

02

Влияние γ -облучения на фазовые переходы в системе „Полиимид– $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ “

© А.Д. Мурадов, К.М. Мукашев, А.А. Кырыкбаева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
050040 Алматы, Казахстан

e-mail: abyl.muradov@mail.ru

Поступило в редакцию 11.01.2018 г.

Исследовано влияние γ -облучения на оптические свойства пленок системы „Полиимид– $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$ “ с различными концентрациями наполнителя в виде мелкокристаллического соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$: 0.05 mass%, 0.10 mass%, 0.50 mass%. Они изучались на инфракрасном спектрофотометре ИКС-29 в спектральном диапазоне $400\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре. Облучение образцов производили на воздухе при комнатных условиях на установке РХМ- γ -20 дозами: 150, 250, 600 kGy. Мощность экспозиционной дозы источника ^{60}Co составляла 0.16 rad/s. Установлено, что облучение дозой до 600 kGy указанной системы мало влияет на структуру полиимидной матрицы, но уменьшает число свободных радикальных групп в структуре пленки с образованием водородных связей. В диапазоне $400\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$ при $D = 150\text{ kGy}$ выявлены наиболее интенсивные изменения в спектрах полимерных композитных образцов. В диапазоне $2850\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ широкая полоса поглощения спектра сохраняется, что обусловлено наличием кристаллогидратов Cu, Y, Ba. Она связана с деформационными колебаниями связи Cu–O в цепях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$ (YBCO), которые обусловлены свойствами карбоната бария, образованием кислородных вакансий в наполнителе и колебаниями связей Cu(I)–O(I) вблизи одной или нескольких вакансий O(4). Облучение дозами 250 и 600 kGy для различных концентраций наполнителя приводит к уменьшению интенсивности сигнала в диапазоне $1800\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ в среднем на 20–35%. Пики, связанные с межзонными переходами (переходы системы Cu(I)–Cu(IV)–Cu(II)) и изгибными колебаниями O(I)–Cu(I), растяжением связей O(IV)–Cu(I) не меняются. Это свидетельствует о радиационно-стимулированной диффузии атомов кислорода в узлы O(IV) из занимаемых позиций в подрешетке Cu–O, определяющие орторомбическую фазу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$.

DOI: 10.21883/OS.2018.06.46075.6-18

Введение

Полимерные материалы все шире используются в оптических устройствах. В связи с этим проявляется большой научно-практический интерес к осуществлению модификации оптических свойств данных материалов с помощью радиационно-термических методов. Так, с проведением имплантации ионами металлов полимерных пленок получают композитные материалы, в которых происходит карбонизация полимерной матрицы за счет разрыва химических связей и формированием в ней металлических нановключений. В таких материалах возможно проявление поверхностного плазмонного резонанса в широком диапазоне частот и разнообразных нелинейно-оптических эффектов.

Поэтому создание полимерных композитных материалов с улучшенными функциональными свойствами является одной из актуальных и важных задач, входящих в приоритетные стратегические направления развития материалов и технологий их переработки. Облучение полимерных композиционных материалов (ПКМ) с определенными наполнителями обычно приводит к изменению их дефектной структуры, отражаясь на их физико-химических свойствах, в том числе и оптических.

Воздействия различных видов радиации на ПКМ часто приводят к изменению их дефектной структуры и, как следствие, физико-химических свойств. Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) более чувствительны к радиационным воздействиям по сравнению с традиционными сверхпроводниками. Облучение γ -квантами ВТСП материалов приводит у них к радиационно-введенным атомным перестройкам вследствие ионизационных процессов. Такие воздействия существенно изменяют фазовую и структурную стабильность твердых растворов и оказывают влияние на неравновесные процессы в них [1]. С другой стороны, различные молекулы с одинаковой электронной системой обычно имеют подобные спектры. Такая особенность спектров позволяет использовать модельные соединения с целью определения расположения кратных связей в сложной молекуле. Облучение существенно изменяет электронную структуру молекул полимерных систем, вызывая изменение их оптических свойств [2]. Возникновение процессов, вызванных облучением, в системе „Полиимид– $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$ “ приводит к изменению физических свойств и структуры материала. Поэтому изучение влияния γ -облучения на такие системы обладает научно-практическим значением с целью получения материалов с заранее заданными свойствами и применения их в электротехнической промышленности и в электронике.

