

А.С. ДРОБЫШЕВ, А.И. КУПЧИШИН, А.Д. МУРАДОВ,
Б.Г. ТАИПОВА, Г.Б. САРСЕМБАЕВ, К.Н. АРЮТКИН

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ «ПОЛИИМИД – $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO)» ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ОБЛУЧЕНИЯ

Исследовано влияние γ -облучения на полииimidную пленку с различными концентрациями (С) наполнителя в виде мелкокристаллического соединения $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ($x = 0,7$): С = 0,05% масс.; 0,1% масс.; 0,5% масс. Установлено, что дозы γ – облучения до 600 кГр системы «Полииimid – YBCO» инициируют смещения ионов кислорода и меди в решетке YBCO, при этом не создается значительное число радиационных дефектов, в связи с чем подрешетки Y , Ba остаются неизменными. Орторомбическая фаза YBCO претерпевает фазовый переход из орторомбической-I в орторомбическую-II в результате заполнения кислородных позиций $O(IV)$ атомами кислорода, миграция которых обусловлена радиационно-стимулированной диффузией.

Введение

Воздействие различных видов радиации на полимерные композиционные материалы (ПКМ) с наполнителем часто приводят к изменению их дефектной структуры и, как следствие, физико-химических свойств. Изучение влияния γ – облуче-

ния на систему «Полииimid – высокотемпературный сверхпроводник $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO)» представляет собой большой научный и практический интерес из-за возможного использования этого материала в электротехнической промышленности и в электронике.

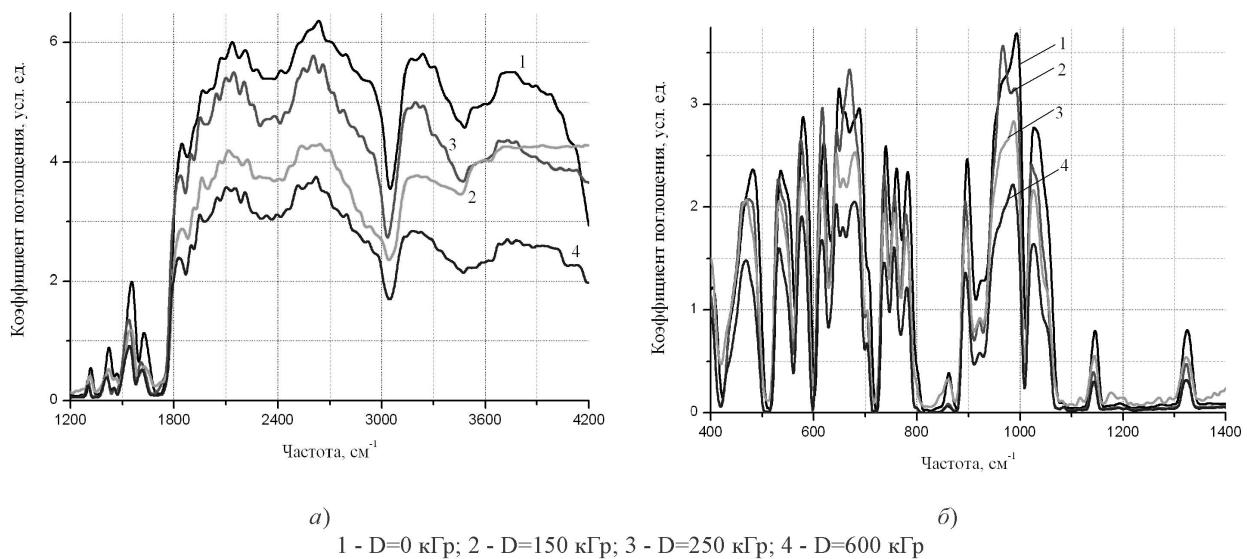


Рис. 1. Изменения ИК-спектров исходной полиимидной пленки в зависимости от дозы облучения γ -квантами

По сравнению с традиционными сверхпроводниками, высокотемпературные сверхпроводящие проводники (ВТСП) более чувствительны к радиационным воздействиям. Известно, что в потоке γ -квантов в ВТСП материалах осуществляются радиационно-введенные атомные перестройки вследствие ионизационных процессов. Это существенно меняет фазовую и структурную стабильность твердых растворов и оказывает влияние на неравновесные процессы в них [1]. Поэтому под действием γ -облучения будут происходить изменение физических свойств и структуры системы «Полиимид – YBCO».

