

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И ПОЛИМОРФИЗМ ОКСИДА $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ А. В. Фетисов^{*}, С. А. Петрова, Р. Г. Захаров, Р. И. Гуляева

УДК 538.945:544.3.032.2

Институт металлургии Уральского отделения Российской АН,
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101; e-mail: fetisovav@mail.ru

(Поступила 1 августа 2011)

Проведен комплексный анализ механоактивированных порошков $YBa_2Cu_3O_{6-\delta}$ методами термического анализа, сканирующей электронной микроскопии, высокотемпературной рентгенографии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что в результате напряженного помола существенно уменьшается размер областей когерентного рассеяния (с 83 до 17 нм), а материал переходит в наноструктурированное состояние. Отмечен рост реакционной способности материала, проявляющийся в усиленном накоплении в его структуре интеркалированной воды. При этом не наблюдалось заметного увеличения объема примесных фаз в порошке и влияния примесей на параметры кристаллической решетки. С помощью высокотемпературных рентгеновских исследований параметров кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_{6-\delta}$ -фазы установлено, что в случае механоактивированных порошков на зависимости $c(T)$ имеют место скачкообразные рост (в интервале температур 430–630 °С) и падение (после 630 °С) величины параметра c . Обнаружена заметная редукция температуры перехода из орторомбической структурной модификации в тетрагональную. Указанные эффекты объяснены изменением в процессе механоактивации зарядовых состояний ионов кислорода, входящих в состав базовой плоскости оксида $YBa_2Cu_3O_{6-\delta}$.

Ключевые слова: высокотемпературный сверхпроводник, купрат иттрия-бария, механоактивация, рентгеновская дифракция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

A comprehensive analysis of mechanically activated $YBa_2Cu_3O_{6-\delta}$ powders was carried out using methods of thermal analysis, scanning electron microscopy, high-temperature X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It is shown that due to intensive grinding, coherent scattering regions significantly decrease in size (from 83 to 17 nm) and the material transits to a nanostructured state. An increase in the material reactivity is found that manifests itself as the enhanced accumulation of intercalated water in the powder structure. At the same time, neither marked increase in the contents of impurity phases in the powder nor the effect of the impurities on the crystal lattice parameters is observed. A high-temperature X-ray study of the lattice parameters in the $YBa_2Cu_3O_{6-\delta}$ -phase revealed a jump (in the temperature range of 430–630 °C) and an abrupt fall (above 630 °C) at a $c(T)$ curve for the mechanically activated powders. A significant reduction in the temperature of the transition from the orthorhombic modification to that of tetragonal structure has been found. The above effects were explained by the mechanoactivation-induced changes in charge states of oxygen ions belonging to the base plane of $YBa_2Cu_3O_{6-\delta}$ oxide.

Keywords: high-temperature superconductor, yttrium-barium cuprate, mechanical activation, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy.

INFLUENCE OF MECHANOACTIVATION ON THE PHASE COMPOSITION, STRUCTURE AND POLYMORPHISM OF $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ OXIDE

A. V. Fetisov^{*}, S. A. Petrova, R. G. Zakharov, and R. I. Gulyaeva (Institute of Metallurgy, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 101 Amundsen Str., Ekaterinburg, 620016, Russia; e-mail: fetisovav@mail.ru)

Введение. Известно, что перевод металлов и их оксидов в наноструктурированное состояние неминуемо приводит к увеличению их реакционной и каталитической способности, коэффициентов диффузии, изменению магнитных свойств и т. д. [1—5]. Один из простейших способов создания наноструктуры в материалах — механоактивация. Так, использование наноструктурированных механокомпозитов в современной порошковой металлургии приводит к существенному улучшению качества готовых изделий, повышению их прочностных параметров и антикоррозионных свойств [5]. Формирование сверхпроводящих соединений MgB_2 [6] и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ [7] через стадию высокоэнергетического помола позволило заметно понизить температуру и увеличить скорость синтеза, а измеренная плотность критического тока полученного керамического материала была на предельно высоком уровне: $2.3 \cdot 10^5 \text{ А/см}^2$ [6]. Вместе с тем возможность механоактивации готового сложного оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ в целях регулирования его функциональных характеристик, связанных с его сверхпроводящей [8], каталитической [9] и ионопроводящей [10] способностью, до сих пор не рассматривалась. По-видимому, это связано с термической и химической нестабильностью $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ [11—14], предполагающей, что в условиях механоактивации может легко произойти изменение кислородной нестехиометрии оксида и его структурно-фазового состояния, более того, он может просто разложиться на более устойчивые соединения.

