

# ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ «ПОЛИИМИД – $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ »

А.Д. Мурадов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

Рассмотрено влияние низкотемпературного отжига на ИК-спектры поглощения системы «ПОЛИИМИД –  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ». Изучены спектры до и после отжига, а также сделан анализ их изменения.

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) дало мощный толчок исследованиям в этом направлении. Однако, до сегодняшнего дня существенными факторами, ограничивающими широкое применение ВТСП, являются: технологические трудности при изготовлении керамических изделий сложной конфигурации, а также 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 [1]. Указанные материалы сочетают преимущество ВТСП и полимеров (химическая стойкость к воздействию агрессивных сред, механическая прочность, технологичность при переработке изделия и др.).

Было изучено влияние низкотемпературного отжига на оптические свойства пленочной системы «Полиимид –  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ». Полиимид (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 [2]. Исследуемые образцы на основе полиимида были получены методом механического смешения с последующей сушкой при температуре 100 °С. В качестве наполнителя использовался мелко кристаллический порошок  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  (YBCO), полученный по методике твердофазного синтеза из оксидов и карбонатов. Образцы ПКМ представляли собой полимерную пленку с различными концентрациями (С) наполнителя: С = 0,05% - толщиной ( $d$ ) = 75 мкм, С = 0,1% -  $d$  = 85 мкм, С = 0,5% -  $d$  = 82 мкм. В качестве контрольного образца брался чистый полиимид с толщиной  $d$  = 40 мкм.

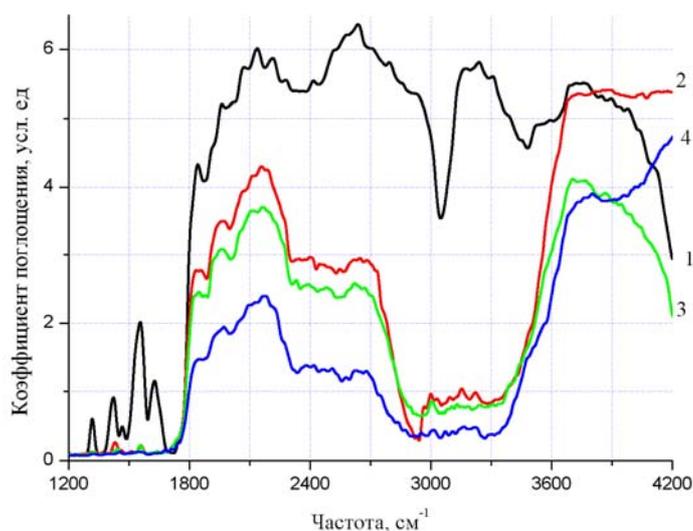
ИК-спектры образцов снимались на ИК-спектрометре ИКС – 29 при температуре 300 К с диапазонами спектра 4200-1200  $см^{-1}$ , 1400-400  $см^{-1}$ .

Изготовленные образцы размерами 13 x 13 мм и рабочей областью 10 x 10 мм вставлялись в специальные кюветы спектрометра. Предварительно записывались ИК-спектры исходных образцов после чего они подвергались низкотемпературному отжигу в жидком азоте в течении 5 мин. Далее образцы 72 часа отлеживались и потом снимались ИК-спектры.

На рисунках 1 и 2 представлены ИК-спектры исходных образцов не подвергнутых низкотемпературному отжигу. В спектре ПИ пленки имеются следующие максимумы: 402, 484, 535, 577, 620, 647, 689, 738, 760, 780, 861, 897, 992, 1128, 1146, 1324, 1421, 1555, 2133, 2634, 3238, 3304 и широкая полоса поглощения в области 2900 – 3170  $см^{-1}$ . Конфигурации данных пиков относятся к – СН связям ( $RCH=CHR$ ,  $R_2C=CH_2$ ,  $R-CH=CH_2$ ), к – С-О связям (вторичные алкогольные группы), к С-Н и > N-H связям (аминокислоты и ассоциированные группы > N-H, - NH<sub>2</sub>), к >C = C< связям (ароматические группы), к -C ≡ C - связям (алкины) и к - ОН связям (карбокисильные группы).

