

## СВЕРХВЫСОКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ОКИСЛЕННОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

*В.М.Архангородский, А.Н.Ионов, В.М.Тучкевич,  
И.С.Шлимак*

Показано, что электропроводность узкого канала, возникающего в тонких пленках окисленного полипропилена, превышает  $10^{11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при 300 К и  $10^{14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при 2 К. Эти оценки ограничены лишь приборными возможностями.

Ранее в <sup>1-3</sup> сообщалось о высокой проводимости и возможной сверхпроводимости в тонких пленках атактического полипропилена, нанесенных на металлические подложки и подвергнутых затем окислению и УФ облучению. Проводимость возникала под действием электрического поля и механического напряжения, направленных перпендикулярно к плоскости пленки окисленного полипропилена (ОПП). Среднее значение сопротивления образцов, полученных путем окисления полипропилена на медных подложках, группировалось около величины 1 Ом. При этом отсутствовала какая-либо связь между значением сопротивления образца  $R$ , толщиной пленки и площадью электродов. В наших экспериментах, описанных в <sup>3</sup>, толщина пленок варьировалась от 5 мкм до 50 мкм, а площадь верхнего прижимного электро-

да — от  $4 \cdot 10^6$  см<sup>2</sup> до  $4 \cdot 10^{12}$  см<sup>2</sup>. Отсутствие корреляции величины  $R$  с геометрией образца свидетельствует о том, что сам по себе ОПП не является проводящим материалом, а ток протекает по некоторому каналу (шнуру), пронизывающему пленку, при этом все сопротивление сосредоточено, по-видимому в приконтактных областях.

Целью настоящей работы являлось измерение величины электропроводности образующегося канала. Для этого, во-первых была разработана специальная конструкция образца, позволявшая в пленку толщиной 15–20 мкм вмонтировать два микрозонда и провести измерения проводимости при комнатной температуре 4-х зондовым методом. Во-вторых, в других образцах в качестве электродов были использованы пластинки сверхпроводящего металла (олова). Температурная зависимость проводимости этих образцов была измерена вплоть до 1,2 К.

Образец для 4-х зондовых измерений готовился следующим образом. На подложку из полированной меди высаживался слой атактического полипропилена из 10%-го раствора в гептане толщиной 15–20 мкм. При этом в толщине слоя ОПП располагались две платиновые проволоочки диаметром 1,9 мкм, расположенные во взаимно перпендикулярных направлениях в плоскостях, параллельных подложке и отстоящих от нее соответственно на 5 и 10 мкм. Таким образом, расстояние между нижним электродом и нижним зондом, между зондами, а также между верхним зондом и свободной поверхностью пленки составило примерно по 5 мкм. Образцы подвергались окислению и облучению УФ светом как описано в <sup>3</sup>. Как до, так и после обработки специально контролировалось отсутствие замыкания между зондами, а также между любым из них и подложкой. В качестве верхнего электрода использовалась стальная игла с наплавкой из индия, которая прижималась к пленке ОПП с давлением, превышающим предел текучести индия (2 МПа). Под действием усилия прижима индиевая наплавка деформировалась, поскольку индий более пластичный материал, чем ОПП, в результате площадь верхнего электрода имела поперечный размер около 20 мкм. Слегка деформировалась также и пленка ОПП. Место прижима выбиралось над перекрестием двух микрозондов, что контролировалось визуально под микроскопом.

Между верхним электродом и подложкой прикладывалось поле  $1 \pm 10^3$  В/см, что существенно меньше поля пробоя для полипропилена ( $\sim 10^6$  В/см). Ток ограничивался балластным сопротивлением, падение напряжения измерялось между всеми парами электродов. Следует отметить, что после опускания верхнего электрода на полимерный слой ток в цепи появлялся не сразу, а через несколько секунд.

В случае, когда ток проходил через зонды, все три вольтметра регистрировали падение напряжения, причем между зондами падала ничтожная часть ( $10^{-4}$ ) от полного напряжения на структуре. Например, при токе 10 мА полное падение напряжения составило 10 мВ, при этом между верхним электродом и верхним зондом было 3 мВ, между нижним зондом и подложкой — 7 мВ, а между зондами — всего  $1 \pm 2$  мкВ. Таким образом, подавляющая часть падения напряжения сосредотачивается в приконтактных областях.

