger, T. Paatsch, A. Weidinger, H. Karl, B. Strizker. Phys. Rev. **B49**, 1, 600 (1994).
- [6] Yu.M. Baikov, E.K. Shalkova. J. Sol. Stat. Chem. **96**, 1, 24 (1992).
- [7] I. Harrington, C. Korn, S.D. Goren, H. Shaked, G. Kimmel. Physica **C226**, 255 (1994).
- [8] Полупроводники. Под ред. Н.Б. Хенней. Иностран. лит., М. (1962). 468 с. (Semiconductors / Ed. N.B. Hannay. American Chemical Society, Monograph Series, N. Y.–London).
- [9] C. Bechinger, G. Oefinger, S. Herminghaus, P. Leiderer, J. Appl. Phys. **74**, 7, 4527 (1993).
- [10] V.M. Egorov, Yu.M. Baikov, V.A. Berstein, Yu.P. Stepanov, F.A. Chudnovskii. J. Thermal Analysis **38**, 1123 (1992).