Введение в полиимид ВТСП наполнителя приводит к значительному уменьшению интенсивности спектра, которая достигает до 20,6% (см. Рис.1 и 2). В тоже время в области частот 400 - 1400  $см^{-1}$  не наблюдается значительного отличия между спектрами ПКМ с концентрациями YBCO: С = 0,05% и С = 0,1% (см. Рис.2). Увеличение же концентрации

YBCO в ПКМ вызывает соответствующее уменьшение интенсивности спектра, а в диапазоне частот  $2300 - 3300 \text{ см}^{-1}$ , пики характерные для алкинов и ассоциированных групп  $=N-H$ ,  $-NH_2$  вообще исчезают. У всех образцов ПКМ с ВТСП наполнителем характерно появление широкой полосы поглощения  $2850 - 3350 \text{ см}^{-1}$  обусловленной наличием кристаллогидратов  $Cu$ ,  $Y$ ,  $Ba$ , которое наблюдалось и в работе [3].



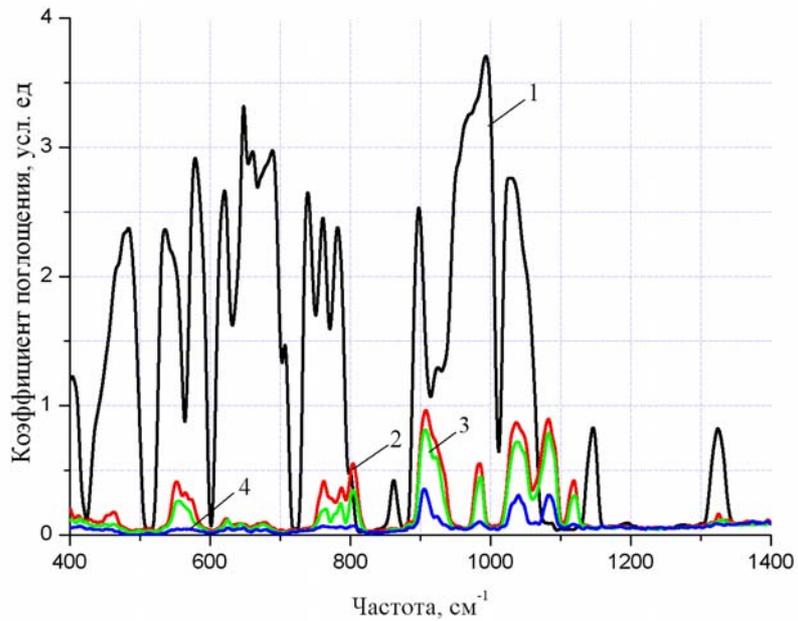
1 - полиимид; 2 - C = 0,05%; 3 - C = 0,1%; 4 - C = 0,5%

Рисунок 1 - ИК-спектры системы «Полиимид-  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ »

Пики полиимидной пленки в интервале от 484 до 862 и 992, 1147, 1326 ( $\text{см}^{-1}$ ), связанные обертонами и замещенными бензольными кольцами, для ПКМ с малыми концентрациями YBCO ( $C = 0,05\%$  и  $C = 0,1\%$ ) частично сохраняются. Однако, увеличение концентрации до  $0,5\%$  приводит к полному их исчезновению.