Методика эксперимента

Образцы ПКМ системы „Полиимид– $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$ “ были изготовлены методом механического смешения в растворе *m*-крезола полиимидной смолы с порошком наполнителя из YBCO и последующей их сушкой при температуре 373 К. Наполнитель представлял собой мелкокристаллический порошок данного соединения, полученный по методике твердофазного синтеза из оксидов и карбонатов. Гранулометрический анализ показал, что размеры $\sim 80\%$ частиц наполнителя составляли 1–8 μm . Содержание (*C*) наполнителя в полимерной матрице составляло 0,05, 0,10, 0,50 mass %. В качестве матрицы системы был выбран полиимид (ПИ), который отличается исключительной химической стойкостью к воздействию внешних агрессивных сред и обладает достаточно высокими показателями физико-механических свойств [3]. Отдельно чистая полиимидная пленка служила контрольным вариантом.

Полученные образцы разрезались на четыре одинаковые части с размерами 15 \times 15 mm, одна из которых служила контрольным экземпляром. Образцы облучались на воздухе при комнатных условиях на гамма-установке РХМ- γ -20 с мощностью экспозиционной дозы источника ^{60}Co 0,16 rad/s и дозами $D = 150, 250, 600$ kGy. Дозиметрия облучения определялась согласно методике, указанной в работе [4].

Гамма-облучение вызывает изменение состава и физико-химических свойств образцов указанной системы, которое изучалось с помощью инфракрасного спектрофотометра ИКС-29 при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Результаты ИК спектрометрических исследований вышеуказанных образцов представлены на рис. 1–4 (*a* — диапазон 4200–1200 cm^{-1} ; *b* — диапазон 1400–400 cm^{-1}).

Рис. 1 характеризует влияние γ -облучения на исходную полиимидную пленку. Видно, что облучение не влияет на положения соответствующих пиков при значениях частот 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 cm^{-1} . Однако с ростом дозы облучения интенсивности пиков уменьшаются по сравнению с сигналом необлученного образца. Уменьшение интенсивности пиков в диапазоне 1800–4200 cm^{-1} составило: при $D = 150$ kGy на 10–12%, при $D = 250$ kGy на 25–30%, при $D = 600$ kGy на 35–36%, а в диапазоне 1400–400 cm^{-1} — от 5 до 15%.

Действие γ -облучения на исходные полиимидные пленки вызывают образования водородных связей и уменьшение свободных радикальных групп в их структуре, которое отражается на ИК спектрах. Изменения

