

УДК 537.312 : 543.422

ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДА
В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ КЕРАМИКЕЕ. А. Егоров, В. В. Жиженьков, Ю. М. Байков,
И. Р. Козлова, Ф. А. Чудновский

Водород влияет на ВТСП свойства иттриевых керамик. Выяснялся вопрос о физико-химическом состоянии водорода, введенного в керамику при обработке в парах воды. Для наблюдения за водородом использован метод ЯМР широких линий, а за изменениями кристаллической решетки — рентгеноструктурный метод. Обнаружено, что водород в керамике находится в четырех различных состояниях. Проведена их идентификация. Общее число протонов в 1 г керамики $4.8 \cdot 10^{20}$, из них более 80 % оказались внедренными в кристаллическую решетку. ЯМР спектры протонов, снятые в широком интервале температур, свидетельствуют об отсутствии парамагнетизма у ионов меди.

Изучение влияния малых добавок на сверхпроводимость керамик должно способствовать выяснению общей природы ВТСП. Не исключено, что небольшие искажения кристаллической решетки, вызванные включениями, могут оказывать положительный эффект на сверхпроводимость из-за увеличения ангармонизма колебаний и, как следствие, усиления взаимодействия фононов. Встает вопрос о дозировании таких искажений и локальном контроле за ними.

Водород является одной из активных добавок. Он оказывает влияние на параметры кристаллической ячейки и эффект Мейсснера [1], на гистерезис зависимости магнитной восприимчивости от магнитного поля [2]. Обработка водородом — один из немногих способов изменения свойств ВТСП керамики при невысоких температурах. Введение в иттриевую керамику водорода из паров воды влияет на состояние валентных и остовных электронов [3]; присутствие паров воды позволяет в мягком режиме изменять концентрацию кислорода в сверхпроводящей фазе [4] и, следовательно, регулировать ВТСП свойства. Кроме того, из-за наличия ядерного магнитного момента атомы водорода могут быть использованы как своеобразные «микронзонды», дающие информацию о парамагнетизме ионов решетки [5, 6].

Очевидно, что при изучении роли водорода необходимо располагать количественными данными о его локализации, состоянии и взаимодействии с окружением. Цель данной работы и заключалась в детальном исследовании состояний водорода в иттриевой керамике $\text{H}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (при $\delta = 0.15$), обработанной в парах воды. Предполагалось расшифровать валовый показатель x : выделить различные состояния, в которых водород может находиться; оценить количество водорода в каждом состоянии. Для исследования были использованы методы ЯМР, рентгеновской дифракции и снятия изотерм сорбции.

1. Методика эксперимента

Образцами являлись однофазные, по рентгеновским данным, таблетки, полученные по керамической технологии из оксидов иттрия и меди и карбоната бария. Температура перехода в СП состояние определялась по из-

мерениям проводимости и эффекта Мейснера и составляла $T_c = 92 \pm 2$ К. Исходные таблетки растирались в порошок в сухом боксе. Суммарная поверхность частиц $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$ определялась по сорбции криптона. Обработка порошка проводилась при температуре 400 К и давлении водяного пара 133 Па. Насыщение достигалось приблизительно за 2 ч. При тех же условиях для не растертой в порошок таблетки (размером $8 \times 8 \times 3$ мм) насыщение достигалось за 25—30 ч, а поглощенное таблеткой относительное количество воды в пересчете на 1 г материала было меньше приблизительно на 10 %, чем порошком. Отсюда следует, что сорбция в основном связана с объемом, а не с поверхностью. Из части обработанного водяным паром порошка для контроля была спрессована при комнатной температуре таблетка, для которой $T_c = 90 \pm 2$ К. Считаем, что этим же значением T_c можно характеризовать порошок. Диамагнитная восприимчивость после обработки не исследовалась. Следует отметить, что в необработанной специально керамике также содержится в небольшом количестве водород, очевидно, технологического происхождения и при нагреве керамики в вакууме в области 600 К выделяется вода [4, 7].

Для наблюдения за состоянием водорода использовался метод ЯМР широких линий. Именно этот метод удобен для изучения специфических «твердотельных» взаимодействий и для оценки количества водорода в разных фазах. Измерения проводились в магнитном поле 7000 Э в интервале температур 90—450 К.

Изучение кристаллической структуры керамики проводилось с помощью дифрактометра ДРОН-3.

2. Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурный анализ показал, что в результате обработки керамики меняются размеры кристаллической ячейки. В таблице приведены параметры ячейки для трех образцов: № 1, необработанный; № 2, обработанный в парах воды по описанной технологии, $x=0.53$; № 3, обработан газообразным водородом, $x=0.5$ (приводится для сравнения). Как видно, после обработки водой увеличивались только два параметра a и c ; соответствующие рефлекссы уменьшились примерно на 60 % и уширились; наблюдалось также появление новых рефлекссов, которые могут быть отнесены к Y_2BaCuO_5 , CuO и BaCO_3 .

Параметры кристаллических ячеек керамики

Номер образца	a , Å	b , Å	c , Å
1	3.8182	3.8854	11.685
2	3.8368	3.8856	11.701
3	3.8236	3.8895	11.690

Обработка газообразным водородом не приводила к уширению рефлекссов, но вызывала их некоторое снижение. Таким образом, обработка H_2O вызывала большие возмущения в решетке. Основной причиной уширения рефлекссов может быть увеличение дисперсии параметров решетки. Сам факт изменения размеров ячейки подтверждает сделанный ранее вывод о том, что сорбция в основном связана с объемом керамики, а не с поверхностью.

Примеры спектров ЯМР (первые производные по магнитному полю) приведены на рис. 1. Следует обратить внимание на то, что все спектры симметричны и состоят из двух компонент — широкой и узкой во всем интервале температур. Согласно теории ЯМР [8], широкую компоненту дают протоны, объединенные в группы (в простейшем случае — пары), жестко фиксированные в пространстве; узкую — как группы, участвующие в интенсивном молекулярном движении (сужение спектра происходит за счет усреднения локальных магнитных полей), так и слабо взаимодействующие друг с другом (из-за значительного расстояния) «одиночные» протоны. Площади спектров и отдельных компонент пропорциональны соответствующему числу атомов водорода (протонов). Для определения абсолютного числа атомов водорода в исследуемом образце ЯМР спектро-

метр калибровался по образцу с известным содержанием водорода (навеска 26 мг изотактического полипропилена).

Суммарное количество атомов водорода в 1 г керамики сразу же после водной обработки (исходный образец) оказалось равным $4.8 \cdot 10^{20}$, что соответствует 7.2 мг воды (0.72 % по массе). Отсюда следует, что для исходного образца в формуле керамики $x=0.53$.

На основании данных ЯМР можно идентифицировать четыре состояния водорода.

1) В составе слабосвязанной воды. Эта вода легко удаляется при прогреве исходного образца в потоке сухого азота при 80°C в течение нескольких минут. В ЯМР спектре такого «сухого» образца уменьшается узкая компонента как при комнатной, так и при более низких температурах. По уменьшению узкой компоненты можно определить, что при сушке из 1 г керамики удаляется $5.6 \cdot 10^{19}$ атомов водорода (11 % от их общего числа), а масса слабосвязанной воды 0.8 мг/г. Для сравнения: если бы эта вода покрывала равномерно поверхность частиц порошка, то толщина слоя равнялась бы ~ 10 мономолекулярным слоям («посадочная площадка» для молекулы воды принималась равной 20 \AA^2 [9]). При повышенных температурах вода удаляется в процессе записи спектров, поэтому спектры при 330 К и выше соответствуют «сухому» образцу. В области температур ниже 273 К разница между спектрами исходного и «сухого» образца умень-

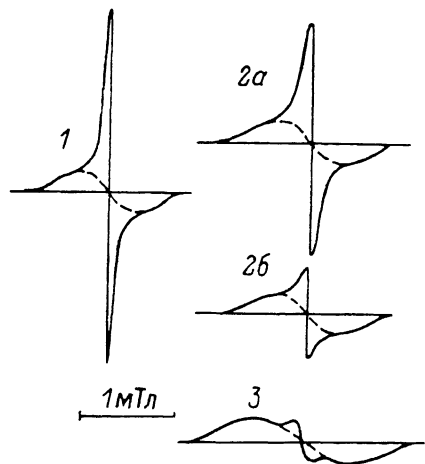


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H в $\text{H}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Т, К: 1 — 425, 2 — 295, 3 — 110. а — исходный образец, б — «сухой».