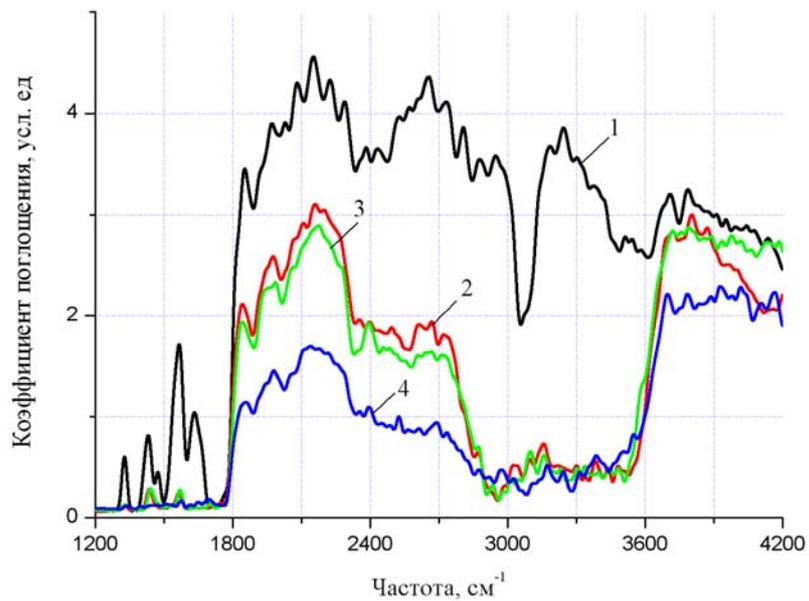
Проведение низкотемпературного отжига азотом для всех образцов в области  $1800 - 4200 \text{ см}^{-1}$  приводит к снижению интенсивности спектра до  $68,2\%$ . Полоса поглощения  $2850 - 3350 \text{ см}^{-1}$ , характерная для YBCO, расширяется до интервала  $2850 - 3500 \text{ см}^{-1}$ . В остальных диапазонах частот форма ИК- спектра не изменяется (см. Рис.1 и 3).

В области частот  $400 - 1400 \text{ см}^{-1}$  воздействие низкотемпературного отжига на полиимидную пленку не вызывает заметного снижения амплитуды и изменения ИК-спектра. Однако данное воздействие в этом диапазоне частот вызывает у образцов ПКМ с ВТСП наполнителями увеличение интенсивности полос поглощения примерно на  $60 - 100\%$  (см. Рис.2 и 4). В спектрах образца с  $C = 0,5\%$  появляются новые пики 404, 464, 556, 761, 987, 1119 ( $\text{см}^{-1}$ ) (см. Рис.2 и 4). Из рисунка 4 видно, что пики 404, 556, 987, 1119 характерны для полиимида (кривая 1), но интенсивность их сравнительно мала, в пределах от  $0,1$  до  $1$  усл. единиц. Полосы поглощения в диапазоне  $460 - 470 \text{ см}^{-1}$  характеризуются деформационными колебаниями  $Cu-O$  в цепях, а полоса  $760 - 780 \text{ см}^{-1}$  соответствует карбонатам бария [4].



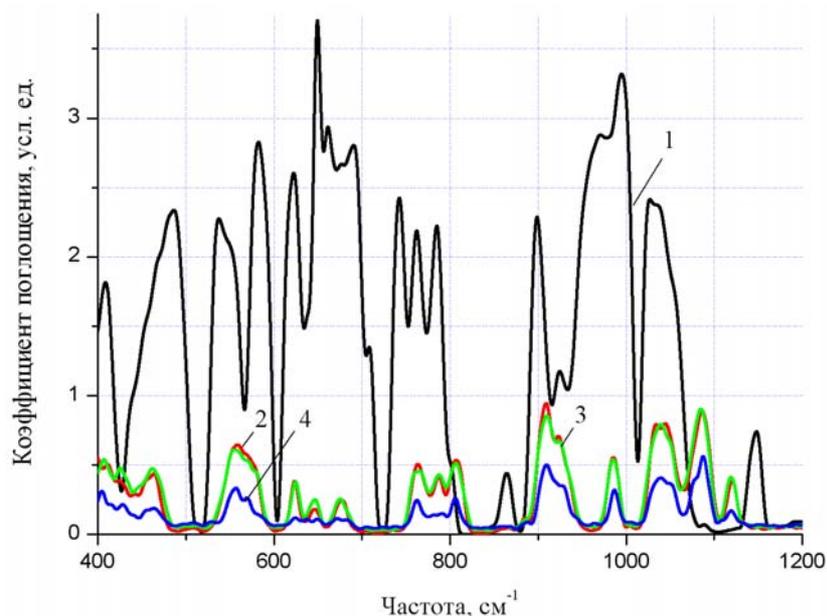
1 - полиимид; 2 - C = 0,05%; 3 - C = 0,1%; 4 - C = 0,5%