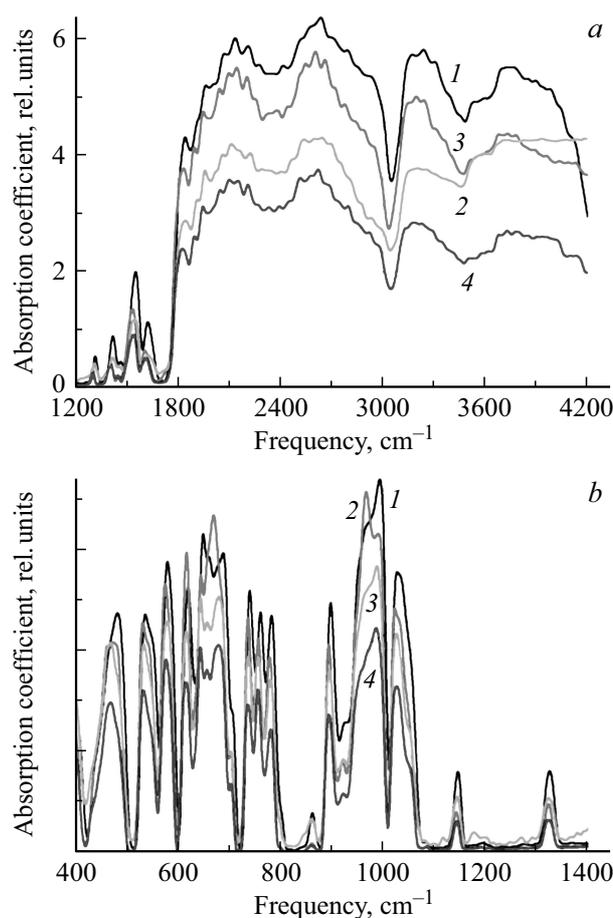


Рис. 1. ИК спектры в диапазонах 1200–4200 cm^{-1} (*a*) и 400–1400 cm^{-1} (*b*) исходной полиимидной пленки после γ -облучения дозой $D = 0$ (1), 150 (2), 250 (3), 600 kGy (4).

интенсивности полос поглощения ИК спектров в полимерном материале, вызванных ионизирующим облучением, в работе [5] связывают с протеканием двух конкурирующих процессов: формированием циклов с участием атомов азота и образованием окислов азота. Такое действие, оказываемое γ -квантами на макромолекулы полиимида до доз облучения в 600 kGy, не ведет к существенным структурным изменениям.

На рис. 2–4 представлены ИК спектры поглощения полиимидных композитных пленок с концентрациями наполнителя YBCO : 0,05, 0,1, 0,5 mass % и исходного полиимида после γ -облучения дозами: 150, 250 и 600 kGy. Изменения ИК спектров системы „Полиимид– $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$ “, облученных γ -квантами дозой 150 kGy, показаны на рис. 2. Видно, что действие такого облучения на данные соединения вызывает сильные уменьшения интенсивности спектра, которые особенно заметно проявляются в диапазонах 400–1200 и 1800–4200 cm^{-1} .

В первом диапазоне (1800–4200 cm^{-1}) с увеличением концентрации наполнителя наблюдается заметное возрастание уменьшения интенсивности сигнала спектра

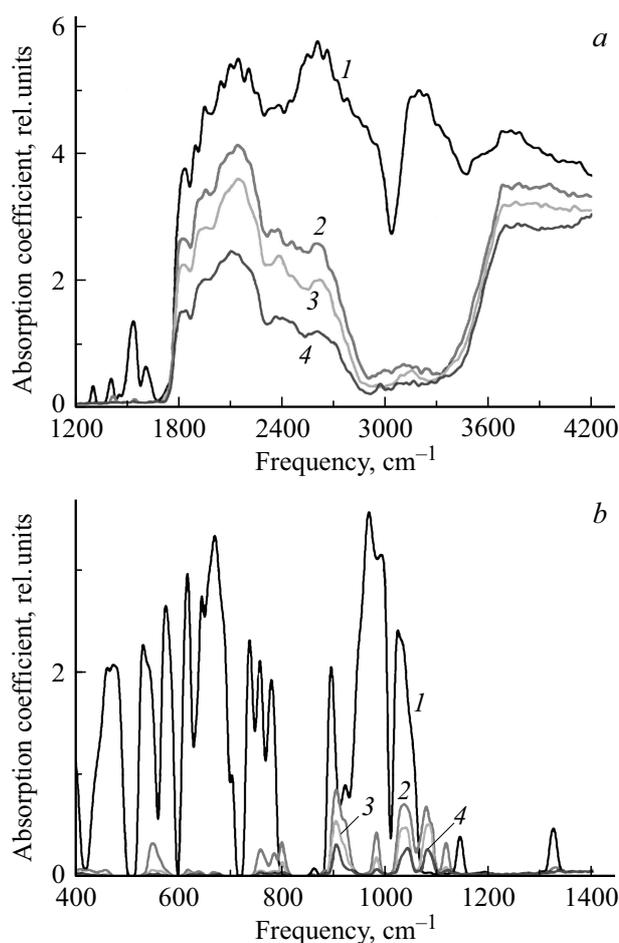


Рис. 2. ИК спектры в диапазонах $1200\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$ (a) и $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ (b) системы „Полиимид– $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ “ с $C = 0$ (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 mass % (4) после γ -облучения дозой 150 kGy.

