

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА
НА СВЕРХПРОВОДЯЩУЮ КЕРАМИКУ
 $YBa_2Cu_3O_y$ ($y=6.91$ и 6.54)

В. В. Симицын, И. О. Башкин, Е. Г. Понятовский,
В. М. Прокопенко, Р. А. Диланян, В. Ш. Шехтман,
М. А. Неведомская, И. Н. Кременская, Н. С. Сидоров,
Р. К. Николаев, Ж. Д. Соколовская

При температуре ≈ 373 К и давлении $P_{H_2} = 300 \div 350$ мм рт. ст. проведено насыщение водородом сверхпроводящих керамик $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ и $YBa_2Cu_3O_{6.54}$. Найдено, что с повышением концентрации водорода $x = H/Y$ в обеих керамиках происходит уменьшение степени орторомбичности. Температура начала сверхпроводящего перехода для $YBa_2Cu_3O_{6.91}H_x$ оставалась неизменной, тогда как для $YBa_2Cu_3O_{6.54}H_x$ обнаружено уменьшение T_c . Доля сверхпроводящего объема Δ , определенная по величине диамагнитного сигнала, падала с x , и сверхпроводимость исчезала для $YBa_2Cu_3O_{6.91}H_x$ при $x \approx 1.55$, а для $YBa_2Cu_3O_{6.54}H_x$ при $x \approx 0.62$. Обсуждается возможность объяснения наблюдаемой зависимости $\Delta(x)$ за счет взаимодействия водорода с атомами меди в рамках твердого раствора.

Недавно было показано [1-8], что при температурах $T \geq 380$ К сверхпроводящая керамика $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (где $Ln = Y, Gd, Er, Dy, Ho, Nd$; $\delta \leq 0.1$) поглощает значительные количества водорода (до $x = H/Ln \leq 6$). В первой из этих работ [1] сообщалось, что параметры решетки орторомбической фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ слабо возрастают с ростом концентрации водорода, температура начала сверхпроводящего перехода T_c для керамики с высоким исходным значением T_c ($\sim 93 \div 94$ К) не зависит от x , а доля сверхпроводящего объема Δ , определяемая по скачку магнитной восприимчивости χ , уменьшается от начального количества до нуля, когда x изменяется от 0.2 до ~ 2.7 . В керамиках с начальной $T_c = 89 \div 92$ К небольшие количества водорода ($x = 0.2 \div 0.4$) повышали T_c до 93-94 К, а дальнейшее увеличение x приводило к описанным выше эффектам. Существенно отличающиеся результаты получили Фуджи и др. [2], определившие, что предельное значение концентрации водорода, при которой доля сверхпроводящей фазы в $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ становится равной нулю, составляет $x = 1.5$, а параметр a быстро возрастает с концентрацией водорода, так что вблизи $x = 0.8$ структура керамики переходит в тетрагональную.

Отметим, что в работах [1-8] сильно различались условия экспериментов (процедуры гидрирования, состав образцов и т. д.), что, возможно, и привело к несовпадению результатов.

В данной работе проведены исследования структуры и сверхпроводимости в зависимости от содержания водорода в керамиках $YBa_2Cu_3O_y$, у которых варьировали содержание кислорода ($y = 6.91, 6.54$ и 6.05), а гидрирование осуществляли при минимальных для протекания реакции температурах $T = 363 \div 373$ К. Для всех образцов химическим анализом определяли среднюю степень окисления меди \bar{z} .

1. Приготовление образцов и методика измерений

Исходную керамику с $y=6.91$ синтезировали по известной методике [9]. Образцы с меньшим содержанием кислорода получали, удаляя кислород из исходной керамики отжигом в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. при $T \approx 820 \div 970$ К.