Методика эксперимента

Исследуемые образцы ПКМ представляли собой полимерную пленку с различными концентрациями (С) наполнителя в виде мелкоцисталлического соединения $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ($x = 0,7$): С = 0,05% масс.; 0,1% масс.; 0,5% масс. Матрицей ПКМ являлся полиимид (ПИ), отличающийся исключительной химической стойкостью к воздействию внешних агрессивных сред и обладающий достаточно высокими показателями физико-механических свойств [2]. Полиимидная пленка без наполнителя служила контрольным вариантом.

Все образцы разрезались на четыре одинаковые части с размерами 15x150 мм, одна из которых служила контрольным экземпляром. Облучение образцов проводилось на воздухе при

комнатных условиях на установке РХМ – г – 20. Мощность экспозиционной дозы источника ^{60}Co составляла $1,6 \cdot 10^{-1}$ рад/с. Исследуемые образцы подвергались γ -облучению дозами (D): 150; 250; 600 кГр. Дозиметрия облучения рассчитывалась по стандартной методике [3].

Изучение изменения состава и физико-химических свойств системы «Полиимид – YBCO» осуществлялось на ИК-спектрометре ИКС – 29. Измерения спектров проводились при комнатной температуре, в диапазонах спектра $4200 - 1200\text{ cm}^{-1}$ (первый диапазон), $1400 - 400\text{ cm}^{-1}$ (второй диапазон).

Обсуждение результатов

На рисунках 1 - 4 (а – 1-ый – диапазон; б – 2-ой – диапазон) приведены результаты ИК-спектрометрических исследований. Из рисунка 1 видно, что γ -облучение исходной полиимидной пленки не влияет на положения соответствующих пиков при значениях частот (cm^{-1}): 402, 485, 535, 580, 615, 650, 685, 740, 760, 780, 860, 895, 990, 1025, 1128, 1145, 1320, 1420, 1550, 1620, 1840, 1960, 2135, 2635, 3235, 3304. В тоже время, увеличение дозы облучения приводит к уменьшению интенсивности по сравнению с сигналом необлученного образца. Так, в диапазоне частот $1800 - 4200\text{ cm}^{-1}$ уменьшение интенсивности сигнала составило: при D = 150 кГр на 10-12%, при D = 250 кГр на 25-30%, при D = 600 кГр на 35-36%, а в диапазоне $1400 - 400\text{ cm}^{-1}$ – от 5 до 15%.

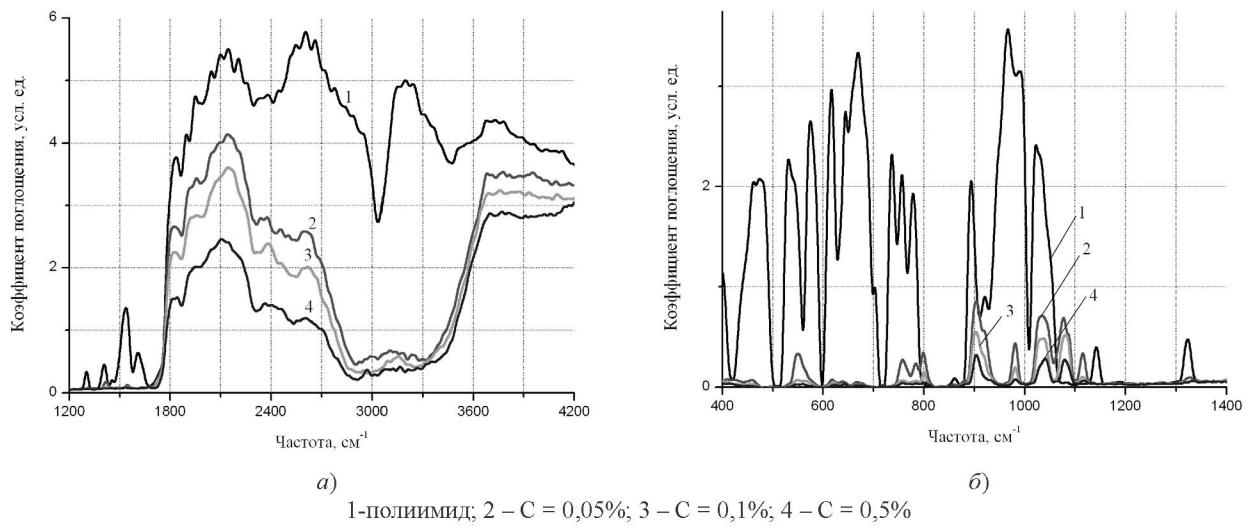


Рис.2. Изменения ИК-спектров образцов системы «ПИ - YBCO» после облучения γ -квантами дозой 150 кГр

Такое изменение ИК-спектров полииimidной пленки в результате действия γ -облучения вызвано образованием водородных связей и уменьшением свободных радикальных групп в его структуре. В работе [4] изменения интенсивности полос поглощения ИК-спектров в полимере под действием облучения связывают с протеканием в нем двух конкурирующих процессов: формированием циклов с участием атомов азота и образованием окислов азота. Поэтому облучения γ -квантами полииimidных пленок до доз 600 кГр не ведет в них к существенным структурным изменениям.