от полиимидных композитных пленок по сравнению с сигналом от полиимида. Так, в среднем эти отклонения для каждой концентрации наполнителя составляют при: $C = 0.05\text{ mass \%}$ на $\sim 5\%$, $C = 0.1\text{ mass \%}$ на $\sim 10\%$, $C = 0.5\text{ mass \%}$ на $\sim 30\%$. В интервале $2850\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ сохраняется широкая полоса поглощения, которая обусловлена наличием кристаллогидратов Y, Ba, Cu в мелкокристаллическом наполнителе YBCO [6,7]. С другой стороны, в этом интервале повышение концентрации наполнителя приводит к равномерному сглаживанию линий полос поглощения с постепенным уменьшением интенсивности, стремящимся к нулю.

Во втором диапазоне ($400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) наблюдается резкое уменьшение интенсивности почти до нуля для всех составов ПКМ по сравнению со спектром полиимида. Видно, что различие между ИК спектрами образцов с различными концентрациями наполнителя сравнительно мало. Так, отличие интенсивностей у пиков 404 , 460 , 550 , 625 , 640 , 675 , 760 , 905 , 1120 cm^{-1} для всех составов составляют от 1 до 3%.

В работах [8,9] показано, что пики в интервале $460\text{--}470\text{ cm}^{-1}$ вызваны деформационными колебаниями связи Cu–O в цепях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, а полоса $760\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ соответствует карбонатам бария. В интервале $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ малые возбуждения возникают в результате образования кислородных вакансий в образце $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и колебаниями связей Cu(1)–O(1) вблизи одной или нескольких вакансий кислорода в позиции O(4).

На рис. 3 и 4 представлены ИК спектры образцов с различными концентрациями наполнителя, облученных соответственно дозами 250 и 600 kGy. В интервале $1800\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ наблюдаются схожие изменения спектров для различных концентраций наполнителя в образцах, но интенсивность их в среднем уменьшается на 20–35% по сравнению с интенсивностью при облучении дозой 150 kGy. Однако в интервалах $400\text{--}700$ и $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, для образцов с концентрацией наполнителя 0.05 mass % интенсивность линий увеличивается на 1–4% по сравнению со спектром контрольного образца, а для концентраций 0.5 и 0.1 mass % интенсифи-

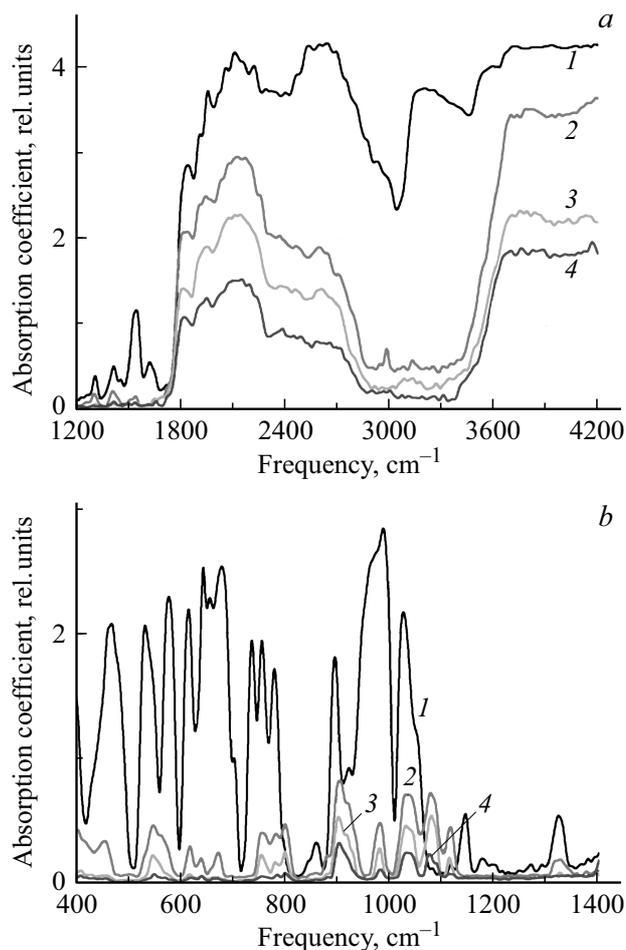


Рис. 3. ИК спектры в диапазонах $1200\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$ (a) и $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ (b) образцов системы „Полиимид– $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ “ с $C = 0$ (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 mass % (4) после γ -облучения дозой 250 kGy.

