

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37:537.312:539.16.04

А.С. ДРОБЫШЕВ, А.И. КУПЧИШИН, А.Д. МУРАДОВ,
Г.Б. САРСЕМБАЕВ, Б.Г. ТАЙПОВА

ВЛИЯНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА СИСТЕМЫ «ПОЛИМЕР – ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК»

Исследовано влияние низкой температуры (77 K) на изменение состава системы «Полиимид – высокотемпературный сверхпроводник». Установлено изменение ИК-спектров после охлаждения данной системы до 77 K с появлением новых пиков, что обусловлено встраиванием молекул азота в решетку полимерного композиционного материала.

Введение. Открытие сверхпроводимости в системах $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO) [1] при температурах выше температуры кипения жидкого азота дало мощный толчок для исследований. Появился интерес к работам, касающимся практического приложения явлений высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). До сегодняшнего дня существенными факторами, ограничивающими широкое применение ВТСП, являются: технологические трудности при изготовлении керамических изделий сложной конфигурации, хрупкость этих изделий. Одним из возможных путей решения проблемы является разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) с ВТСП наполнителем. Идея возможности совмещения в одном материале свойств полимеров и ВТСП обсуждается в работе [2]. Указанные ПКМ могут обладать уникальными свойствами, сочетаю преимущества ВТСП и полимеров (химическая стойкость к воздействию агрессивных сред, механическая прочность, технологичность при переработке изделия и др.).

Методика эксперимента

В качестве полимера матрицы выбран полимер (ПИ) – типичный представитель синтетических полимеров. Он отличается исключительной химической стойкостью к воздействию внешних агрессивных сред, обладает достаточно высокими показателями физико-механических свойств и, в частности, термостойкостью при высоких и низких температурах [3]. Исследуемые образцы на основе полииамида были получены в

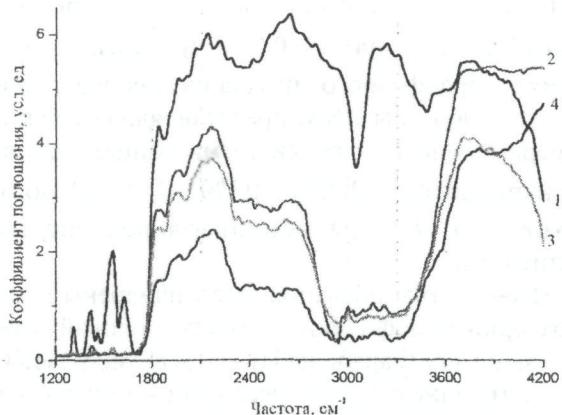
Институте Химии НАН РК имени Бектурова методом механического смешения, с последующей сушкой при температуре 373 K. В качестве наполнителя использовался порошок $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, при $x = 0,7$ полученный по методике твердофазного синтеза из оксидов и карбонатов. Образцы ПКМ представляли собой полимерную пленку с различными концентрациями наполнителя: 0,05%, 0,1%, 0,5%. В роли исходного образца использовался чистый полииамид.

ИК-спектры образцов были измерены в лаборатории криофизики и криотехнологий КазНУ имени аль-Фараби на ИК-спектрометре ИКС – 29 встроенным в установку, описанной ранее в работе [4] с диапазонами спектра 4200–1200 cm^{-1} , 1400–400 cm^{-1} .

Для проведения эксперимента были подготовлены четыре образца размерами 13×13 mm, рабочей областью 10×10 mm, которые в ходе эксперимента были вставлены в специальные кюветы спектрометра. ИК – спектры исходных образцов были получены при температуре 300 K, в двух диапазонах: 1 – диапазон 1200–4200 cm^{-1} ; 2 – диапазон 400–1400 cm^{-1} . Затем образцы опускались в жидкий азот и выдерживались в нем в течении 300 с и через 72 часа вновь снимались ИК-спектры при температуре 300 K. Результаты исследований приведены на рисунках 1–4.

Результаты эксперимента и их обсуждения

На рисунке 1 и 2 представлены ИК-спектры образцов снятые при комнатной температуре до помещения в жидкий азот. В спектрах ПИ пленки появляются максимумы при следующих значениях частот (см^{-1}): 402, 484, 535, 577, 620, 647, 689, 738, 760, 780, 861, 897, 992, 1128, 1146, 1324, 1421, 1555, 2133, 2634, 3238, 3304. Имеется широкая полоса поглощения в области $2900 - 3170 \text{ см}^{-1}$. Конфигурация данных пиков относится к связи $-\text{CH}$ ($R\text{CH}=\text{CHR}$, $R_2\text{C}=\text{CH}_2$, $R-\text{CH}=\text{CH}_2$), $-\text{C}-\text{O}$ (вторичные алкогольные группы), $C-\text{N}$, $-\overset{\text{+}}{\text{N}}-\text{H}$ (аминоокислоты и ассоциированные группы $=\text{N}-\text{H}$, $-\text{NH}_2$), $-\overset{\text{+}}{\text{C}}=\overset{\text{+}}{\text{C}}-$ (ароматические группы), $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (алкины), $-\text{OH}$ (карбоксильные группы).