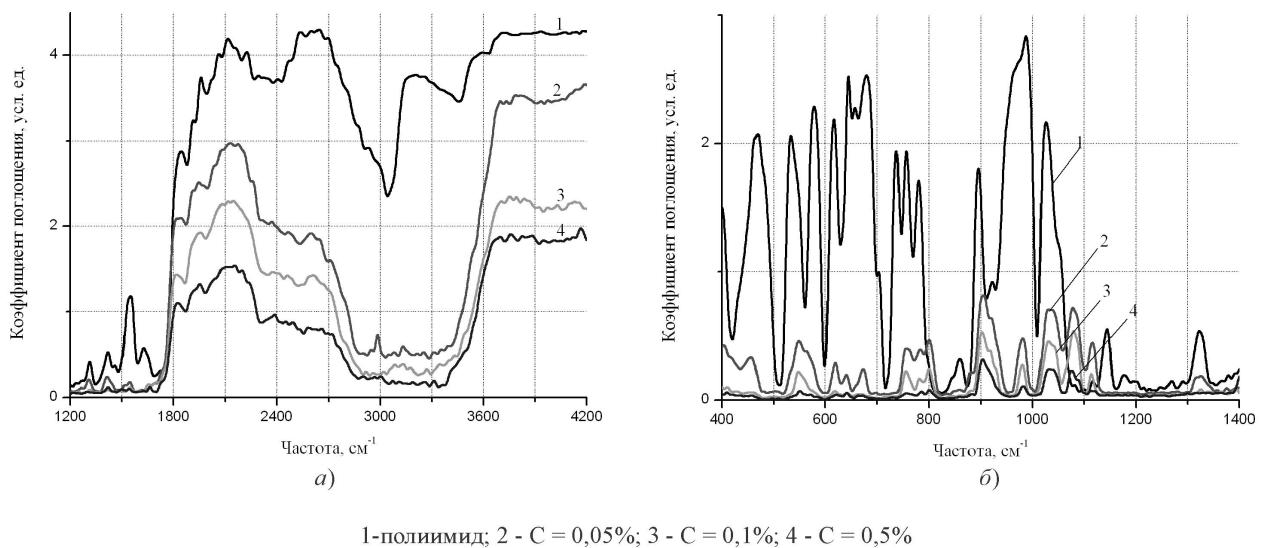
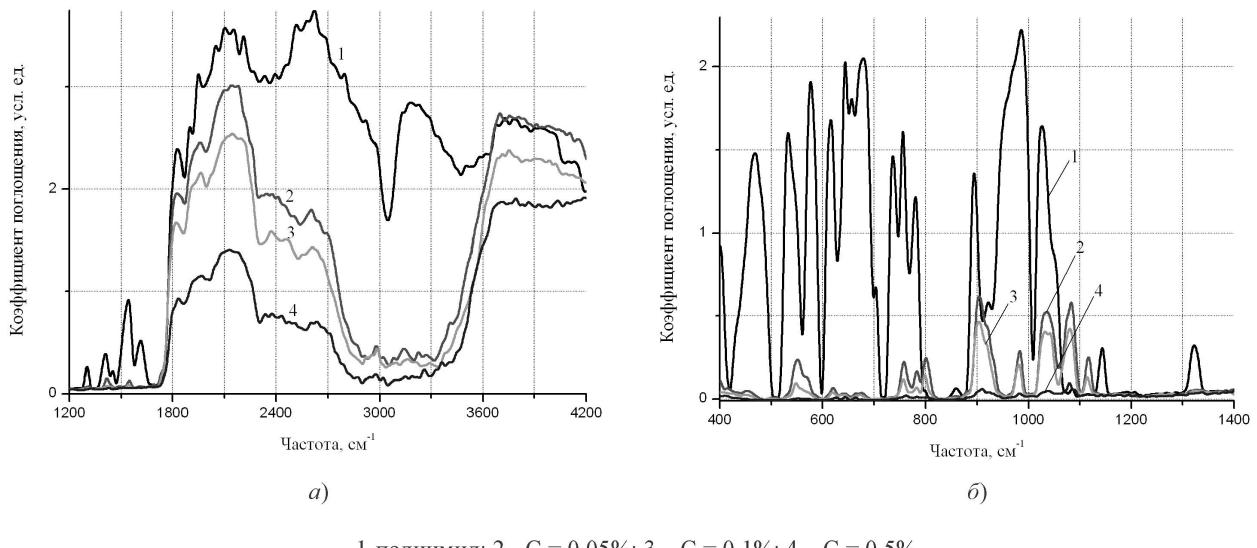
ИК-спектры образцов ПКМ с концентрациями наполнителя YBCO C = 0,05%; 0,1%; 0,5% и полииимида, после облучения γ -квантами дозами 150 кГр, 250 кГр и 600 кГр, приведены соответственно на рисунках 2 - 4.