В настоящей работе предпринята попытка подобрать режимы механоактивации для оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ таким образом, чтобы по возможности сохранился его фазовый состав при существенном уменьшении размера структурных блоков. Дополнительно предполагалось изучить влияние механоактивации на полиморфные превращения в купрате иттрия-бария при его нагреве до $625 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе [14, 15]. Наличие значительного изменения температур полиморфных переходов (ΔT_n) в результате напряженного помола, характерное для оксидных систем [5], дает возможность оценить по величине ΔT_n степень оказанного на материал энергетического воздействия.

Эксперимент. Купрат иттрия-бария $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ получали путем ступенчатого прокаливании смеси азотнокислого бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (квалификации х. ч.), оксида иттрия Y_2O_3 и меди углекислой основной $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$ (квалификации ос. ч.) при $798\text{—}998\text{—}1198 \text{ K}$ в течение 120 ч. Полученный продукт подвергали окислительному отжигу путем медленного (с печью) охлаждения от температуры синтеза до 858 K и выдерживали при этой температуре на воздухе в течение 3 ч. Кислородное содержание оценивали согласно диаграмме $p\text{-}T\text{-}\delta$, приведенной в [15]: $\delta|_{T=858 \text{ K}; p_{\text{O}_2}=21 \text{ кПа}} \approx 0.71$.

Механоактивацию порошка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ осуществляли с помощью шаровой планетарной мельницы-активатора АГО-2 (материал гарнигур Fe), развивающей ускорение мелющих тел $60g$. Три партии исходного порошка помола (активировали) в сухом виде в течение 0.5, 2 и 10 мин. С целью предотвращения избыточного нагрева материала через каждые 0.5 мин помола делали перерыв для снижения температуры стаканов до комнатной, при этом стаканы оставались герметизированными.

Рентгенографические высокотемпературные исследования порошков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ выполняли с помощью дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия), оснащенного камерой Anton Paar XRK 900 с позиционно-чувствительным детектором VANTEC-1. Нагрев образцов осуществляли со скоростью 0.2 K/c с шагом по температуре 5 K , время изотермической задержки на съемку в точке составляло 30 с . Для анализа дифрактограмм использовали программные пакеты DIFFRAC^{plus} и TOPAS [16, 17], а также базы данных международного центра дифракционных данных PDF4+ ICDD [18].

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) получали с помощью базовой вакуумной системы Multiprob Compact, оборудованной энергоанализатором EA-125 (Omicron, Германия). Источник возбуждающего излучения — магниевый анод рентгеновской пушки мощностью 175 Вт . Энергетическая шкала спектрометра скорректирована по характеристическим линиям металлов Au, Ag и Cu. Исследуемый порошок с добавкой небольшого количества мелкодисперсного Ag крепился на рабочей площадке анализатора с помощью проводящего скотча с двухсторонней клеящей поверхностью. Добавка Ag к образцу служила для дополнительной корректировки позиции пиков, учитывающей возникающий при электронной эмис-

сии эффект “зарядки” образцов. Съемку изучаемых в работе $C1s$ - и $O1s$ -спектров проводили с шагом 0.05 эВ и временем накопления сигнала в точке 7.5 с при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ. Точность определения позиции пиков 0.1 эВ.

Для анализа гранулометрического состава порошков использовали сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 40 (Германия), а также лазерный анализатор частиц субмикронного диапазона DelsaNano S (Beckman Coulter Ltd, США). Термогравиметрические (ТГ) и калориметрические (дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)) исследования проводили с помощью термоанализатора STA 449C Jupiter, совмещенного с масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (NETZSCH, Германия), для анализа выделяющихся газов. Скорость нагрева/охлаждения образцов 10 К/мин.

Изображения порошков, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлены на рис. 1. Нетрудно заметить, что средний размер частиц исходного порошка составлял ~ 20 мкм. После помола все порошки представляли собой агломераты размером 5—10 мкм, состоящие из более мелких частиц: 0.3—3.0 мкм. Исследования гранулометрического состава образцов после механоактивации методом динамического светорассеяния на лазерном анализаторе DelsaNano в различных средах подтвердили, что порошки склонны к сильной агломерации, образуя скопления частиц размером до 10 мкм.