шается, но сохраняется до 225 К. Следовательно, слабосвязанная вода замерзает в широком интервале температур и существенно ниже температуры замерзания свободной воды. Такое понижение температуры замерзания может наблюдаться, если вода заполняет мелкие поры, существует распределение этих пор по размерам и наименьший размер порядка 30—40 \AA [10]. Возможно, что эти поры имеют выход на поверхность частиц и что часть слабосвязанной воды образует кластеры на самой поверхности. (Отметим, что «сухой» образец при хранении поглощает воду из атмосферы, но меньше, чем содержалось в исходном). Вклад в индекс x в формуле керамики от протонов слабосвязанной воды равен 0.06.

Остальные около 90 % поглощенных керамикой атомов водорода ($4.3 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$) можно считать сильно связанными с матрицей, их количество не меняется при длительном прогреве при 460 К в потоке сухого азота. С учетом только сильносвязанного водорода $x=0.47$.

2) Рис. 2 отражает изменение узкой компоненты в спектре в зависимости от температуры для сухого образца. C_n — это отношение числа атомов водорода, дающих вклад в узкую компоненту спектра, к полному числу атомов водорода, введенному в образец при обработке. Вблизи температуры жидкого азота все типы молекулярного движения, способные вызывать сужение спектра, как правило, вымораживаются. Поэтому плато на рис. 2 в области 90—170 К следует связать с «одиночными» (не объединенными в группы) атомами водорода. Они составляют 4 % от общего числа. Второй момент узкой компоненты — около 1.2 \AA^2 ; отсюда следует [8], что два «одиночных» протона находятся друг от друга на расстоянии не менее 2.6 \AA . Резонанм представляется допустить, что «одиночные» протоны входят в состав гидроксидных ионов [11, 12], образовавшихся при

проникновении молекулы воды в кристаллическую решетку: имеющаяся в решетке кислородная вакансия заполняется кислородом от молекулы воды, а один из атомов водорода передается ближайшему кислороду, в результате образуется комплекс из двух гидроксидных ионов H_2O_2^- . Если допустить, что расстояние между протонами в комплексе близко к расстоянию между атомами кислорода, то минимальное его значение 2.67 \AA согласуется с проведенной выше оценкой. При таком введении воды решетка должна обогащаться кислородом, но его дополнительное количество, очевидно, слишком мало, чтобы повлиять на сверхпроводимость. Вклад в x от «одиночных» протонов менее 0.02, отсюда показатель $(7-\delta)$ в формуле керамики увеличится менее чем на 0.01.

3) Имеется водородсодержащая «фаза», размораживающаяся в интервале температур $175-225 \text{ K}$ (рис. 2). Можно полагать, что это также вода, но в очень мелких порах (или малых кластерах), соизмеримых с молеку-

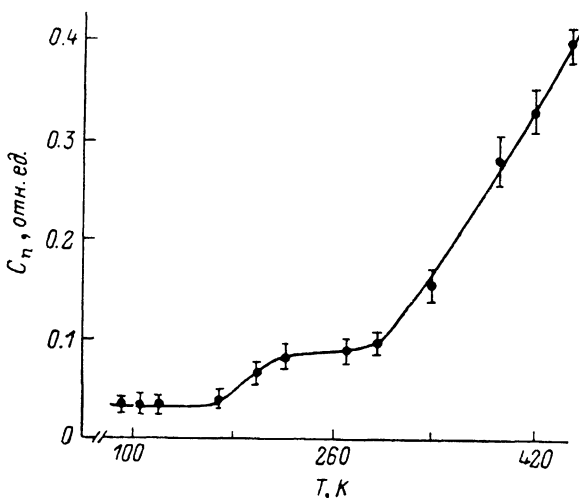


Рис. 2. Изменение с температурой доли узкой компоненты C_n в ЯМР спектрах керамики.