Поскольку при $T \geq 400 \div 410$ К взаимодействие водорода с $YBa_2Cu_3O_{\sim 7}$ может приводить к выделению паров воды [1, 4], процедуре гидрирования и контроля за содержанием кислорода в образцах уделили особое внимание. Навеску порошка $YBa_2Cu_3O_y$ массой 4–5 г насыпали тонким слоем в платиновую кювету, помещали в вакуумный реактор и дегазировали посредством непрерывной откачки ($p \sim 10^{-2}$ мм рт. ст.) при $T=50 \div 60$ °С в течение 30 мин. Эта процедура не приводила к изменению содержания кислорода, структуры и сверхпроводящих свойств исследуемых керамик. После охлаждения до комнатной температуры реактор наполняли водородом, выделяющимся при разложении TiH_2 до $P_{H_2}=300 \div 350$ мм рт. ст., отсекали от источника водорода и затем вновь нагревали его до 368 ± 5 К. При этой температуре с индукционным периодом около 10 мин начиналось поглощение водорода, которое завершалось за 2–10 ч, в зависимости от требуемой концентрации ($x \leq 1.5$). В процессе охлаждения реактора (~ 1 ч) дополнительно поглощалось небольшое количество водорода, поэтому результирующую концентрацию x вычисляли по изменению ΔP_{H_2} при комнатной температуре.

Среднюю степень окисления меди \bar{z} определяли методом иодометрического титрования, основанным на реакции окисления иодид-иона ионами меди с последующим титрованием выделившегося иода тиосульфатом натрия [10]. Возможность частичного восстановления иода в процессе титрования учтена в погрешности определения \bar{z} (± 0.05).

Содержание кислорода в гидрированных образцах определяли, используя термогравиметрический анализ (ТГА). Навеску образца (~ 150 мг) отжигали в потоке аргона при $T=250 \div 300$ °С до прекращения изменения его массы. Согласно [1, 4], водород выходит из керамики в виде паров H_2O . С учетом этого, установив содержание кислорода в остатке методом иодометрического титрования, величину y вычисляли с точностью ± 0.02 ат. ед.

Сверхпроводящий переход фиксировали индукционным методом по аномалии температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$; для описания перехода использовали величины T_{c0} и $T_{cм}$ температур начала и середины аномалии $\chi(T)$. Измерительное магнитное поле не превышало 1 Э. Долю сверхпроводящего объема определяли, как и в [1, 2], по суммарному изменению восприимчивости при сверхпроводящем переходе. Исходные керамики с $y=6.91$ и 6.54 имели $T_c=95.0 \pm 0.5$ и 60.0 ± 0.5 К соответственно. Для состава $y=6.05$ сверхпроводимость не обнаружена вплоть до 4.2 К.

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре ДРОН-3, используя CuK_α -излучение. Параметры решеток исходных керамик хорошо согласуются с литературными данными [11].

2. Экспериментальные результаты

Результаты ТГА, комбинированного с иодометрическим титрованием, показали, что суммарное содержание кислорода в керамиках не уменьшалось после гидрирования вплоть до $x \approx 1.5$.

На рис. 1 показаны зависимости $\chi(T)$ при различных концентрациях водорода для составов $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ и $YBa_2Cu_3O_{6.54}$. Увеличение содержания водорода ведет к уменьшению скачка восприимчивости и некоторому размытию перехода.

Зависимости $T_{c0}(x)$, $T_{cм}(x)$, $\Delta(x)$ и $\bar{z}(x)$ для $YBa_2Cu_3O_{6.91}H_x$ приведены на рис. 2. Значительных изменений $T_{c0}(x)$ обнаружено не было,

что согласуется с [1-6]. Зависимость $T_{ст}(x)$ претерпевает излом при $x = 0.4-0.5$, дальнейшее насыщение водородом приводит к явно выражен-

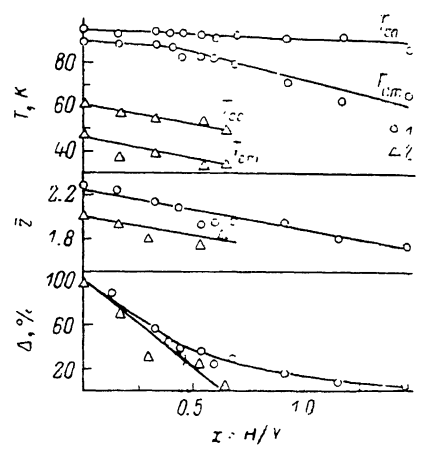
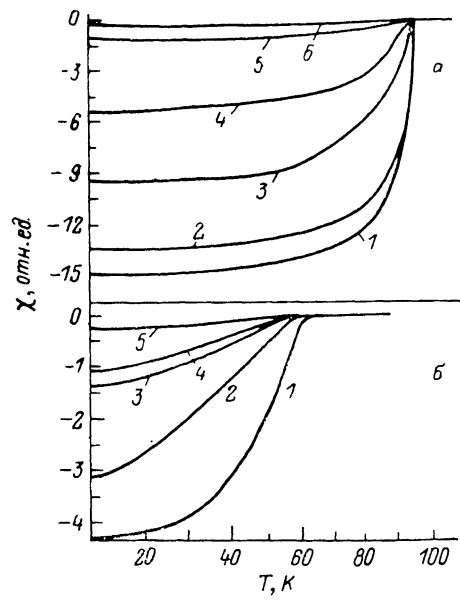