Были сняты также температурные зависимости напряжения между зондами (рис. 1). Видно, что с понижением температуры сопротивление линейно уменьшается, причем с коэффициентом, с точностью до 10% совпадающим с температурным коэффициентом сопротивления материала зондов (платины), а при нагреве наблюдается типичная картина — выше температуры стеклования полипропилена (250 К) начинается резкий рост сопротивления всей структуры и напряжения между зондами, переходящий при 270 К в лавинообразный процесс перехода в диэлектрическое состояние с  $R > 10^9$  Ом. Затем, после выдержки при комнатной температуре в течение нескольких минут проводящее состояние восстанавливалось.

Проводящее состояние сохраняется и при нагреве структуры выше комнатной температуры (в наших опытах образцы нагревались до 190°C, поскольку при большей температуре плавится припой в месте спая измерительных проводов).

Таким образом, результаты измерения проводимости 4-х зондовым методом показывают, что проводимость в пленке ОПП осуществляется по узкому каналу и почти все падение на-

пряжения сосредоточено в приконтактных областях.

Причиной того, что сопротивление сосредоточено в приконтактных областях может быть, например наличие потенциального барьера на границе ОПП — металлический электрод, который должен преодолеваться либо надбарьерным, либо туннельным способом. Соответственно, температурная зависимость сопротивления должна иметь либо активационный характер, либо не должно наблюдаться никакой температурной зависимости, что противоречит экспериментальным данным. Другой причиной контактного сопротивления может явиться сопротивление растекания при вхождении линий тока в "узкое горло" проводящего канала. В этом случае температурная зависимость сопротивления структуры должна определяться температурной зависимостью удельного сопротивления материала металлического электрода  $\rho_M$ , что и наблюдается на опыте <sup>3</sup>.

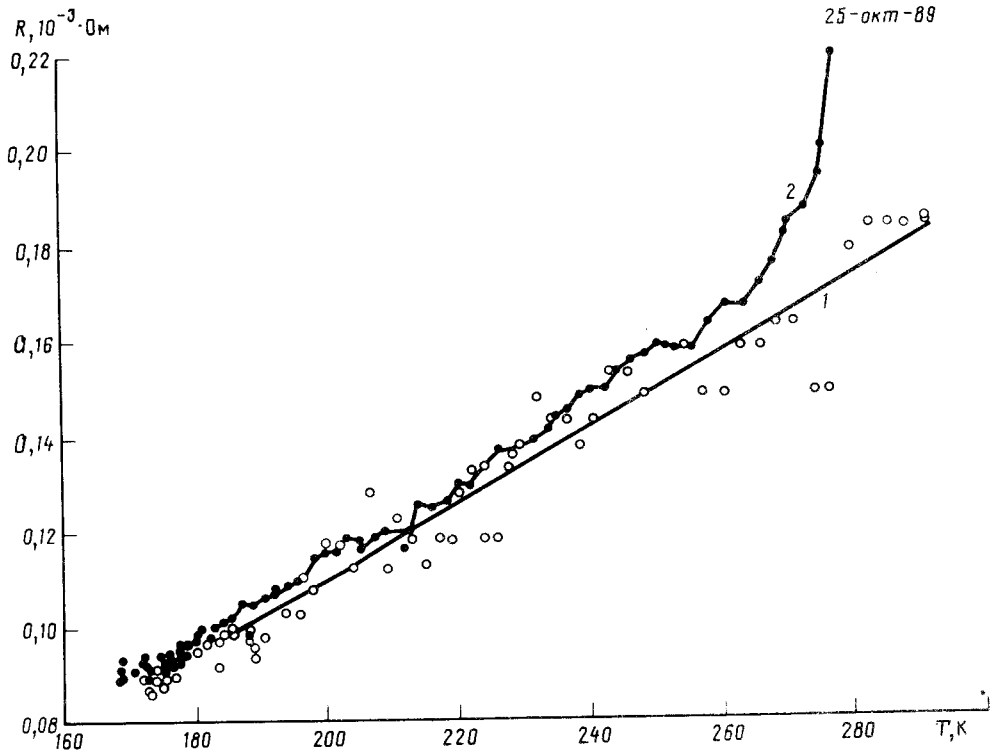


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления межзондового промежутка образца с платиновыми зондами. 1 — охлаждение, 2 — нагрев

Сопротивление растекания в случае узкого канала между двумя массивными электродами определяется из выражения:  $R \approx \rho_M/d$ , где  $d$  — диаметр канала. Для использованных нами металлов величина  $\rho_M$  при 300 К менее  $10^{-5}$  Ом · см, сопротивление всей структуры порядка 1 Ома, отсюда  $d < 10^{-5}$  см. Это позволяет сделать оценку величины проводимости в канале, используя значение сопротивления межзондового промежутка  $10^{-4}$  Ом, а также геометрию канала: длину  $l \approx 5 \cdot 10^{-4}$  см и сечение  $S < 10^{-10}$  см<sup>2</sup>. Отсюда  $\sigma > 5 \cdot 10^{10} \div 10^{11}$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>, что более чем на 5 порядков превышает проводимость лучших металлов. На самом деле проводимость канала еще больше, поскольку остаточное сопротивление между зондами, скорее всего, связано с тем, что некоторую микроскопическую часть пути ток проходит по зондовым электродам. Об этом свидетельствует и температурная зависимость межзондового сопротивления, которая хорошо совпадает с зависимостью удельного сопротивления платины (рис. 1).