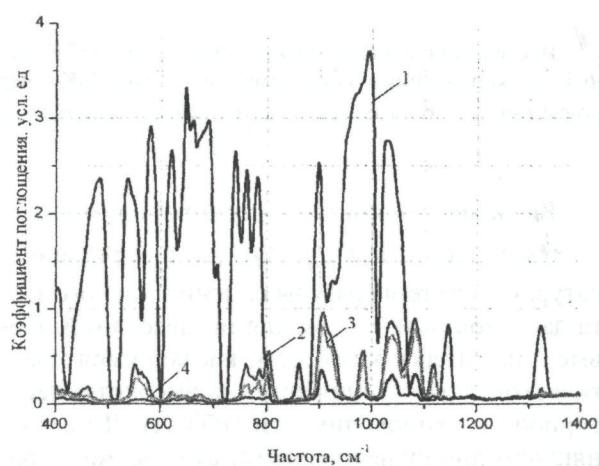
1-полиимид; 2-0,05%; 3-0,1%; 4-0,5%

Рис. 1. ИК спектры образцов «ПИ-Керамика» в диапазоне частот $1200-4200 \text{ см}^{-1}$
до помещения в жидкий азот

В образцах с увеличением концентрации ВТСП наполнителя в областях $4200 - 1750 \text{ см}^{-1}$ и $1700 - 400 \text{ см}^{-1}$ наблюдается резкое уменьшение пиков ИК-спектра на 3 – 4 порядка. В диапазоне частот $2300 - 3300 \text{ см}^{-1}$ пики характерные для алкинов и ассоциированных групп $=\text{N}-\text{H}$, $-\text{NH}_2$ у полиимидной пленки исчезают. С увеличением концентрации ВТСП наполнителя для всех образцов характерно появление широкой полосы поглощения $2850 - 3350 \text{ см}^{-1}$, обуслов-

ленной наличием кристаллогидратов Cu , Y , Ba [5].

Во втором диапазоне пики полииimidной пленки, связанные обертонными и замещенными бензольными кольцами 484-862, 992, 1147, 1326 в концентрациях 0,05 % и 0,1 % сохраняются частично, а для образца с концентрацией 0,5% полностью исчезают. Такое поведение ИК – спектра полностью совпадает с данными работы [6].



1-полиимид; 2-0,05%; 3-0,1%; 4-0,5%
Рис.2. ИК спектры образцов «ПИ-Керамика» в диапазоне частот $400-1400 \text{ см}^{-1}$
до помещения в жидкий азот

После охлаждения жидким азотом, в первом диапазоне в спектрах всех образцов в области $1800 - 4200 \text{ см}^{-1}$ наблюдается снижение амплитуды примерно на два порядка, а полоса поглощения характерная для образцов с ВТСП наполнителями $2850 - 3350 \text{ см}^{-1}$ расширяется с 2850 см^{-1} до 3500 см^{-1} . На остальных участках основная кривая ИК – спектра не изменяется (Рис. 3-4).

В области частот $400 - 1400 \text{ см}^{-1}$ снижение амплитуды и изменение основной кривой ИК – спектра для полииimidной пленки не наблюдается, но для образцов с ВТСП наполнителями в этой области характерно изменение интенсивности полос поглощения примерно на 0,3 - 0,5%. В спектре образца с концентрацией 0,5% появляются новые пики 404, 464, 556, 620, 650, 670, 761, 987, 1119. Пики 404, 556, 987, 1119 характерные

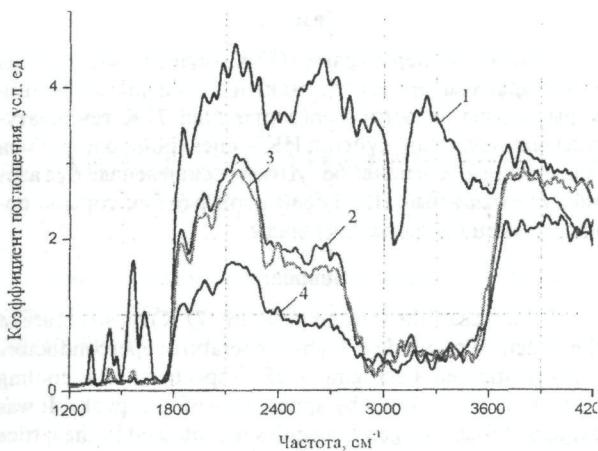


Рис. 3. ИК спектры образцов «ПИ-Керамика» в диапазоне частот $1200-4200\text{ cm}^{-1}$
после обработки жидким азотом

для полииамида, но их значение колебаний сравнительно малы в пределах от 0 до 1. Возникновение полосы поглощения в интервале $460-470\text{ cm}^{-1}$ характеризуется деформационными колебаниями связи $\text{Cu}-\text{O}$ в цепях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, а полоса $760-780\text{ cm}^{-1}$ соответствует карбонатам бария [7]. По данным работы [8], где было исследовано влияние индекса кислорода на ИК – спектры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, появление пиков в области $600-700\text{ cm}^{-1}$ связывается с образованием кислородных вакансий в образце $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$, и колебаниями связей $\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$ вблизи одной или нескольких вакансий кислорода $\text{O}(4)$.