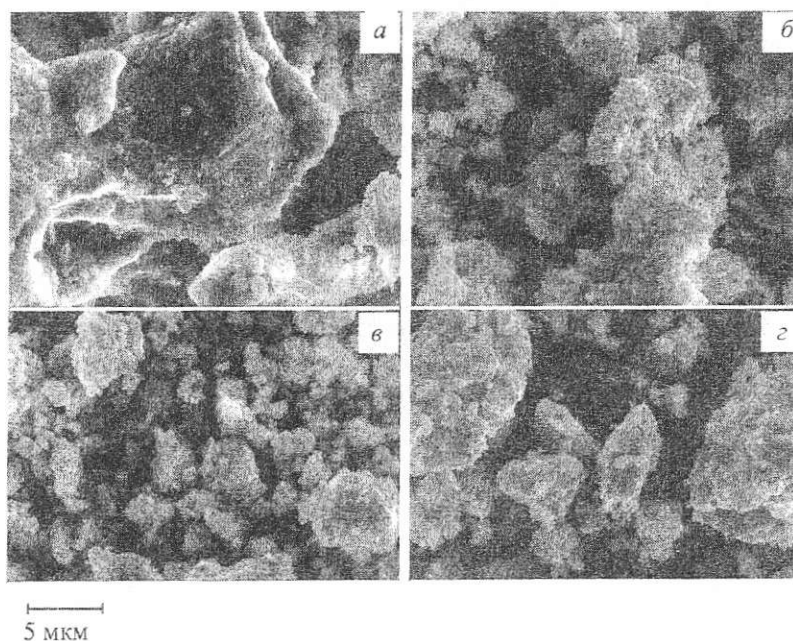


Рис. 1. СЭМ-изображения исходного порошка $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (а) и механоактивированных в течение 30 с (б), 2 мин (в) и 10 мин (г) образцов; снято с увеличением $\times 10000$

Фазовый состав и параметры кристаллических ячеек сосуществующих фаз представлены в табл. 1 и 2. В качестве основной фазы во всех образцах присутствовал $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$. Также во всех образцах обнаружено присутствие оксида Y_2BaCuO_5 (так называемой “зеленой” фазы [19]). Кроме указанных фаз на дифрактограммах исходного образца в незначительном количестве присутствуют линии, предположительно относящиеся к твердому раствору системы $Ba-Cu-O$. В образцах, подвергнутых механоактивации, существенных изменений качественного фазового состава не выявлено, однако следует отметить увеличение количества “зеленой” фазы с 6 до 12%. Отсутствие линий примесной фазы $Ba-Cu-O$ можно объяснить как ее исчезновением в результате механохимической реакции, так и сильным размытием рентгеновских пиков из-за уменьшения размера областей когерентного рассеяния соответствующей фазы. Изменение параметров элементарных ячеек сосуществующих фаз (табл. 2) свидетельствует об окислительно-восстановительных процессах, протекающих в системе в ходе размола.

Таблица 1. Качественный и количественный (мас. %) фазовый состав образцов

Образец	Обработка	Фазовый состав	
		YBa ₂ Cu ₃ O _{6+δ}	Y ₂ BaCuO ₅
YBCO-0	исходный	95	5
YBCO-A30	АГО-2, 30 с	88	12
YBCO-A2	АГО-2, 2 мин	88	12
YBCO-A10	АГО-2, 10 мин	90	10

Таблица 2. Структурные параметры фаз, содержащихся в образцах

Образец	YBa ₂ Cu ₃ O _{6+δ}				Y ₂ BaCuO ₅			
	a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³	a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³
YBCO-0	0.3830	0.3884	1.1706	0.1741	1.2185	0.5658	0.7124	0.4912
YBCO-A30	0.3830	0.3881	1.1698	0.1739	1.2184	0.5660	0.7129	0.4916
YBCO-A2	0.3833	0.3882	1.1698	0.1741	1.2182	0.5661	0.7133	0.4920
YBCO-A10	0.3837	0.3880	1.1674	0.1738	1.2187	0.5657	0.7145	0.4926

Для моделирования микроструктурных эффектов (размера областей когерентного рассеяния и величины микронапряжений) использован подход двойного Войта (the Double-Voigt approach [20]). Результаты оценки представлены в табл. 3. Очевидно, что размол приводит первоначально к существенному уменьшению размеров областей когерентного рассеяния, а затем к нарастанию микронапряжений по мере незначительного дальнейшего измельчения. При этом заметного возрастания количества примесных фаз не происходит. В целом это указывает на перспективность применения механоактивационной обработки для корректировки физико-химических свойств оксида YBa₂Cu₃O_{6+δ}.

Таблица 3. Размеры областей когерентного рассеяния $\langle D \rangle$ и величины структурных искажений ϵ (характеризующих микронапряжения) YBa₂Cu₃O_{6+δ}-фазы в образце до и после механоактивации

Образец	$\langle D \rangle$, нм	ϵ , %
YBCO-0	83	0.02
YBCO-A30	33	0.04
YBCO-A2	18	0.16
YBCO-A10	17	0.16

Результаты термического анализа исходного и механоактивированного образцов представлены на рис. 2. Температурные зависимости “эффектов ТГ и H₂O” свидетельствуют о наличии в механоактивированном порошке большого количества структурной влаги, которая начинает интенсивно выделяться при нагреве свыше 200 °С. Убыль массы при максимальных температурах нагрева 770—900 °С связана с выделением как кислорода [15], так и CO₂ (кривая 2'). Ступенчатое падение массы в интервале 700—760 °С, очевидно, не имеет отношения к газам H₂O и CO₂. Возможно, здесь происходит десорбция СО, так как данный газ также может накапливаться в YBa₂Cu₃O_{6+δ} [14]. Подобные представленным на рис. 2 особенности поведения ТГ- и ДСК-зависимостей наблюдались также при термическом анализе образцов, обработанных в течение 30 с и 2 мин, только они оказались менее ярко выраженными.

