

05.3;05.4;12

©1994

**СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И ВЫСОКАЯ
ПОДВИЖНОСТЬ ПРОТОКА
В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ
КУПРАТАХ СЕМЕЙСТВА 123
С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
КИСЛОРОДА**

*Ю.М.Байков, Ю.П.Степанов,
В.Э.Гасумянц, А.Ю.Григорьев*

Купраты семейства 123, т. е. состава $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (далее $R\text{BCO}_y$), где R есть иттрий или редкоземельный элемент, благодаря способности меди изменять свою формальную валентность от 1 до +3, обладают рядом интересных свойств, среди которых наиболее привлекательным является сверхпроводимость, хотя нередко обсуждается возможность использования этих соединений как ионных проводников или катализаторов. Для осуществления этих возможностей необходимо направленное воздействие на электронную и/или атомную подсистемы оксида, прежде всего с помощью допирования. Известно [1], что допирование водородом купратов семейства 123 приводит к подавлению сверхпроводимости при концентрации водорода (x) два и более атома на элементарную ячейку. Исходя из аналогии с другими перовскитами, где наличие элемента с переменной валентностью (Ti, Ge) также обуславливает внедрение водорода [2], мы начали изучение подвижности протонов в гидрированных $R\text{BCO}_y$ с $y = 6.9$ методом изотопного обмена. Если подвижность протона осуществляется прыжками по сетке кислородных ионов, то она, как правило, достаточно высока и представляет немалый технический интерес. Изучая физико-химические свойства гидрированных купратов семейства 123, мы обнаружили, что они поглощают дополнительно кислород при относительно низких температурах (470 K) в количестве до 1 атома на элементарную ячейку, т.е. вероятно образование соединения H_2RBCO_8 . Ранее об этом явлении, насколько нам известно, не сообщалось.

В нашем сообщении приводятся физико-химические данные об этом соединении и результаты предварительной оценки его диамагнитных свойств и подвижности протона в нем.

Синтез осуществлен в два этапа. Сначала проведено гидрирование исходного порошка состава $R\text{BCO}_y$ ($R = \text{Y}, \text{Eu}$,

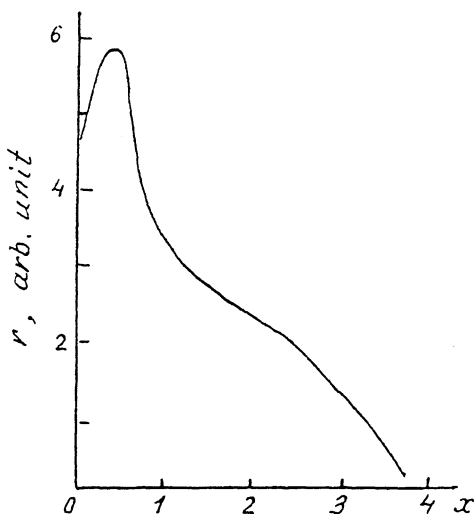


Рис. 1. Зависимость скорости реакции (r) водорода от концентрации водорода в оксиде (x — атомов водорода на элементарную ячейку). Скорость реакции определяли по падению давления в замкнутом, калиброванном объеме.

Gd, Tm, Pr). По данным иодометрического анализа начальное значение $y = 6.9$ для всех составов. Кинетика гидрирования характеризуется S -образной кривой, однако при $x = 2$ скорость реакции не падает до нуля, что позволяет рассматривать это соединение как промежуточный продукт. Из рис. 1 видно, что соединение с $x = 4$ более реально рассматривать как конечный продукт при наших условиях эксперимента (давление водорода 27–40 кПа, температура 440–480 К). Содержание водорода в образце определялось по изменению давления газа в замкнутом калибровочном объеме, контролировалось по изменению веса образца, а также путем термического разложения отобранной части порошка. Окисление проводилось при давлении кислорода 40 кПа и температуре 470 К. Максимальное увеличение кислородного индекса составляло $\Delta y = +0.9$, т. е. образец имел состав с $x = 2$ и $y = 7.8$. Полученные образцы при комнатной температуре и в сухом воздухе достаточно устойчивы. При повышении температуры в вакууме наблюдается выделение паров воды (но не водорода и кислорода!). Однако при температурах опытов это равновесное с образцом давление пара, которое составляет при 450 К для гидрированного образца ~ 133 Па, а для окисленного примерно втрое ниже. Естественно, что при постоянной откачке паров воды, например с помощью криоловушки, будет происходить удаление воды, т. е. водорода и кислорода из образ-

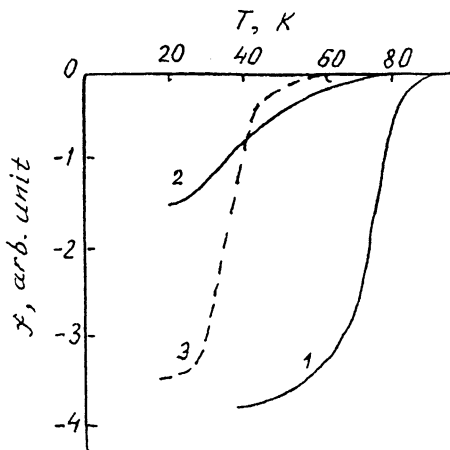


Рис. 2. Температурная зависимость реальной части диамагнитной восприимчивости порошков (χ).

