

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ДЫРОК ВОДОРОДОМ В $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$

Н.М. Сулейманов, Х. Друлис¹⁾, Г. Ходзыньский¹⁾,
А.Д. Шенгеля, Е.Ф. Куковицкий, Р.Г. Мустафин, Я. Янчак¹⁾

Впервые изучены эффекты насыщения водородом лантан-стронциевых керамик и воздействия водорода на сверхпроводящие свойства этих материалов.

Внедрение в сверхпроводящий металлоксид водорода, обладающего предельно простой электронной структурой и малой массой, но в то же время способного привести к существенным возмущениям локальной электронной плотности, при сравнительно слабом искажении решетки, может дать важную информацию о свойствах этих материалов, в том числе и сверхпроводящих. В работе изучено воздействие водорода на систему $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ и проведены ЯМР исследования полученных образцов. Керамические образцы металлоксида были получены по стандартной методике¹. Взаимодействие водорода с $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ изучалось двумя независимыми методами: вольюметрическим, по изменению давления в реакционной ячейке установки Сиверта² и термогравиметрическим, позволявшем регистрировать изменение массы образца в процессе взаимодействия с водородом с точностью $4 \cdot 10^{-6}$ г³. В обоих случаях, после измельчения, порошки металлоксида откачивались в вакууме 10^{-2} мм.рт.ст. при комнатной температуре в течение нескольких часов. После откачки напускался чистый газообразный водород, полученный разложением гидрида Ti. Давление водорода составляло 600 мм. рт. ст. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью $30^\circ \text{C}/\text{час}$. Вольюметрические измерения показали, что начиная с $T = 200^\circ \text{C}$ наблюдается уменьшение давления водорода в реакционной ячейке, как это происходит при поглощении водорода металлами. На рис. 1

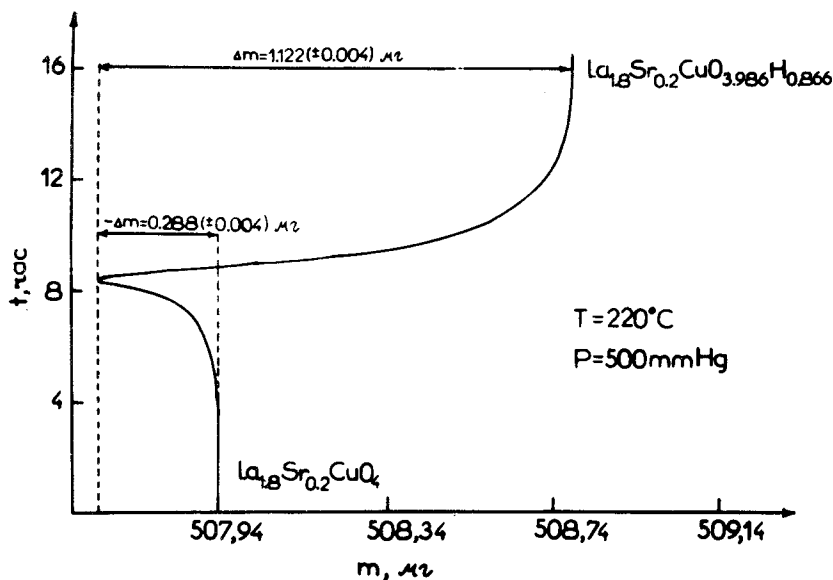


Рис. 1. Гравиметрическая кривая процесса взаимодействия водорода с $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$

¹⁾ Институт низких температур и структурных исследований Польской АН, Вроцлав.

показана гравиметрическая кривая процесса взаимодействия водорода с лантанстронциевой керамикой. Из этой кривой следует, что вначале наблюдается небольшое уменьшение массы, обусловленное, по-видимому, редукцией кислорода, после чего масса образца начинает возрастать, что свидетельствует о поглощении водорода образцом. Рентгеноструктурные исследования гидрированных образцов показывают, что рефлексы, характерные для тетрагональной структуры исходного образца сохраняются, но с увеличением концентрации водорода происходит ослабление интенсивности этих рефлексов и возрастание шумов. Такая "аморфизация" рентгенограмм обусловлена, по-видимому, размельчением образцов, до размеров меньших некоторого характерного критического размера, составляющего $\leq 0,1$ мкм⁴. При этом других рефлексов, которые могли бы быть обусловлены образованием новой фазы не наблюдалось. Вместе с тем, анализ рентгенограмм показал, что с ростом содержания водорода наблюдается систематическое увеличение постоянной решетки вдоль тетрагональной оси (таблица). Таким образом были получены образцы $H_xLa_{1,8}Sr_{0,2}CuO_{4-\delta}$ с $x = 0; 0,02; 0,1;$