На рис. 3 приведены РФЭС-спектры в области характеристических электронных линий углерода и кислорода (C1s и O1s) для всех исследуемых образцов. Спектр C1s состоит из трех пиков, которые относятся по типу углеродной связи к группировкам [21]: C–H (пик I при 284.9 ± 0.1 эВ), C–H–O (пик II при 286.0 ± 0.3 эВ) и C–O (пик III при 288.9 ± 0.3 эВ). Углеводороды (пик I), классифицирующиеся в литературе как загрязнения случайного характера, обычно

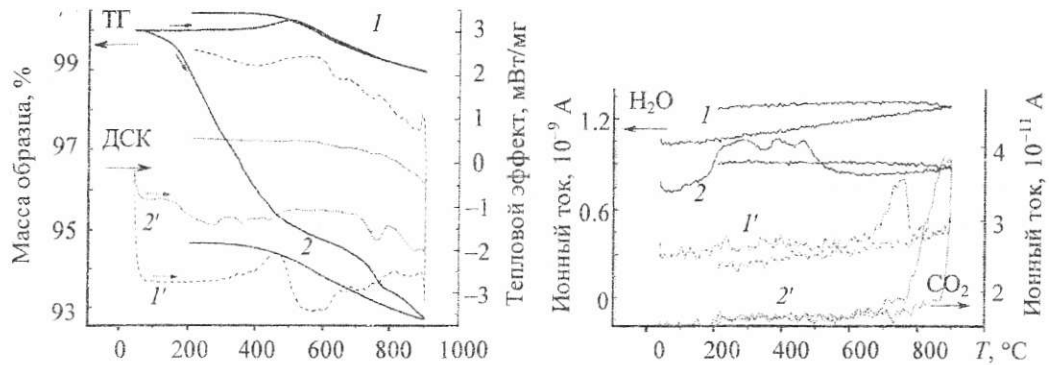


Рис. 2. Кривые термического анализа исходного ($1, 1'$) и механоактивированного в течение 10 мин ($2, 2'$) образцов $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$

служат в качестве внутреннего репера, позволяющего по положению своей характеристической линии определить накопленный на образце электростатический заряд, возникающий за счет электронной эмиссии. Считается [22], что позиция этой линии для всех оксидов не сильно отличается от 285 эВ. Полученные нами $C1s$ -спектры позволяют дополнить данное правило независимостью позиции углеводородной линии от механоактивационного состояния материала. Вместе с тем позиции пиков II и III для механоактивированных образцов заметно смещены относительно исходного (на ~ 0.6 эВ) в сторону низких энергий связи.

Спектр $O1s$ разлагается на четыре линии, причем линии I и III относятся к кислороду, входящему в структурные позиции купрата иттрия-бария [23—25]. Пик I отвечает кислороду, образующему прочные химические связи с Ba. Весь остальной кислород оксида $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, связанный с атомами Y и Cu, образует трудноразделимый комплексный пик III. Подтверждением служит близкое к теоретическому отношение интенсивностей $I_I/I_{III} \approx 0.425$, полученное для всех образцов. В результате механоактивации происходит смещение части спектра $O1s$, отвечающей структурному кислороду (исключение — спектр образца YBCO-2), в сторону высоких энергий связи.