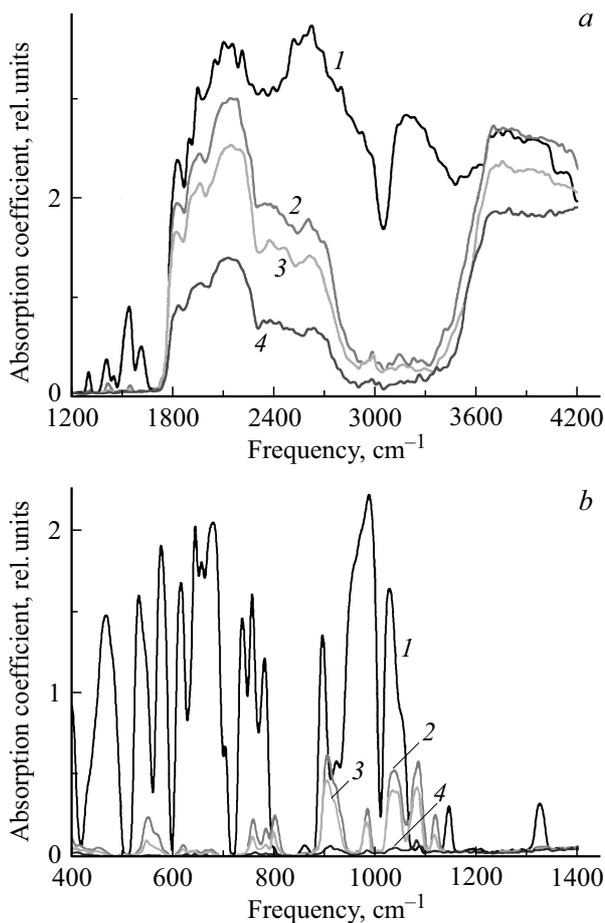


Рис. 4. ИК спектры в диапазонах $1200\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$ (a) и $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ (b) образцов системы „Полиимид– $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ “ с $C = 0$ (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 mass % (4) после γ -облучения дозой 600 kGy.

ность сигнала уменьшается на 3–5% по сравнению с контрольным.

Следует отметить, что с увеличением дозы облучения интенсивность максимумов у пиков 905 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 производит.

В работе [10] пик 905 cm^{-1} описывается как межзонный переход или частью более сложной поглощающей структуры в средней части инфракрасного диапазона, точнее переходами системы $\text{Cu(I)}\text{--Cu(IV)}\text{--Cu(II)}$. Пики, входящие в область $530\text{--}570\text{ cm}^{-1}$, связаны с изгибными колебаниями связи $\text{O(I)}\text{--Cu(I)}$ и растяжением связей $\text{O(IV)}\text{--Cu(I)}$.

На основе полученных экспериментальных результатов были установлены следующие закономерности:

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

дикальных групп в структуре полимерной матрицы и образованием водородных связей;

2) наиболее интенсивные изменения в спектрах образцов ПКМ с YBCO наполнителем при $D = 150\text{ kGy}$ проявляются в интервале $400\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$. В среднем при $C = 0.05, 0.1, 0.5\text{ mass \%}$ уменьшение интенсивности сигнала составляет соответственно $\sim 5, \sim 10, \sim 30\%$. Сохраняется широкая полоса поглощения в области частот $2850\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$, обусловленная наличием кристаллогидратов Cu, Y, Ba . Такое поведение объясняется деформационными колебаниями связи Cu--O в цепях YBCO, обусловленные свойствами карбоната бария, образованием кислородных вакансий в YBCO наполнителе и колебаниями связей $\text{Cu(I)}\text{--O(I)}$ вблизи одной или нескольких вакансий O(4) ;

3) увеличение дозы облучения ПКМ образцов до 250 и 600 kGy с различными концентрациями YBCO наполнителей приводит к уменьшению интенсивности сигнала спектра в среднем на 20–35% (в интервале $1800\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$).