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ в керамике $YBa_2Cu_3O_{6.91}H_x$ (а) и $YBa_2Cu_3O_{6.54}H_x$ (б).

Рис. 2. Зависимости T_{co} , $T_{ст}$, Δ и z от концентрации водорода x в $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ (1) и $YBa_2Cu_3O_{6.54}$ (2).

а: 1 — $x=0$, 2 — 0.14, 3 — 0.32, 4 — 0.43, 5 — 1.15, 6 — 1.46; б: 1 — 0, 2 — 0.16, 3 — 0.31, 4 — 0.53, 5 — 0.64.

ному уширению перехода. Доля сверхпроводящего объема с ростом x монотонно уменьшалась, и в образцах с $x > x_c \approx 1.5$ диамагнитная ано-

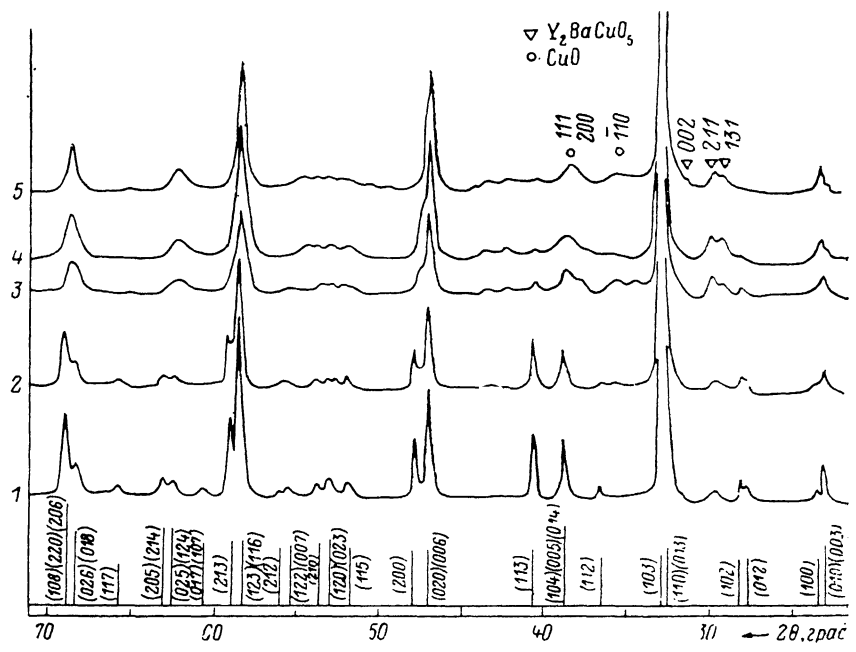


Рис. 3. Диффрактограммы керамики $YBa_2Cu_3O_{6.91}H_x$. x : 1 — 0, 2 — 0.32, 3 — 0.56, 4 — 0.90, 5 — 1.15.

малия не наблюдалась. В окрестности $x=0.6$ наклон кривой $\Delta(x)$ заметно изменялся. Аналогичное изменение наклона вблизи $x=0.6$ отчетливо

видно на кривой $\Delta(x)$ для гадолиниевой керамики, исследовавшейся в [2]. Область малых концентраций мы не изучали детально, однако уже при $x=0.15$ величина $\Delta \approx 90\%$. Зависимость $\bar{z}(x)$ является практически линейной и экстраполируется выражением

$$z(x) = 2.25 - 0.35x. \quad (1)$$

На рис. 2 представлены также зависимости $T_{co}(x)$, $T_{cm}(x)$, $\Delta(x)$ и $\bar{z}(x)$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}\text{H}_x$. Оказалось, что для керамики с $y=6.54$ величина $T_{co}(x)$ непостоянная, к предельной концентрации $x_c=0.62$ она