Другой эксперимент был выполнен на структурах, в которых в качестве электродов были использованы металлы, обладающие сверхпроводимостью. Было использовано, в частности, олово ( $T_c \approx 3,6$  К). Конструкция образца была выполнена в виде "сэндвича" <sup>3</sup>, в котором исключалась возможность непосредственного контакта двух оловянных электродов. Две половинки структуры, каждая из которых представляла собой массивную оловянную полированную подложку со слоем ОПП толщиной 10 мкм, соединялись через изолирующую прокладку из фторопласта или лавсана толщиной  $5 \div 10$  мкм с несколькими отверстиями диаметром 0,3 мм. При небольшом сжатии полипропилен продавливался через эти отверстия и "закорачивал" оловянные электроды. При этом сопротивление структуры при 300 К было 0,7 Ом. При охлаждении сопротивление уменьшалось в соответствии с температурной зависимостью удельного сопротивления олова и при  $T < T_c$  скачком падало до приборного нуля (рис. 2). Из рисунка можно видеть также, что величина  $T_c$  системы зависит от величины тока: с ростом тока, пропускаемого через структуру,  $T_c$  сдвигается в область более низких температур. Этот результат становится понятным, если учесть, что контакт между двумя оловянными сверхпроводящими электродами осуществляется по узкому каналу, в котором плотность тока весьма велика и может легко превысить критические параметры для олова. Тогда в месте "вхождения" узкого канала в электрод сверхпроводимость олова может срываться уже малыми токами.

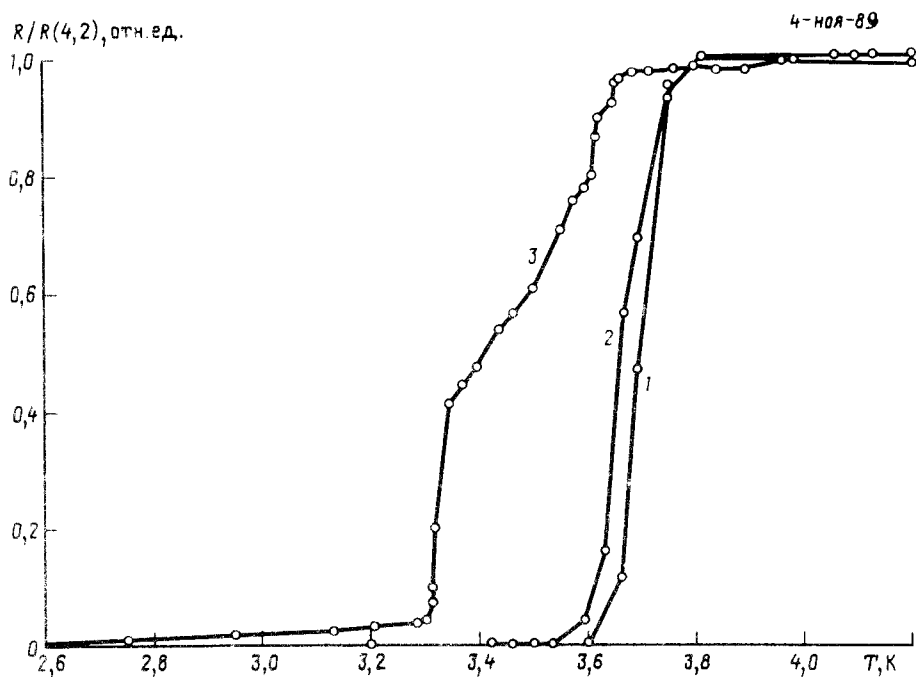


рис. 2. Температурные зависимости сопротивления образцов со структурой "сэндвич" и оловянными электродами. 1 – без слоя ОПП, 2, 3 – со слоем ОПП толщиной 20 мкм. Ток через структуру: 2 – 1 мА, 3 – 5 мА

Результаты эксперимента позволяют оценить величину проводимости канала в ОПП. Из рис. 3 видно, что при токе  $I = 100$  мА вольтметром регистрировался приборный ноль, т.е.  $U < < 10^{-8}$  В. Это означает, что сопротивление структуры  $R < 10^{-7}$  Ом и при известной геометрии канала ( $l = 20$  мкм,  $S = 10^{-10}$  см<sup>2</sup>) соответствует проводимости  $\sigma > 10^{14}$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>, т.е. перемычка является по существу сверхпроводящей.