В интервалах $400\text{--}700$ и $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ для концентрации 0.05 mass % интенсивность увеличивается на 1–4% по сравнению с контрольным образцом, а увеличение концентрации YBCO от 0.1% до 0.5 mass % вызывает уменьшение на 3–5% интенсивности сигнала в этих же диапазонах. В то же время пики, связанные с межзонными переходами (переходы системы $\text{Cu(I)}\text{--Cu(IV)}\text{--Cu(II)}$) и изгибными колебаниями $\text{O(I)}\text{--Cu(I)}$, растяжением связей $\text{O(IV)}\text{--Cu(I)}$ не меняются. Это свидетельствует о радиационно-стимулированной диффузии атомов кислорода в узлы O(IV) из занимаемых позиции в подрешетке Cu--O , определяющие орторомбическую фазу YBCO. Как известно, такое распределение кислорода в Cu--O плоскостях способствует возникновению метастабильных орторомбических фаз с высокими $T_c > 90\text{ K}$ [10]. Изменение состояния атомов Cu в решетке YBCO после облучения γ -квантами объясняется механизмом обратимых переходов между несколькими модификациями орторомбической фазы в „мягком“ режиме образования кислородных вакансий [11,12].

Выводы

Полученные результаты показывают, что даже невысокие дозы γ -облучения системы „Полиимид– $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ “ инициируют смещения ионов кислорода и меди в решетке YBCO. Такие смещения не создают значительного числа радиационных дефектов в наполнителе, в связи с этим подрешетки Y, Ba остаются неизменными. В результате орторомбическая фаза наполнителя YBCO претерпевает фазовый переход из орторомбической-I в орторомбическую-II из-за заполнения кислородных позиции O(IV) атомами кислорода, миграция которых обусловлена радиационно-стимулированной диффузией.

Список литературы

- [1] *Wang B., Pang B., Luo C. et al.* // *Phys. Lett. A.* 1988. V. 130. N 6–7. P. 405–410.
- [2] *Каманина Н.В.* // *Опт. и спектр.* 2001. Т. 90. № 6. С. 959–963.
- [3] *Бюллер К.-У.* Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 1056 с.
- [4] *The Dosimetry of Ionizing Radiation.* / Ed. by K. Kase, Academic Press, 1985. V. 1. 416 p.
- [5] *Мурадов А.Д.* // *Изв. НАН РК. Сер. физ. мат.* 2008. № 6. С. 16–22.
- [6] *Rothman S.J., Routbort J.L., Backer J.E.* // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 40. N 13. P. 8852–8860.
- [7] *Андасбаев Е.С., Мурадов А.Д., Купчишин А.И.* // *Вестник КазГУ. Сер. Физ.* 2000. В. 2(9). С. 134–141.
- [8] *Аларио-Франко М.А.* // *СФХТ.* 1990. № 3. С. 1689–1697.
- [9] *Андасбаев Е.С., Комаров Ф.Ф., Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Поздеева Т.В.* // *ЖТФ.* 2004. Т. 74. № 6. С. 47–50.
- [10] *Воронин В.И., Карькин А.Е., Гоцицкий Б.Н., Зуев А.Ю., Родионова Т.П., Петров А.Н.* // *ФТТ.* 1998. Т. 40. № 2. С. 177–183.
- [11] *Aliiev V.M., Ragimov S.S., Selim-zade R.I.* // *Low Temperature Physics.* 2013. Т. 39. N 6. P. 493–497.
- [12] *Сухаревский Б.Я., Жихарев И.В., Хохлова С.И., Шаталова Г.Е. и др.* // *ФНТ.* 1992. Т. 17. № 8. С. 971–985.