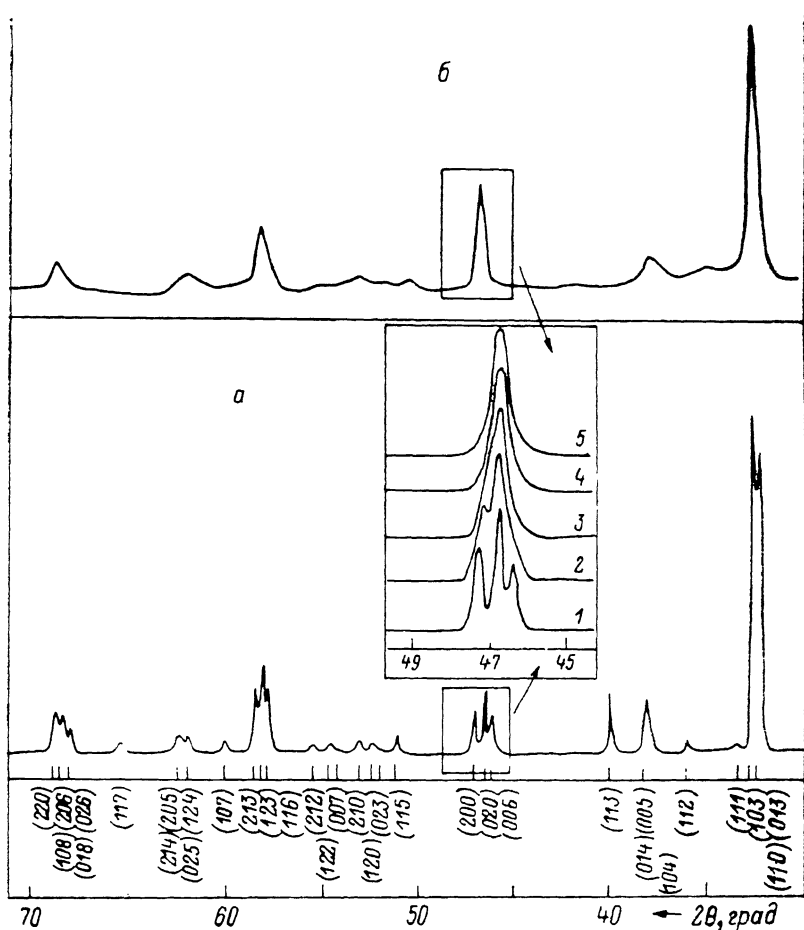


Рис. 4. Диффрактограммы керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}\text{H}_x$ для $x=0$ (а) и 0.64 (б).

На вставке показано изменение рефлексов 200, 020 и 006 в зависимости от содержания водорода x : 1 — 0, 2 — 0.16, 3 — 0.32, 4 — 0.56, 5 — 0.64.

уменьшалась до 51.0 ± 0.5 К. Зависимость $T_{cm}(x)$ имела тот же наклон, что и $T_{co}(x)$. Величины $\Delta(x)$ и $\bar{z}(x)$ уменьшались с концентрацией водорода линейно, причем последняя может быть представлена как

$$z(x) = 2.02 - 0.35x. \quad (2)$$

Выражения (1), (2) хорошо согласуются с соотношением, предложенным в [2] из условия электронейтральности соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}\text{H}_x$

$$z = \frac{7 - 2\delta}{3} - \frac{1}{3}x. \quad (3)$$

На рис. 3, 4 приведены типичные диффрактограммы соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}\text{H}_x$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}\text{H}_x$. В обоих случаях расстояния между линиями, характеризующими степень орторомбичности (например, 108

и 018, 200 и 020 и т. д.), уменьшались с концентрацией водорода. Гидрирование орторомбической фазы не приводило к появлению дополнительных рефлексов, однако для обоих составов по кислороду после гидрирования наблюдалось небольшое увеличение фона. Дифракционные рефлексы от гидрированных образцов были немного размыты по сравнению с исходными керамиками.