Параметры решетки, объем элементарной ячейки $H_xLa_{1,8}Sr_{0,2}CuO_{4-\delta}$

$H_xLa_{1,8}Sr_{0,2}CuO_{4-\delta}$	Содержание H x	Параметры решетки $a(A)$	$c(A)$	Объем ячейки (A^3)
$La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_4$	0	3,774	13,232	188,43
$La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_{3,99}$	0,02	3,776	13,237	188,74
$La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_{3,98}$	0,10	3,774	13,267	188,94
$La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_{3,99}$	0,30	3,774	13,322	189,72

0,3 и 0,866. Для определения температур сверхпроводящего перехода были проведены измерения радиочастотной магнитной восприимчивости. Было найдено, что в образцах с $x \geq 0,1$ сверхпроводимость (СП) практически полностью подавляется. В то же время, как видно из

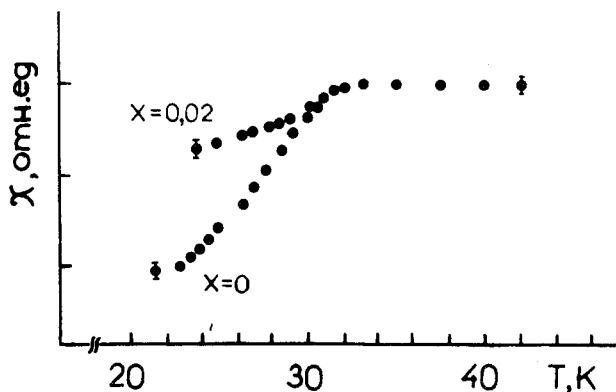


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов

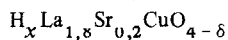


рис. 2, в образце с $x = 0,02$, температура начала перехода в сверхпроводящее состояние T_{c0} , соответствующая излому χ , не изменилась по сравнению с исходным образцом. Однако, при этом количество СП фазы уменьшилось в 1,5 раза (это определялось из величины отклонения χ на единицу массы образца при переходе в СП состояние при $T < T_{c0}$). Таким образом, поглощение водорода приводит к уменьшению количества СП фазы в металлосиде, т. е. происходит подавление СП в определенных частях образца. При этом, не наблюдается образо-

вания новой фазы, что было бы даже неожиданным при столь малых концентрациях водорода. В то же время, концентрация водорода в образце с $x = 0,1$, при которой подавляется СП близка к концентрации допирующих атомов Sr в исследованной керамике. В этой связи мы полагаем, что механизм подавления СП водородом в лантан-стронциевой керамике, вероятно, связан с нейтрализацией дырок при локализации водорода в медь-кислородной плоскости. Возможность локализации водорода в этой плоскости, в позициях с координатами $(1/2, 1/2, 0)$ и $(0, 0, 1/2)$, подтверждается анализом размеров междоузлий, проведенным исходя из кристаллографических данных и ионных радиусов элементов. Данные позиции эквивалентны и каждая из них имеет в своем окружении 4 иона O^{2-} (ионный радиус $1,40 \text{ \AA}$), образующих междоузлие размером около 1 \AA , величина которого оптимальна для заполнения атомом водорода. Вдоль

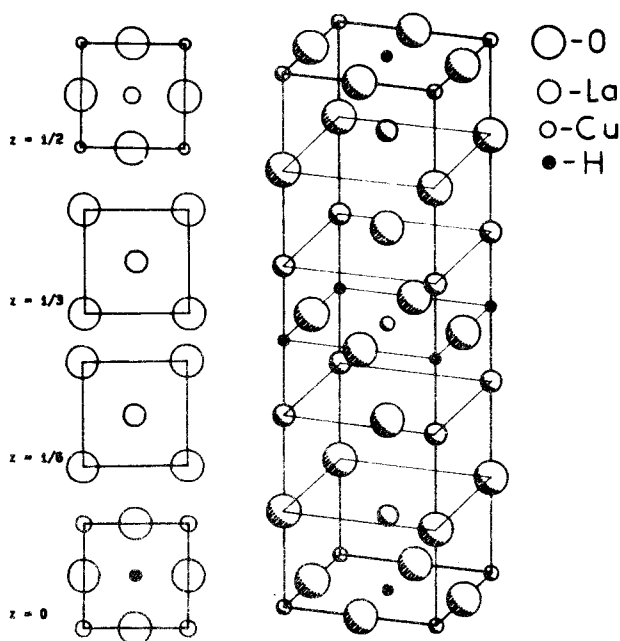


Рис. 3. Локализация атомов водорода в элементарной ячейке $La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_4$