Рисунок 2 – ИК- спектры системы «Полиимид-  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ »



1 - полиимид; 2 - C = 0,05%; 3 - C = 0,1%; 4 - C = 0,5%

Рисунок 3 – ИК- спектры системы «Полиимид-  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ » после низкотемпературного отжига жидким азотом



1 - полиимид; 2 - C = 0,05%; 3 - C = 0,1%; 4 - C = 0,5%

Рисунок 4 – ИК-спектры системы «Полиимид-  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ » после низкотемпературного отжига жидким азотом

Анализ экспериментальных данных показывает:

1) В приготовленных образцах проявляются ИК-спектры характерные как для полиимидной пленки, так и для чистых образцов ВТСП. Спектры ПИ-пленки сохраняются в полимерных композиционных материалах только для малых концентраций ВТСП наполнителя (до 0,1% масс.). С увеличением концентрации  $\text{YBCO}$  в ПКМ в ИК-спектрах более четко проявляются полосы поглощения характерные для самих образцов ВТСП.

2) Низкотемпературный отжиг жидким азотом приводит к снижению интенсивности спектра в области частот  $1750 - 4200 \text{ см}^{-1}$  в ПКМ и в ПИ- пленке, который связан с уменьшением концентрации свободных радикалов в структуре полиимида.

3) В образцах ПКМ подвергнутых низкотемпературному отжигу характерная для  $\text{YBCO}$  полоса поглощения  $2850 - 3350 \text{ см}^{-1}$  расширяется до интервала  $2850 - 3500 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на образование новых кристаллогидратов  $\text{Cu}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Ba}$ . Отсутствие полосы поглощения других изолированных гидроксильных групп объясняется высокой степенью покрытия поверхности молекул ВТСП полимерной матрицей.

### Литература

1. Возный П.А., Галушко Л.В. и др. Исследование высоконаполненных полимерных материалов полихлортрифторэтилен – дисперсный ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $(\text{Pb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  // СФХТ – 1992.- Т. 5, №8.- С. 1478-1485.
2. Бюллер К-У. Тепло- и термостойкие полимеры / М. «Химия», 1984.- 1056с.
3. Rothman S.J., Routbort J., Backer J.E. Tracer diffusion of oxygen in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // Phys.Rev.B. – 1989.- Vol. 40.- P. 8852-8860.
4. Аларио-Франко М.А. Модели упорядочения кислородных вакансий в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , основанных на результатах дифракции электронов // СФХТ -1990.- №3.- С.1689-1697.

**«ПОЛИИМИД –  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ » ЖҮЙЕНІҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ТӨМЕН  
ТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ КҮЙДІРУІНІН ӘСЕРІ**

**А.Д. Мурадов**

«Полиимид –  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ » жүйенін ИҚ жұтылу спектрлеріне төмен температуралық күйдіруінің әсері қарастырылған. Күйдірудің алдында және кейінгі спектрлер зерттелген, және олардың өзгерулері талданған.

**INFLUENCE OF COLD TEMPERATURE ANNEALING ON OPTICAL PROPERTIES OF  
SYSTEM «POLYIMIDE –  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ »**

**A.D. Muradov**

To consider influence of cold temperature annealing on IR-spectrums of absorption of system «POLYIMIDE –  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ». Investigation spectrums before and after annealing, and also the analysis of their change is made.