Изменения параметров решетки a , b , c , а также объема элементарной ячейки ΔV , в зависимости от концентрации поглощенного водорода, представлены на рис. 5. Вследствие отмеченного размытия и ограниченного разрешения рентгеновских рефлексов строгое определение степени орторомбичности в $YBa_2Cu_3O_{6.91}H_x$ при $x \geq 0.9$ было затруднено, что отражено на рис. 5 продолжением кривых пунктиром. Как видно из этого рисунка, переход от орторомбической к псевдотетрагональной структуре, когда параметры a и b становятся (или стремятся стать) равными для $y=6.91$ и 6.54 , происходит при $x_T=1.05$ и 0.61 соответственно. Согла-

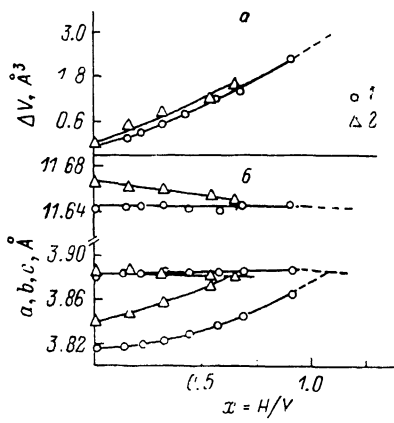


Рис. 5. Изменение объема элементарной ячейки ΔV (а) и параметров решетки a , b , c (б) с концентрацией поглощенного водорода x в $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ (1) и $YBa_2Cu_3O_{6.54}$ (2).

суясь качественно, количественно наши результаты по тетрагонализации в $YBa_2Cu_3O_{6.91}H_x$ отличаются от данных [2], где сообщалось, что $x_T=0.8$.

Процесс поглощения водорода керамикой $YBa_2Cu_3O_{6.05}$ имел заторможенную кинетику по сравнению с составами $y=6.91$ и 6.54 . Обработка в водороде в течение ~ 10 ч по описанной выше процедуре позволила насытить керамику водородом до состава $x \leq 0.2$, который тоже оказался несверхпроводящим. Отметим, что похожее замедление поглощения водорода происходило и при насыщении керамик с $y=6.91$ и 6.54 до высоких значений $x \geq x_T$. По-видимому, кинетика взаимодействия с водородом тоже относится к числу свойств, чувствительных к структуре керамики.

3. О б с у ж д е н и е

Структурные исследования перехода $YBa_2Cu_3O_y$ в тетрагональную фазу по мере удаления кислорода [11] показывают, что с уменьшением y значительно возрастает параметр c , а параметры a и b сближаются, изменяясь в равной мере. Под действием водорода параметры решетки изменяются иначе. Слабая зависимость параметра c для $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ и его уменьшение для $YBa_2Cu_3O_{6.54}$ подтверждают, что уменьшение степени орторомбичности не связано с потерей кислорода. Изменение удельного объема в орторомбической фазе практически совпадало для обеих керамик и составило $\bar{V}_H \approx 3 \text{ \AA}^3/\text{ат. Н}$, что значительно превышает значение $\bar{V}_H = 1.7 \text{ \AA}^3/\text{ат. Н}$, найденное в [1]. В гидридах d -металлов и их сплавов, где внедренный водород является донором электронов, его парциальный объем обычно составляет $\bar{V}_H = 2.7 \div 3.0 \text{ \AA}^3/\text{ат. Н}$ независимо от типа занимаемых им позиций [12]. Этот факт свидетельствует в пользу того, что в $YBa_2Cu_3O_y$ водород локализуется в октапорах металлической подрешетки, так что взаимодействие в большей мере определяется связями $Me-H$, а не $O-H$. Близость значений \bar{V}_H и подобие зависимостей $a(x)$ и $b(x)$ для керамик с $y=6.91$ и 6.54 (рис. 5) позволяет предполагать, что позиции, занимаемые водородом в этих керамиках, одного типа.

Исходя из вида зависимостей $\Delta(x)$ и аморфности керамики с большим содержанием дейтерия ($x=1.55$), в [1, 6] был сделан вывод, что при $x \geq 0.19$, помимо сверхпроводящей орторомбической α -фазы, образуется несверхпроводящая аморфная гидридная фаза. При этом величину Δ связывали с долей α -фазы в такой смеси.

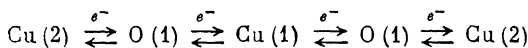
Отсутствие других рефлексов, кроме исходных, и непрерывное изменение параметров a, b, c (рис. 3, 4) позволяют дать другую интерпретацию зависимости $\Delta(x)$ в интервале $x \leq 0.9$.