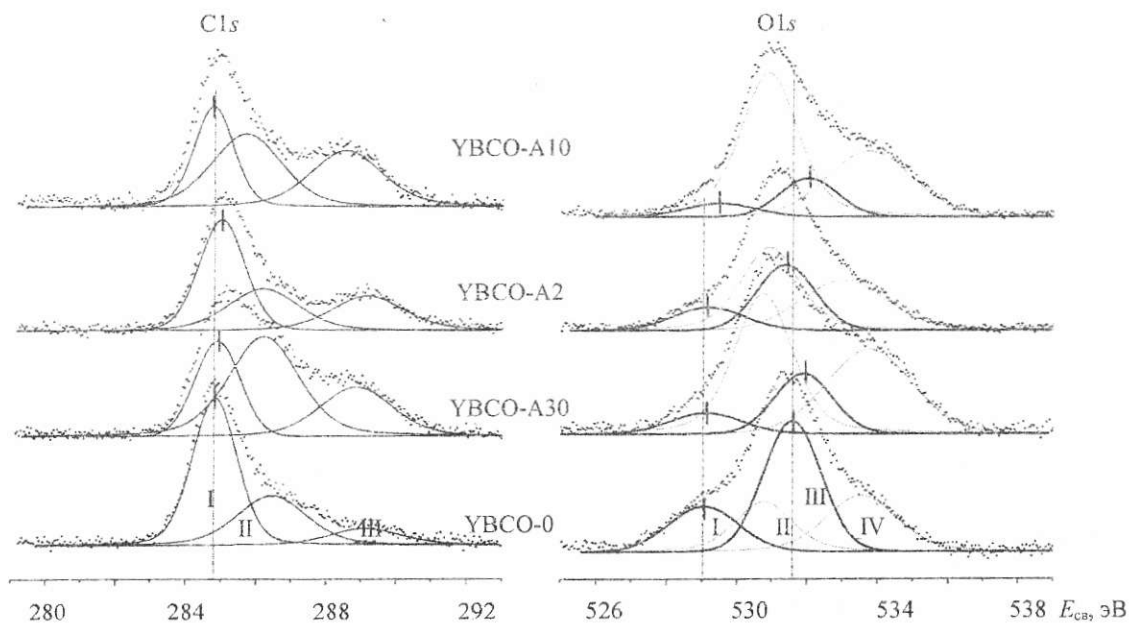


Рис. 3. Результаты РФЭС-исследования исходного и механоактивированного образцов $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$

Линии II и IV в спектре O1s, согласно [23—25], отвечают группировкам $[\text{CO}_3]^{2-}$ и $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$. Их смещение относительно линий исходного образца наблюдается только для образца YBCO-2. Возрастание в результате механоактивации интенсивности линии IV качественно согласуется с данными термического анализа, косвенно (поскольку метод РФЭС изучает состояние поверхности) указывая на увеличение концентрации H_2O в объеме образца. Всего лишь четырехкратное увеличение относительной интенсивности этой линии служит доказательством того, что влага вошла именно в объем (в кристаллическую решетку) образцов, а не локализовалась на поверхности в виде адсорбатов. Напротив, почти 10-кратное увеличение интенсивности линий II и III, наблюдаемое в спектрах O1s и C1s в результате механоактивации, значительно превышает отмеченное при термоанализе возрастание массы выделяемого образцом CO_2 (трехкратное). Это свидетельствует о том, что карбонатная группировка локализуется именно в поверхностном слое образцов.

На рис. 4 приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки основной фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ образцов купрата иттрия-бария, имеющих различную предысторию. Полученные зависимости типичны для высокотемпературных сверхпроводников [15, 19]. При нагревании оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ на воздухе потеря кислорода при высоких температурах сопровождается фазовым переходом из орторомбической модификации в тетрагональную. Согласно [15], фазовый переход (ФП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ на воздухе наблюдается при 625°C . Для исследуемого исходного образца сближение параметров a и b при $T \approx 600^\circ\text{C}$ экстраполируется как раз на точку ФП $\sim 625^\circ\text{C}$ (рис. 4, а), однако небольшое орторомбическое искажение сохраняется вплоть до 665°C , что можно объяснить неоднородностью $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ -фазы образцов по кислородному составу. Аналогичная задержка ФП видна на зависимостях $a(T)$ и $b(T)$ для механоактивированного образца (рис. 4, б). В этом случае “экстраполированный” ФП происходит при 595°C , а реальный — при $\sim 615^\circ\text{C}$. Дополнительно укажем, что выполненные нами аналогичные исследования образца, механоактивированного в течение 30 с, не показали смещения ФП по сравнению с исходным образцом.

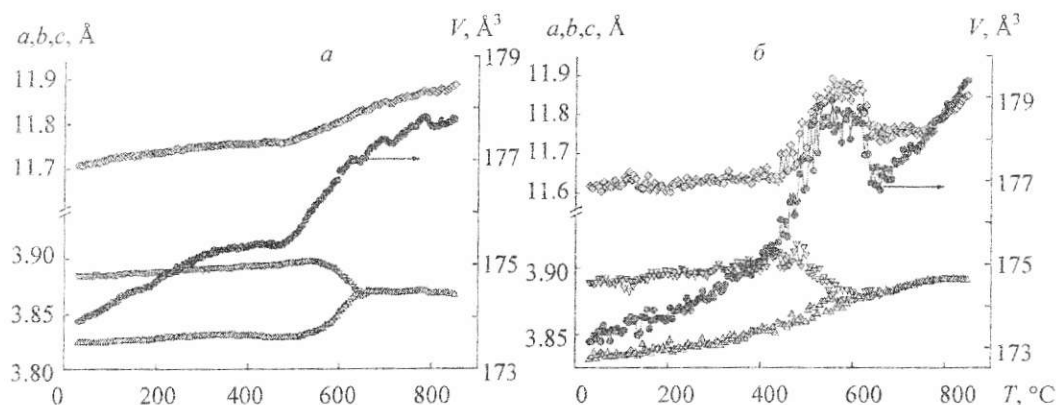


Рис. 4. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки исходного (а) и механоактивированного в течение 10 мин (б) образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-\delta}$