Облучение γ -квантами дозой 150 кГр образцов ПКМ с ВТСП наполнителем вызывает сильные изменения интенсивности. Особенно они заметно проявляются в области частот 400–1200 cm^{-1} и 1800 – 4200 cm^{-1} . Так, в первом диапазоне частот (1800 - 4200 cm^{-1}) уменьшение интенсивности сигнала спектра ПКМ по сравнению с полииимидом в среднем для каждого состава составляет: C = 0,05% - ~ на 5%, C = 0,1% - ~ на 10%, C = 0,5% - ~ на 30%. В области частот 2850 – 3350 cm^{-1} сохраняется широкая полоса поглощения, обусловленная наличием кристаллогидратов Y, Ba, Cu в мелкокристал-

лическом наполнителе YBCO [5]. Также наблюдается равномерное сглаживание линий спектра. Во втором диапазоне (400 – 1200 cm^{-1}) наблюдается резкое уменьшение интенсивности почти до нуля для всех составов ПКМ по сравнению со спектром полииимида. В этом диапазоне отличия между ИК – спектрами всех составов ПКМ образцов сравнительно мало. Видно, что отличия интенсивностей пиков 404, 460, 550, 625, 640, 675, 760, 905, 1120 для всех составов колеблется от 1% до 3%.

В работе [6,7] показано, что пики в области частот 460 - 470 cm^{-1} связаны с деформационными колебаниями связи Cu - O в цепях $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, а полоса 760 - 780 cm^{-1} соответствует карбонатам бария. Возбуждения в области 600-700 cm^{-1} связаны с образованием кислородных вакансий в образце $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ и колебаниями связей Cu(1)-O(1) вблизи одной или нескольких вакансий кислорода O(4).

Увеличения дозы облучения до 250 и 600 кГр (Рис. 3 - 4) вызывают следующие изменения ИК-спектра, для различных концентраций ВТСП в образцах: в области частот 1800 - 3600 cm^{-1} наблюдается одинаковое поведение спектров, но интенсивность их в среднем падает на 20 - 35% по сравнению с интенсивностью при облучении дозой 150 кГр. В области частот 400 - 700 cm^{-1} и 1300 – 1400 cm^{-1} для концентрации 0,05% масс. интенсивность линий увеличивается на 1-4 % от контрольного образца. Для концентрации 0,5%

Рис. 3. Изменения ИК-спектров образцов системы «ПИ - YBCO» после облучения γ -квантами дозой 250 кГрРис. 4. Изменения ИК-спектров образцов системы «ПИ - YBCO» после облучения γ -квантами дозой 600 кГр

и 0,1% масс. интенсивность сигнала уменьшается на 3 - 5 % от контрольного.

Следует отметить, что с увеличением дозы облучения интенсивность максимумов при значении частот 905 cm^{-1} и 550 cm^{-1} практически не изменяются. Поведение интенсивностей максимумов при 550 cm^{-1} указывает на то, что облучение γ -квантами такими дозами никаких изменений с карбонатами бария не производят.

В работе [8] пик 905 cm^{-1} описывается как межзонный переход или частью более сложной поглощающей структуры в средней части инф-

ракрасного диапазона, точнее переходами системы $Cu(I) - Cu(IY) - Cu(II)$.

Пики, входящие в область частот 530 - 570 cm^{-1} , связаны с изгибными колебаниями связи $O(I) - Cu(I)$ и растяжением связей $O(IY) - Cu(I)$.