Возможно, на каком-то этапе, помимо растворения водорода в α -фазе, действительно начинает образовываться вторая фаза, которая является рентгеноаморфной. Иными словами, часть поглощенного водорода входит в α -твердый раствор, а часть приводит к гидрогенолизу и аморфизации соединения. Однако величина молярного объема водорода V_H в α -фазе позволяет предположить, что подавляющая часть водорода образует твердый раствор. Из этого следует, что наблюдаемая зависимость $\Delta(x)$ (рис. 2) не связана с образованием гидридной несверхпроводящей фазы (по крайней мере для $x \leq 0.4$), а обусловлена внедрением водорода в кристаллическую решетку. Слабые изменения фона и формы рефлексов на дифрактограммах позволяют предполагать, что в больших количествах аморфная фаза начинает образовываться лишь при концентрациях водорода, близких к значению x_T . С этим предположением коррелирует и увеличение ширины сверхпроводящего перехода, когда $x \geq 0.5$.

Различие между данными работ [1, 2] и нашими в отношении зависимости $\Delta(x)$ при $x \leq 0.2$ можно объяснить следующим образом. В синтезированной керамике $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ обычно присутствуют примеси, представляющие собой неполно прореагировавшие исходные окислы. При малом содержании их определение рентгеновскими методами затруднено. Реакция с водородом может привести к изменению состояния этих примесей и степени их взаимодействия с матрицей основной сверхпроводящей фазы. В результате этого эффективное значение Δ может стать даже больше исходной величины, что наблюдалось в [2] для $x=0.07$. Несовпадение результатов [1] и наших для $x=0.14-0.15$, по-видимому, связано с различным качеством исследуемых керамик.

Исходя из вида зависимостей параметров решетки a, b, c от x , Фуджи и др. [2] предположили, что для внедренного водорода наиболее вероятными являются октаэдрические междоузлия типа $4Ba-2Cu$ (H_T -позиции) и $4Y-2Cu$ (H_{II} -позиции).

Исследования спектров рентгеновского поглощения и ИК спектров $YBa_2Cu_3O_{7-x}H_x$ [8] свидетельствуют о том, что при внедрении водорода сильно изменяется только состояние меди, а связи $O-H$ не образуются. когда $x \leq 1$. Далее в [11, 13] были получены экспериментальные факты, указывающие на то, что перенос заряда от $Cu(1)-O$ цепочек к $Cu(2)-O$ плоскостям, по-видимому, играет важную роль в возникновении высокотемпературной сверхпроводимости. Основываясь на данных ЯМР [13], Мюллер [14] предложил модель, где такой перенос осуществляется по цепочке



одновременно в противоположных направлениях, степень окисления включенных в цепочку атомов испытывает флуктуации, причем средняя степень окисления меди в устойчивых конфигурациях $\bar{z}=5/3$.

С учетом цитированных результатов наше предположение о существовании твердых растворов при $x > 0.2$ может быть конкретизировано. Занимая H_T -позицию, водород в первую очередь будет взаимодействовать с двумя ближайшими ионами $Cu(1)$ и исключать их из обмена электронами. В позиции H_{II} водород будет взаимодействовать с двумя соседними $Cu(2)$ ионами, нарушая их зарядовую конфигурацию. В первом случае при концентрации $x=0.5$ в поле возмущения водорода оказались бы все атомы $Cu(1)$, что соответствует наклону зависимости $\Delta(x)$ при $x \leq 0.4$

(рис. 2) для обеих керамики. Во втором случае для возмущения всех атомов Cu (2) потребовалась бы концентрация $x=1.0$. (В принципе можно указать и другие октаэдры, где мог бы разместиться водород с аналогичным эффектом для $\Delta(x)$, например $4\text{Cu}-2\text{Ba}(\text{H}_{\text{III}})$ или $4\text{Cu}-2\text{Y}(\text{H}_{\text{IV}})$, однако они кажутся менее вероятными с точки зрения кристаллохимии и взаимодействия с кислородом).

Изменение наклона кривой $\Delta(x)$ на рис. 2 для состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$, по-видимому, означает, что сначала начинают заполняться позиции одного типа, а при $x \geq 0.4$ водород занимает позиции и другого типа. При этом расстояния Y—H в керамике не соответствуют длине устойчивой связи (например, они на $0.35-0.5 \text{ \AA}$ больше расстояний Y—H в гидридах YH_2-YH_3 [15]), что и является причиной падения устойчивости кристаллической решетки соединения и гидрогенолиза, приводящего в условиях заторможенной диффузии металлических компонентов к аморфизации.