Таким образом, 10-минутная механоактивация приводит к довольно существенному смещению температуры ФП у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Наличие данного эффекта, согласно табл. 3, связано не столько с размером структурных блоков, сколько с величиной микронапряжений, накопленных в материале при механообработке. Напряженный помол, кроме того, приводит к появлению яркой особенности на температурной зависимости параметра c элементарной ячейки в интервале $430\text{—}630^\circ\text{C}$ (рис. 4, б). Эта особенность может быть объяснена развитием кислородного обмена образца с газовой фазой выше 430°C и ФП, происходящим при $\approx 630^\circ\text{C}$.

Обсуждение результатов. Сопоставляя данные, полученные с помощью рентгеновской дифракции и термического анализа, можно отметить, что механоактивация приводит к возрастанию реакционной способности купрата иттрия-бария по отношению к компонентам воздуха H_2O и CO_2 . Насыщение ими $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ не приводит к деформации кристаллической решетки (ср. рис. 4, *a* и *b*), что объясняется слабым химическим взаимодействием интеркалированных молекул, располагающихся в свободных кислородных узлах базовой плоскости, с оксидом. Вместе с тем относительно сильная связь кислорода базовой плоскости с решеткой (характеризующаяся определенной степенью ионности) оказывает заметное влияние на параметр c , что проявляется при кислородном обмене исходного $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ с газовой фазой (см. рис. 2 и рис. 4, *a*). Пониженное при комнатной температуре значение параметра c для механообработанного образца (рис. 4, *b*) можно таким образом связать с усилением связи кислорода с решеткой после “накачки” в нее механической энергии. При этом возрастает либо степень ионности указанной связи, либо общее число валентных связей. При выделении такого кислорода (предположительно во время нагрева выше $430^\circ C$) происходит усиленная термохимическая релаксация решетки, что проявляется в почти ступенчатом возрастании параметра c (рис. 4, *b*). Вместе с тем обратный скачок параметра c при $610\text{--}630^\circ C$, судя по температуре, связан с переходом структурной модификации оксида из орторомбической в тетрагональную. При этом объем элементарной ячейки релаксирует к своему “нормальному” (характерному для исходного образца) значению $\sim 177 \text{ \AA}^3$. Повышенная эффективность данного процесса в окрестности ФП для купрата иттрия-бария показана в работах [26, 27].

Таким образом, развитие релаксационных процессов в механоактивированном $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ дает возможность предположить, что до этих процессов состояние кристаллической решетки оксида (в частности, ее линейные параметры) определялось накопленной упругой энергией не только напрямую, но и опосредованно — через влияние на силу связи $Cu\text{--}O$. Как известно, при насыщении оксида $YBa_2Cu_3O_6$ кислородом в его структурную плоскость CuO_2 по цепочке $O_{БП}\text{--}Cu_{БП}\text{--}O_{ап}\text{--}CuO_2$ (где $O_{БП}$, $Cu_{БП}$ — кислород и медь базовой плоскости; $O_{ап}$ — апикальный кислород) перетекает дырочный заряд в количестве ~ 0.25 дырки на 1 атом интеркалированного кислорода [28]. Этот заряд, накапливаясь, образует зону проводимости (при низких температурах (ниже T_c) эти дырки образуют сверхпроводящие куперовские пары). В результате CuO_2 -плоскость оказывается заряженной более положительно по сравнению с составом $\delta = 0$, а базовая — более отрицательно. Электростатическое взаимодействие этих плоскостей приводит к сжатию кристаллической решетки вдоль направления c . Рост энергии $Cu\text{--}O$ -связи в механоактивированном купрате иттрия-бария с учетом вышеизложенного можно трактовать как увеличение количества валентных связей между $Cu_{БП}$ и $O_{БП}$: $[Cu^{2+}\text{--}O]^- \rightarrow [Cu^{3+}\text{--}O^{2-}]^+$. При этом число перетекающих в плоскость CuO_2 дырок на один атом $O_{БП}$ оказывается в два раза больше, что позволяет объяснить двойное увеличение наклона зависимости $c(T)$ на рис. 4, *b* по сравнению с рис. 4, *a* в интервале $430\text{--}630^\circ C$. Кроме того, увеличение заряда на ионах кислорода $O_{БП}$ и связанное с этим возрастание энергии отталкивания между этими ионами, согласно статистической модели (Монте-Карло) описания ФП в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ [29], должно привести к понижению температуры ФП, что согласуется с нашими экспериментальными данными (см. рис. 4).