Заключение. Анализ приведенных данных показывает:

– в изготовленных образцах проявляются свойства характерные как для полииамидной пленки, так и для чистых образцов ВТСП. В образцах с ВТСП наполнителями свойства ПИ пленки сохраняется только при малых концентрациях YBCO . С увеличением концентрации наполнителей пики связанные с аминокислотами и ассоциированные группами $=\text{N}-\text{H}$, $-\text{NH}_2$ исчезают, и в ИК – спектрах более ярко проявляются полосы поглощения характерные для чистых образцов ВТСП. Во всех образцах с ВТСП наполнителями до и после обработки жидким азотом проявляется характерная для чистых образ-

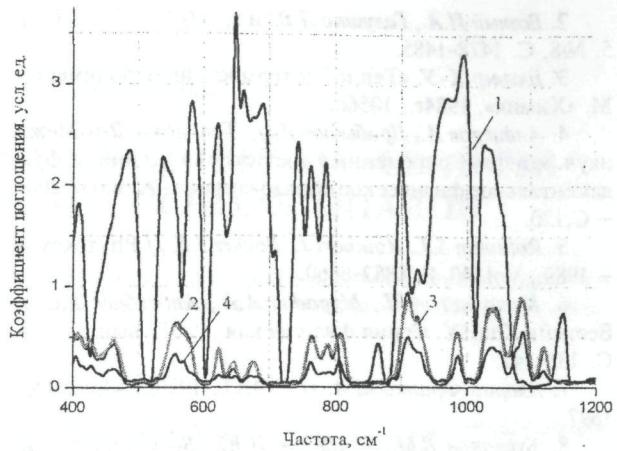


Рис.4. ИК спектры образцов «ПИ-Керамика»
в диапазоне частот $400-1400\text{ cm}^{-1}$
после обработки жидким азотом

цов ВТСП широкая полоса в области $3300-3500\text{ cm}^{-1}$, обусловленная наличием кристаллогидратов $\text{Cu}, \text{Y}, \text{Ba}$.

– обработка жидким азотом не влияет на структуру матрицы ПКМ и полииамидной пленки, а снижение амплитуды в области $4200-1750\text{ cm}^{-1}$ объясняется уменьшением концентрации свободных ионов в структуре полииамида. Появление новых пиков в спектре для образца с концентрацией 0,5% характеризуется деформационными колебаниями связи $\text{Cu}-\text{O}$ в цепях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и образованием кислородных вакансий и колебаниями цепочки $\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$ вблизи одной или нескольких вакансий кислорода $\text{O}(4)$. Отсутствие полосы поглощения других изолированных гидроксильных групп объясняется высокой степенью покрытия поверхности атомов ВТСП керамики, полимерной матрицей. Изменение основной записи ИК-спектров, и появление новых пиков для всех образцов после обработки жидким азотом обусловлено встраиванием молекул азота в решетку ПКМ. Это меняет энергетическое состояние решетки и, как следствие, увеличивается энергия взаимодействия между свободными ионами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W. // Phyz. Rev. Lett., 1987, V. 58, P. 908.

2. Возный П.А., Галушко Л.В. и др., // СФХТ, 1992, Т. 5, №8, С. 1478-1485.
3. Бюллэр К.-У. «Тепло - и термостойкие полимеры», М. «Химия», 1984г., 1056с.
4. Алдияров А., Дробышев А. // Тез. докл. 2-й Межд. науч. конф. «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование». – Алматы, 2001. – С.120.
5. Rothman S.J., Routbort J., Backer J.E. // Phyz.Rev.B. – 1989., Vol. 40, P. 8852-8860.
6. Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Андасбаев Е.С. // Вестник КазНУ. Серия физическая . 2001. вып.2(11). – С. 135-142.
7. Аларио-Франко М.А. // СФХТ.-1990, №3, С.1689-1697.
8. Бурлаков В.М., Болдырев Н.Ю., Висковатых А.В., Митъко А.Г., Фирсов Е.И., Хаджийский Ю.А., Яковлев В.А. // СФХТ, 1989, Т.2, №10, С. 125-132.

Резюме

Төменгі температуралын (77 K) өндөудің «Полиимид – жоғары температуралы асқын өткізгіш» жүйесінің күрылымына тигізетін есері зерттелінді. 77 K температурда өндөу аталаған жүйенін ИК – спектрінің өзгеруі мен жана шындардың пайда болуымен ерекшеленеді, бұл азот молекулаларының ПКМ-ның күрылымдық торына орналасуымен байланыстырылады.

Summary

Influence of the low temperature (77 K) on structure of the system «Polyimide – high-temperature superconductor» was investigated. Changing of IR – spectrum after cooling up to 77 K was pointed by appearance of new peaks. It was explained that nitrogen molecules was builded in the lattice of polymer composite materials.

*Казахский Национальный университет
им. аль-Фараби*

Поступила 12.11.08