тетрагональной оси эти позиции находятся между двумя катионами La^{3+} , взаимодействие которых с водородным катионом (протоном), по-видимому, является причиной роста постоянной c (рис. 3). В пользу данной модели расположения водорода в решетке можно привести еще несколько соображений. Дырку можно рассматривать как оборванную связь. В то же время известно ⁵, что водород играет важную роль в таком процессе, как нейтрализация оборванных связей в аморфном кремнии ($a-Si:H$), при котором водород локализуется вблизи этой связи и своим электроном нейтрализует дырку, "залечивая" оборванную связь. Аналогичным образом, по нашему мнению, происходит и нейтрализация дырок водородом в исследуемой керамике. Далее, из измерений ЯМР, проведенных на частоте 60 МГц, на импульсном спектрометре СХР-100, на образце с $x = 0,866$, установлено, что сигнал прогонного резонанса представляет собой одиночную симметричную линию гауссовой формы, шириной 63 кГц, которая практически не зависела от температуры. Нами была проведена оценка ширины линии ЯМР обусловленной дипольным взаимодействием протона с ближайшими ядрами La, Cu и протонами при занятии водородом рассмотренных позиций. Для порошкообразного образца, среднеквадратичная ширина (второй момент) определяется выражением ⁶:

$$\overline{\Delta H_g^2} = \frac{3}{5} \gamma_{I_1}^2 \hbar^2 I_1 (I_1 + 1) \sum_n r_{mn}^{-6} + \frac{4}{15} \gamma_{I_2}^2 \hbar^2 I_2 (I_2 + 1) \sum_n r_{mn}^{-6}, \dots$$

Здесь сумма $\sum_n r_{mn}^{-6}$ берется по всем водородным позициям n из всех возможных m ,

а сумма $\sum_{n'} r_{mn'}^{-6}$, — по всем позициям n' металла, имеющего ядерный спин I_2 .

Для гауссовой линии, ширина и второй момент связаны соотношением:

$$\Delta H = 2,35 \sqrt{\Delta H_g^2}.$$

Использование этих формул дает для ширины линии величину ≈ 30 кГц, сравнимую с экспериментально полученной шириной. И, наконец, еще одно обстоятельство. В случае занятия водородом рассмотренных позиций, состав получающихся образцов будет $H_{1,0}La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_4$, что близко к максимальному содержанию водорода, полученному в наших экспериментах по насыщению лантан-стронциевой керамики водородом.

В настоящее время существуют разные точки зрения на вопрос о том, на каких (P_σ или P_π) орбиталях кислорода находятся дырки. Как следует из полученных нами результатов, водород занимает позиции в центре плоскостей Cu — O элементарной ячейки. Эти позиции находятся в области распределения электронной плотности P_π -орбиталей кислорода и они весьма характерны для атома водорода в соединениях с кислородом (например, в структуре льда). В предположении справедливости того, что наблюдаемый в работе эффект подавления СП обусловлен нейтрализацией дырок водородом, приведенное выше обстоятельство указывает, по-видимому, в пользу того, что дырки имеют P_π -симметрию.

Авторы выражают благодарность Г.Б.Тейтельбауму и участникам семинара лаборатории физики металлов КФТИ за полезные обсуждения.

Литература

1. *Vaknin D. et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, 2802.
2. Водород в металлах. М.: Мир, 1981.
3. *Kubiccka H., Chadzynski G.* Polish J. of Chem. 1981, **55**, 1563.
4. *Уманский Я.С. и др.* Рентгенография. М.: Наука, 1951.
5. Физика гидрогенизированного аморфного кремния. М.: Мир, 1987.
6. *Van Vleck J.H.* Phys. Rev., 1948, **74**, 1168.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
5 марта 1990 г.