Спектры РФЭС механоактивированных образцов (рис. 3) показывают смещение линий $O1s$, относящихся к “структурному” кислороду, в сторону высоких энергий связи¹. Такое смещение, согласно теории химического сдвига Зигбана [30], означает, что большинство атомов кислорода в структуре $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ подвергается влиянию дополнительного электростатического поля, источником которого является положительный заряд. Это служит подтверждением того, что в механоактивированных образцах (по крайней мере, обработанных в течение 10 мин) в структурной плоскости CuO_2 (в которой и вблизи которой расположены шесть атомов кислорода на формульную единицу $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$) действительно может быть локализовано повышенное по отношению к исходному образцу количество электронных дырок.

¹ Исключение составляет образец YBCO-A2. Наличие у этого образца целого ряда “особенностей” (см. рис. 1, 3 и табл. 1) свидетельствует об особом характере процесса его механоактивации.

Помимо основной фазы, полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение также о состоянии примесной фазы BaCO_3 в механоактивированном материале. Ее присутствие доказывается наличием CO_2 в спектре выделяющихся при нагреве около 800°C газов, что сопровождается довольно значительным изменением массы: ~ 0.25 мас. %. В пересчете на BaCO_3 это соответствует ~ 1.5 об. %. Вместе с тем отсутствие соответствующих рефлексов на рентгенограммах свидетельствует лишь о том, что эта фаза в результате механоактивации перешла в аморфное состояние. Областью локализации указанной фазы является поверхность частиц $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ [13, 14, 19], подвергаясь максимальному механическому воздействию. Характеристиками механоактивированной фазы BaCO_3 , помимо аморфного состояния, являются повышенная температура разложения на BaO и CO_2 (рис. 2) и существенный химический сдвиг линии углерода III в спектре C1s (рис. 3) по направлению к низким (“карбидным”) энергиям связи. Кроме того, особенностью механоактивированного карбоната бария является большой избыток в нем кислорода ($\sim 50\%$). Это следует из расчетов соотношения элементов O и C по интенсивностям соответствующих линий в РФЭС-спектрах. Отметим, что увеличение температуры разложения BaCO_3 и “карбидизация” соответствующей ему линии C1s в РФЭС-спектре могут быть обусловлены (в соответствии с теорией [30]) смещением электронной плотности в цепочке $\text{Ba}-\text{O}-\text{C}$ в сторону ионов бария.

Заключение. Интенсивная механоактивационная обработка купрата иттрия-бария длительностью 0.5—10 мин приводит к существенным изменениям его микроструктурных характеристик, температуры полиморфного перехода из низкотемпературной орторомбической фазы в высокотемпературную тетрагональную, а также зарядового состояния кислородных ионов, входящих в состав базовой плоскости $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (с O^- на O^{2-}). Отмечен рост реакционной способности материала после механообработки, проявляющийся в усиленном накоплении в его структуре интеркалированной воды, однако заметного увеличения объема примесных фаз в материале при этом не наблюдалось. Полученные результаты указывают на перспективность использования механоактивационного метода воздействия на оксид $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ для целенаправленного модифицирования его физико-химических свойств.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Ин-та металлургии УрО РАН Т. И. Филинковой и А. Б. Шубину за помощь в проведении экспериментов и А. Я. Фишману за интерес к работе и обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00317) и государственной программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 гг.” (гос. контракт № 16.552.11.7017) на оборудовании Центра коллективного пользования “Урал-М”.

[1] И.П.Суздалев. Успехи химии, 78, № 3 (2009) 266—301

[2] В.И.Бухтияров, М.Г.Слинько. Успехи химии, 70, № 2 (2001) 167—181

[3] В.И.Соколов, А.Е.Ермаков, М.А.Уймин, А.А.Мысик, В.Б.Выходец, Т.Е.Куренных, В.С.Гавико, Н.Н.Щеголева, Н.Б.Груздев. ЖЭТФ, 132, № 1 (2007) 77—80

[4] D.R.Sahu, V.K.Roul, P.Pramanik, J.-L.Huang. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, 38 (2008) 329—334