лярными размерами. Контрольные опыты, проведенные нами со специально приготовленными силикатными стеклами, имеющими поры размером $4-6 \text{ \AA}$,¹ показали, что вода, проникающая в эти поры, переходит из твердого состояния в жидкое при повышении температуры действительно в интервале $160-200 \text{ K}$. В сверхмелких порах вода может не кристаллизоваться, а стекловаться [10]. Возможно, именно с тем, что стеклование — не фазовый, а релаксационный переход, зависящий от скорости и направления изменения температуры, связаны аномалии и невоспроизводимость результатов, наблюдаемые в области $170-230 \text{ K}$ при рефрактометрических, ДСК и др. исследованиях керамик, поскольку и в необработанных специально керамиках присутствует водород технологического происхождения [7]. Сверхмелкие поры могут образовываться при частичном разрушении ромбической фазы и образовании новых фаз. Число протонов, находящихся в таких порах в образцах, составляло $2.4 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$ или $0.36 \text{ мг H}_2\text{O}$ в 1 г образца, их вклад в индекс x равен 0.026.

4) Выше 273 K вода, жестко не связанная с кристаллической решеткой, должна находиться в жидком состоянии и давать узкую ЯМР линию. Однако большая часть поглощенных атомов водорода образует ассоциации (группы), лишённые подвижности при комнатной температуре (плато в области температур $230-300 \text{ K}$ на рис. 2). Эти атомы водорода составляют 80% ($3.8 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$) от общего числа в исходном образце, их вклад в x равен 0.42. Из величины второго момента широкой компоненты спектра при

¹ Авторы выражают благодарность Б. И. Вензелю за предоставленные образцы.

низких температурах (приблизительно 18 \AA^2) можно заключить, что если протоны образуют значительно удаленные друг от друга пары, то расстояние между протонами в паре примерно 1.65 \AA . На таком расстоянии находятся протоны в несколько искаженной молекуле воды. Мы склонны приписать эти 80 % протонов, входящих в состав «твердой фазы», молекулам воды, внедренным в кристаллическую решетку. Следует учесть, что при обработке водой, во-первых, кристаллическая ячейка разбухает только вдоль осей a и c и не меняется вдоль b (см. таблицу); во-вторых, рефлекс основной фазы упираются. Трудно допустить, что столь существенные изменения вызваны гидроксидными ионами (о которых говорилось выше) — их концентрация такова, что они могут «возмутить» лишь каждую сотую ячейку. В ромбической ячейке керамики [12] на осях a и c имеются кристаллографические пустоты, не занятые кислородом. Предположим, что эти пустоты захватывают электрически нейтральные молекулы воды, и рассмотрим, насколько это допущение согласуется с экспериментальными данными. Число таких кристаллографических пустот 2, а число захваченных молекул воды приблизительно 0.2 на структурную единицу, т. е. каждая пятая ячейка может оказаться «возмущенной» по одной из осей. Гидроксидные ионы при этом не образуются из-за того, что внедрение происходит в электрически нейтральную кристаллографическую пустоту, а не в вакансию, оно не связано со значительным перераспределением зарядов вблизи дефекта. При внедрении воды только в часть ячеек должна наблюдаться дисперсия параметров решетки, приводящая к уширению рентгеновских рефлексов.

Оценим величину энергии U связи атомов водорода с решеткой. На зависимости рис. 2 наблюдается плато от отрицательных температур до 300 K , при дальнейшем повышении температуры узкая компонента в ЯМР спектре нарастает. Это должно означать, что некоторые связи, фиксирующие положение молекул воды, разрываются и молекулы приобретают свободу вращения. Пусть число протонов в таких «освободившихся» (возбужденных) молекулах n , а в оставшихся закрепленными молекулах N . Подъем зависимости $C_n(T)$ выше 300 K отражает нарастание n с температурой. Воспользуемся методом, аналогичным предложенному Хендиксоном и Бреем, для определения энергии активации молекулярного движения в твердых телах [13, 14]. Будем рассматривать U как барьер, который надо преодолеть, чтобы перейти из связанного в возбужденное состояние. Между n и N при каждой температуре существует динамическое равновесие, отношение этих величин будем описывать формулой Аррениуса

$$\frac{n}{N} \sim \exp\left(-\frac{U}{RT}\right)$$

(R — газовая постоянная). Из рис. 2 нетрудно определить отношение n/N . Отсчет приращения доли узкой компоненты в ЯМР спектре будем вести от уровня плато ($C_n^0 \approx 0.09$); учтем, что протоны внедренной воды составляют 0.8 от общего их количества в исходном образце. Тогда

$$\frac{n}{N} = \frac{C_n(T) - C_n^0}{0.8 - C_n(T) + C_n^0}.$$

Как оказалось, зависимость $\ln(n/N)$ от $1/T$ можно аппроксимировать прямой при температурах выше 320 K . Из наклона этой прямой была определена энергия $U = 22 \text{ кДж/моль}$. Эта величина близка к энергии водородных связей, что свидетельствует в пользу предложенного механизма внедрения молекул воды в кристаллическую решетку. Действительно, фиксация молекул воды в пустотах решетки может осуществляться водородными связями с близко расположенными атомами кислорода. Образование водородных связей приведет к некоторой деформации молекул воды (увеличению расстояния между протонами), что отмечалось.