Соотношение (3) было предложено при дополнительном условии относительно зарядового состояния кислорода: все атомы находятся в состоянии O^{2-} . Это условие противоречит экспериментальным данным [16, 17], из которых следует, что в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 7}$ также имеются ионы O^- . По-видимому, хорошее согласие выражений (1) и (2) с соотношением (3) обусловлено перераспределением зарядов между ионами Cu и O в процессе иодометрического титрования (следует учитывать, например, что реакция окисления иодид-иона проводится в водной среде и т. д.). Поэтому отмеченное совпадение выражений (1), (2) и (3) является в первую очередь свидетельством сохранения кислорода в процессе гидрирования, но пока непонятно, в какой мере измеряемая величина \bar{z} характеризует состояние меди в сверхпроводящей керамике. Тем не менее интересно, что при тетрагонализации под действием водорода величина \bar{z} составила 1.86 и 1.80 для $y=6.91$ и 6.54 соответственно (рис. 2, 4). Эти величины довольно близки к значениям $z=1.86-1.93$, рассчитанным по формуле (3) для тетрагонализации в кислородообедненном образце, которая имеет место при $\delta = 0.6-0.7$ [11].

Таким образом, в широком интервале концентраций водорода уменьшение доли сверхпроводящего объема может быть обусловлено локальным взаимодействием водорода с ионами меди в рамках твердого раствора, а не образованием аморфной несверхпроводящей фазы. Однако для подтверждения такого предположения необходимы детальные структурные исследования керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 7}$ относительно локализации водорода в твердом растворе и наличия аморфной фазы с привлечением прежде всего методов нейтронной физики.

Список литературы

- [1] Reilly J. J., Suenaga M., Johnson J. R. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 10. P. 5694—5697.
- [2] Fujii H., Kawanaka H., Ye W., Orimo S., Fukaba H. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 4. P. L525—L528.
- [3] Nicolas M., Daon J. N., Vedel I. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 66. N 11. P. 1157—1160.
- [4] Johnson J., Suenaga M., Thompson P., Reilly J. // Intern. Symp. on Metal—Hydrogen Systems, 4—9 September 1988, Stuttgart, FRG.
- [5] Kamigama T., Tomiyoshi S., Omori M. et al. // Physica. 1987. V. 148B. N 2. P. 491—493.
- [6] Burger J. P., Nicolas M., Daon J. N., Vajda P., Lesneur J., Demoulin L. // Intern. Symp. on Metal—Hydrogen Systems, 4—9 September 1988, Stuttgart, FRG.
- [7] Иродова А. В., Лаврова О. А., Ласкова Г. В. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1988. № 4. С. 26—30.
- [8] Yang C. Y., Yang X.-Q., Heald S. M. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 36. N 16. P. 8798—8801.
- [9] Wu M. K., Ashburn J. R., Torney C. J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 9. P. 908—910.
- [10] Harris D. C., Hewston T. A. // J. Sol. St. Chem. 1987. V. 69. N 1. P. 182—185.
- [11] Cava R. J., Batlogg B. B., Rabe K. M. et al. // Physica C. 1988. V. 166. N 4. P. 523—527.

- [12] Peisl H. // Hydrogen in Metals. I / Ed. G. Alefeld, J. Vold. Topics in Appl. Phys. Bervin: Springer—Verlag, 1987. V. 28. P. 53—74.
- [13] Reiemeier H., Pattloch J., Lunders K., Muller V. // Sol. St. Comm. 1988. V. 68. N 2. P. 251—254.
- [14] Muller H. // Sol. St. Comm. 1988. V. 67. N 8. P. 805—808.
- [15] Мирон Н. Ф., Щербак В. И., Быков В. Н., Левдик В. А. // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 2. С. 404—406.
- [16] Chakraverty B. K., Sarma D. D., Rao C. N. R. // Physica C. 1988. V. 156. N 3. P. 413—419.
- [17] Chang C. C., Hegdle M. S., Tarascon J. M. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 21. P. 2099—2102.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
5 мая 1989 г.