1 — исходный материал $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, 2 — $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, 3 — $\text{H}_2\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$. Масштаб χ для 1 в 5 раз меньше, чем для 2 и 3.

ца. Однако кинетика этого удаления или установления равновесия при прекращении откачки имеет диффузионный характер, что свидетельствует о локализации молекул H_2O и/или OH^- ионов именно в решетке, а не в порах межзеренного или межкристаллитного пространства или тем более не на открытой поверхности.

Динамика изменения дифрактограмм от исходного материала через гидрированный к окисленному свидетельствует о том, что основной катионный каркас не изменяется, т. е. разложения образца не происходит. Тем не менее на дифрактограммах гидрированного и окисленного образцов имеется пик при малых углах рассеяния, который соответствует межатомному расстоянию в 1,35 нм, что существенно больше параметра "с" для RBCO_y и близко к данным работы [3]. Без учета этого пика вычисленные параметры решетки (нм) равны соответственно для исходного, гидрированного и окисленного

$$c = 11.665(4), \quad 11.609(1), \quad 11.640(5);$$

$$a = 3.826(1), \quad 3.880(2), \quad 3.890(4);$$

$$b = 3.891(1), \quad 3.880(2), \quad 3.897(4).$$

Диамагнитные измерения (рис. 2) показали, что гидрированная форма $\text{H}_2\text{RBCO}_{6.9}$ не является сверхпроводящей,

но после окисления образец состава $\text{H}_2\text{RBCO}_{7.8}$ дает заметный мейснеровский сигнал, равный 20–40% от сигнала в исходном материале до гидрирования (здесь $\text{R}=\text{Y}, \text{Eu}$). Температура появления сигнала лежит в области 50–60 К. Мы не можем сейчас утверждать, что образец однофазный, однако очевидно, что диамагнитный эффект имеет объемный характер. Во всяком случае, часть объема образца, потерявшего сверхпроводимость в результате гидрирования, восстановила сверхпроводимость после дополнительного окисления. Уменьшение мейснеровского сигнала и понижение T_c можно в первом приближении понять, если учесть, что по данным иодометрического анализа валентность меди в этих образцах соответствует составу RBCO_y с $y = 6.6 - 6.7$. Таким образом электронная подсистема, ответственная за формирование сверхпроводимости в образце $\text{H}_2\text{YBCO}_{7.8}$ аналогичная таковой для $\text{YBCO}_{6.6}$, а этот состав характеризуется $T_c = 60$ К и для него характерно уменьшение мейснеровского сигнала по сравнению с $\text{YBCO}_{6.9}$.

Изотопный дейтерий-противный обмен наблюдали при температуре 450 К. Скорость изотопного обмена с газом на 1.5–2 порядка превышала скорость химической реакции поглощения при $x = 2$ и в несколько раз скорость релаксации давления пара при резком изменении физико-химических условий, при этом в обмене участвуют протоны всего объема образца. По нашей оценке диффузионная подвижность протонов достаточно высока (10^{-8} см² · с⁻¹) и скорее всего соответствует прыжковому механизму переноса по сетке менее подвижных кислородных ионов. Это обстоятельство наряду с высокой концентрацией протонов позволяет предполагать наличие протонной проводимости в образцах $\text{H}_2\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, где $y = 6.9$ или 7.8 по аналогии с другими перовскитами, но при заметно более низких температурах. Исследования любой ионной проводимости требуют применения специальных, блокирующих электронную проводимость, электродов. Первые пробы показали, что эту роль могут сыграть твердые гидроксиды натрия и калия. Эти исследования продолжаются.

Заключение

Путем последовательного гидрирования и окисления синтезированы новые члены семейства RBCO_y с высоким содержанием кислорода и водорода. Иттриевый и европиевый образцы показали наличие сверхпроводимости с $T_c = 60$ К. Обнаружена высокая подвижность протона в этих оксидах при температуре ниже 470 К.

Авторы благодарны Г. Лютгемайеру, Ц. Фрайборгу и В. Райхерту — сотрудникам Исследовательского центра

Юлих (Германия) — за полезные обсуждения и помощь в рентген-дифракционных измерениях.

Список литературы

- [1] Шалкова Е.К., Байков Ю.М., Ушакова Т.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. Т. 5. В. 1. С. 22–45.
- [2] Baikov Yu.M., Shalkova E.K. // J. Solid State Chem. 1992. V. 97. No 1. P. 224–226.
- [3] Erxmeier J., Weidinger A., Glückler H., Paulus W., Schöllhorn R., Zander W., Schubert J., Strizer B. // Physica C. 1991. V. 185–189. P. 1989–1990.
- [4] Bonanos N. // Solid State Ionics. 1992. V. 53–56. P. 967–974.

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

Поступило в редакцию
17 июня 1994 г.