Если внедрение малых количеств воды вызывает увеличение параметров решетки в среднем по кристаллу на доли процентов, то ячейки, в ко-

горые произошло внедрение, должны быть сильно искаженными. Искажения будут возрастать при случайном внедрении в одну ячейку нескольких молекул воды. Вполне возможно, что именно механические перенапряжения инициируют распад ромбической фазы, и при изучении этого процесса следует учитывать механохимическую природу явления.

Теперь о возможности использования протонов как микронзондов, чувствительных к магнитным полям, создаваемым парамагнитными ионами. Спиновый магнитный момент неспаренного электрона на три порядка больше, чем протона. Разностью населенностей верхнего и нижнего уровней в постоянном магнитном поле в этом случае нельзя пренебречь: при быстрой переориентации электронного спина создается отличный от нуля средний магнитный момент $\bar{\mu}$, определяемый законом Кюри^[8]

$$\bar{\mu} = \mu^2 H / 3RT$$

(μ — магнитный момент иона, H — внешнее магнитное поле). Поэтому присутствие сильных парамагнитных ионов в кристалле должно влиять на ЯМР спектры близко расположенных протонов: исказить симметрию спектров, смещать их центр. Эти искажения должны усиливаться с понижением температуры. Сильное влияние двухвалентного иона меди на ЯМР спектры протонов доказано экспериментально (например, в $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ^[8]). В настоящей работе искажений симметрии спектров протонов не обнаружено при всех температурах опыта. Отсюда делается вывод о том, что ионы меди в исследованной керамике непарамагнитны.

Список литературы

- [1] Reily J., Johnson J., Thompson P., Moodenbaugh A. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 10. P. 5694—5697.
- [2] Vedel J., Nicolas M., Burger J.-P. et al. // *C. R. Acad. Sci. Paris.* 1988. V. 306. S. II. P. 1419—1422.
- [3] Qiu S. L., Ruchmann M. W., Brookes N. B. et al. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 7. P. 3747—3750.
- [4] Андреев В. Н., Байков Ю. М., Гребштейн Ю. М., Никитин С. Е., Чудновский Ф. А., Шелакова Е. К., Шер Э. М. // *Письма в ЖТФ.* 1988. Т. 14. № 7. С. 617—620.
- [5] Егоров Е. А., Жиженьков В. В., Чудновский Ф. А. // *Тез. докл. I Всес. совещ. по высокотемпературной сверхпроводимости.* Харьков, 1988. Т. 2. С. 128—129.
- [6] Nishihara H., Nishida N., Takabatake T. et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. N 9. P. 1652—1657.
- [7] Keller S. W., Leary K. J., Stacy A. M., Michael J. N. // *Chemistry of High-Temperature Superconductors.* ACS Symposium, Ser. 351. Washington. DC 1987. Chapter 12. P. 114—121.
- [8] Эндрю Э. *Ядерный магнитный резонанс.* М.: ИЛ, 1957. 300 с.
- [9] Квливидзе В. И. *Радиоспектроскопия твердого тела* / Под ред. С. А. Альтшулера. М., 1967. С. 142—146.
- [10] Вензель Б. И., Егоров Е. А., Жиженьков В. В., Клейнер В. Д. // *Инж.-физ. журн.* 1985. Т. 48. № 3. С. 461—466.
- [11] Waser R. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1988. V. 71. N 1. P. 58—63.
- [12] Sava R. J., Batlogy B., van Dover R. B., Murphy D. W. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 17. P. 1676—1678.
- [13] Hendrikson J. R., Bray P. J. // *J. Magnetic Resonance.* 1973. V. 9. N 2. P. 341—357.
- [14] Жиженьков В. В., Егоров Е. А. // *Высокомол. соед.* 1977. Т. 29B. № 7. С. 506—510.