В итоге были установлены следующие закономерности:

- 1) облучение γ -квантами дозами от 150 до 600 кГр мало влияет на структуру полиимидного материала, а изменение интенсивности сигнала в диапазоне частот $1800 - 4200\text{ cm}^{-1}$ связано с уменьшением свободных радикальных

групп в структуре ПИ пленки и образованием водородных связей;

2) наиболее интенсивные изменения в спектрах образцов ПКМ с ВТСП наполнителем при $D=150$ кГр, проявляются в области частот 400 - 4200 cm^{-1} . В среднем для каждого состава уменьшение интенсивности сигнала составляет: $C = 0,05\% \sim 5\%$, $C = 0,1\% \sim 10\%$, $C = 0,5\% \sim 30\%$. Сохраняется широкая полоса поглощения в области частот 2850 - 3350 cm^{-1} , обусловленная наличием кристаллогидратов $\text{Cu}, \text{Y}, \text{Ba}$. Такое поведение объясняется деформационными колебаниями связи $\text{Cu}-\text{O}$ в цепях YBCO, обусловленные свойствами карбоната бария, образованием кислородных вакансий в образце, и колебаниями связей $\text{Cu(I)}-\text{O(I)}$ вблизи одной или нескольких вакансий O(4) ;

3) увеличение дозы облучения до 250 и 600 кГр для различных концентраций ВТСП наполнителей приводит к уменьшению интенсивности сигнала в среднем на 20 - 35% (области частот 1800 - 3600 cm^{-1}) для всех ПКМ образцов.

В области частот 400-700 cm^{-1} и 1300-1400 cm^{-1} , для концентрации 0,05% масс, интенсивность увеличивается на 1- 4 % по сравнению с контрольным образцом, а увеличение концентрации YBCO от 0,1% до 0,5% масс вызывает уменьшение на 3 - 5 % интенсивности сигнала в этих же диапазонах. В тоже время пики, связанные с межзонными переходами (переходы системы $\text{Cu(I)} - \text{Cu(IY)} - \text{Cu(II)}$) и изгибными колебаниями $\text{O(I)} - \text{Cu(I)}$, растяжением связей $\text{O(IY)} - \text{Cu(I)}$ не меняются. Это свидетельствует о радиационно-стимулированной диффузии атомов кислорода в узлы O(IY) , из занимаемых позиций в подрешетке Cu-O , определяющие орторомбическую фазу YBCO. Как известно, такое распределение кислорода в Cu-O плоскостях способствует возникновению метастабильных орторомбических фаз, с высокими $T_c > 90 \text{ K}$ [9]. Изменение состоя-

ния атомов Cu в решетке YBCO после облучения гамма квантами объясняется механизмом обратимых переходов между несколькими модификациями орторомбической фазы в «мягком» режиме образования кислородных вакансий [10].

Выводы

Полученные результаты показывают, что даже невысокие дозы γ -облучения системы «Полиимид - YBCO» инициируют смещения ионов кислорода и меди в решетке YBCO, при этом еще не создается значительное число радиационных дефектов, в связи с этим подрешетки Y, Ba остаются неизменными. Орторомбическая фаза YBCO претерпевает фазовый переход из орторомбической-I в орторомбическую-II в результате заполнения кислородных позиций O(IY) атомами кислорода, миграция которых обусловлена радиационно-стимулированной диффузией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курликовская М.П., Кузуб А.А., Чирко Л.И. // ФММ.- 1989. - Т.67, №2.- С.353-360.
2. Бюллера К-У. «Тепло - и термостойкие полимеры». - М. «Химия». -1984.- 1056с.
3. А.С. СССР № 1544030. Способ дозиметрии ионизирующего излучения / Сериков Л.В., Юрмазова Т.А., Шиан Л.Н. и др. ; опубл. от 14.12.87.
4. Мурадов А.Д. // Изв. НАН РК, Сер. физ. мат., 2008.- №6.- С.16-22.
5. Rothman S.J., Routbort J., Backer J.E. // Phyz.Rev.B. – 1989.- Vol. 40.- P. 8852-8860.
6. Аларио-Франко М.А. // СФХТ.-1990.- №3.- С.1689-1697.
7. Бурлаков В.М., Болдырев Н.Ю., Висковатых А.В., Митько А.Г., Фирсов Е.И., Хаджийский Ю.А., Яковлев В.А. // СФХТ.- 1989.- Т.2, №10.- С. 125-132.
8. Ивлев А.Н., Тищенко Э.А. // СФХТ.-1992.-Т.5, №5.- С.837-849.
9. Гусаковская И.Г., Пирумова С.И., Атовмян Л.О. // СФХТ.- 1990.- Т.3, №9.- С.1980-1990.
10. Сухаревский Б.Я., Жихарев И.В., Хохлова С.И. и др.//ФНТ.- 1992.- Т.17, №8.- С.971-985.

КазНУ им. аль-Фараби

Поступила 5.010.09 г.