[5] А.И.Анчаров, В.М.Аульченко, А.П.Барина, Л.Е.Бодрова, Н.А.Ватолин, П.А.Витязь, И.А.Ворсина, В.Б.Выходец, Б.А.Гижевский, Т.Ф.Григорьева, А.В.Долматов, Е.П.Елсуков, В.И.Жорник, Р.Г.Захаров, А.Ф.Ильющенко, И.Э.Игнатъев, Е.В.Игнатъева, Ю.Д.Каминский, Т.Ю.Киселева, Г.Н.Кулипанов, С.А.Ковалева, Ю.В.Концевой, Т.Е.Куренных, Л.И.Леонтьев, А.И.Лецко, С.Ф.Ломаева, Н.З.Ляхов, Е.В.Мосунов, А.А.Новакова, В.Н.Пармон, Э.А.Пастухов, С.А.Петрова, Э.А.Попова, И.Л.Симакова, М.Н.Симонов, Т.Л.Талако, Б.П.Толочко, А.В.Фетисов, А.Я.Фишман, С.В.Цыбуля, М.Р.Шарафутдинов, K.D.Becker, V.Šerelák. Механоконпози́ты — прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. Новосибирск, СО РАН (2010) 7—400

[6] Y.F.Wu, Y.F.Lu, J.S.Li, S.K.Chen, G.Yan, M.H.Pu, C.S.Li, P.X.Zhang. Physica, C, 467, N 1-2 (2007) 38—42

[7] E.A.Goodilin, D.Pyoryshkov, A.V.Knot'ko, V.V.Lennikov, N.N.Oleynikov, Yu.D.Tretyakov. Physica, C, 349 (2001) 278—288

- [8] И.Г.Беднорц, К.А.Мюллер. УФН, **156**, № 2 (1988) 323—346
- [9] M.S.Hegde, S.Ramesh. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), **106**, N 6 (1994) 1363—1373
- [10] A.Rakitin, M.Kobayashi, A.P.Litvinchuk. Phys. Rev. B: Condens. Matter, **55**, N 1 (1997) 89—92
- [11] A.K.Sood, K.Sankaran, V.S.Sastry, M.P.Janawadkar, C.S.Sundar, J.Janaki, S.Vijayalakshmi, Y.Narriharan. Physica, C, **156**, N 5 (1988) 720—726
- [12] Ю.М.Гербштейн, Н.Е.Тимошенко. ФТТ, **41**, № 4 (1999) 572—576
- [13] В.И.Нефедов, А.Н.Соколов. Журн. неорг. химии, **34**, № 11 (1989) 2723—2739
- [14] Л.Л.Макаршин, Д.В.Андреев, В.Н.Пармон. Успехи химии, **69**, № 4 (2000) 307—336
- [15] E.D.Specht, C.J.Sparks, A.G.Dhere, J.Brynstad, O.V.Cavin, D.M.Kroeger, H.A.Oye. Phys. Rev. B, **37**, N 13 (1988) 7426—7434
- [16] DIFFRAC^{Plus}: Eva Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany (2008)
- [17] DIFFRAC^{Plus}: TOPAS Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany (2008)
- [18] Powder Diffraction, File PDF4 + ICDD Release (2009)
- [19] И.Э.Грабой, А.Р.Кауль, Ю.Г.Метлин. Химия твердого тела. Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР, **6** (1989) 3—142
- [20] D.Balzar. In “Defect and Microstructure Analysis by Diffraction”, Eds. R.L.Snyder, H.J.Bunge, J.Fiala, Oxford University Press, Oxford (1999) 94—126
- [21] Л.В.Золотухина, М.В.Кузнецов, Б.Р.Гельчинский, С.В.Жидовинова, И.Г.Арефьев. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия, № 1 (2011) 14—20
- [22] Handbooks of Monochromatic XPS Spectra, Vol. 2, Commercially Pure Binary Oxides, Ed. V.Vincent Crist, USA, XPS International LLC (2001) 1
- [23] S.Muira, J.C.Riviere, A.M.Stewart, P.C.Healy. Z. Phys. B: Condens. Matter, **72**, N 4 (1988) 413—421
- [24] S.M.Mukhopadhyay, C.Wei. Physica, C, **295**, N 3-4 (1998) 263—270
- [25] R.P.Vasquez, C.U.Jung, J.Y.Kim, V.-S.Park, H.-J.Kim, S.-I.Lee. J. Phys.: Condens. Matter, **13**, N 35 (2001) 7977—7985
- [26] А.В.Фетисов, А.А.Фотиев, В.Б.Фетисов, А.Г.Ясников, Ю.П.Воробьев. Неорг. матер., **32**, № 4 (1996) 500—504
- [27] В.Ш.Шехтман, Н.С.Сидоров, Р.К.Николаев, Ю.А.Осипьян, А.Н.Изотов, В.С.Бобров, И.И.Зверькова, А.П.Иванов, Л.А.Новомлинский. ФТТ, **32**, № 3 (1990) 826—828
- [28] С.Ш.Шильштейн, А.С.Иванов. ФТТ, **37**, № 11 (1995) 3268—3275
- [29] Z.-X.Cai, S.D.Mahanti. Solid State Commun., **67**, N 3 (1988) 287—291
- [30] К.Зигбан. УФН, **138**, № 2 (1982) 223—248