Возникает опасение, не является ли эта сверхпроводящая перемычка результатом того, что в процессе приготовления структуры (окисления, облучения УФ) сквозь тонкую пленку полимера прорастает "проволочка" или даже ветвистая структура дендритного типа из материала

электрода, в данном случае из олова. Это могло бы качественно объяснить температурную зависимость сопротивления  $R$  структуры вплоть до самых низких температур, включая переход в сверхпроводимость.

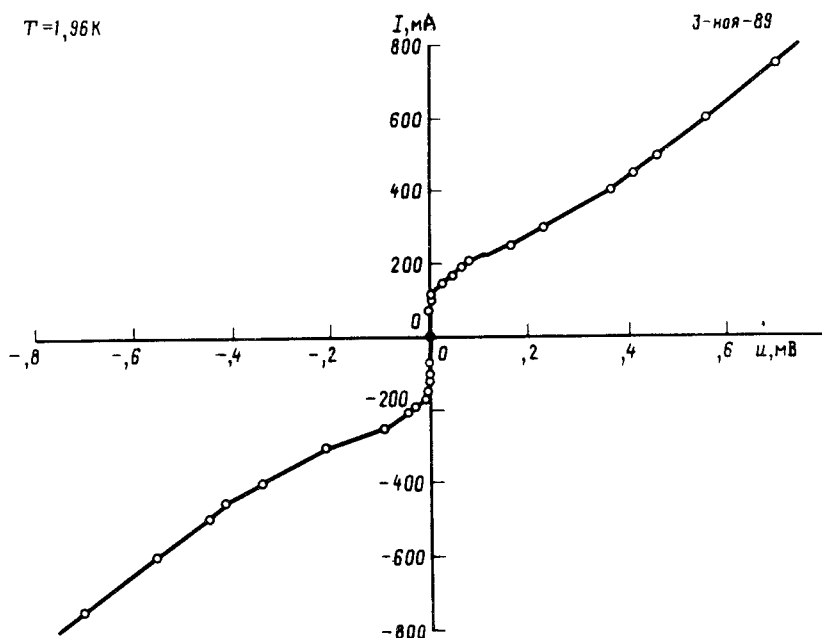


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика образца типа "сэндвич" при  $T = 1,96 \text{ К}$

Можно показать, что это предположение противоречит тому, что при пропускании в течение длительного времени через структуру с  $R = 1 \text{ Ом}$  токов до  $1 \div 2 \text{ А}$  при комнатной температуре, величина  $R$  не менялась, а наблюдался лишь небольшой нагрев электродов. Действительно, если электроды закорочены перемычкой из того же металла, то наблюдаемое сопротивление  $R$  является сопротивлением перемычки и все джоулево тепло должно выделяться в ней. Поскольку теплопроводность ( $\lambda$ ) полимеров на 3 порядка ниже чем металлов, выделяемая мощность ( $1 \div 4 \text{ Вт}$ ) должна рассеиваться через торцевые контакты перемычки. Тогда при любой ее геометрии ("проволочка" или "пирамида" с острием) между тепловым  $R_T$  и электрическим  $R$  сопротивлением существует простая связь:  $R_T = \frac{R}{\rho_M \lambda}$ . Для металлов при  $20^\circ \text{С}$  величина  $\lambda < 5 \text{ Вт/см}^\circ \text{С}$ , отсюда  $R_T > 2 \cdot 10^4 \text{ }^\circ \text{С/Вт}$ , т.е. при выделении  $1 \text{ Вт}$  расплавится перемычка из любого материала.

По нашим представлениям, канал в ОПП обладает при  $300 \text{ К}$  сверхвысокой проводимостью, а величина  $R$  представляет собой сопротивление растекания и сосредоточено в массивном электроде. Именно поэтому мы можем длительное время пропускать через структуру большой ток.

Таким образом, модель металлической перемычки из материала электродов оказывается несостоятельной. Отсюда мы приходим к выводу, что образующийся сверхпроводящий во всем диапазоне температур от гелиевых до  $+190^\circ \text{С}$  канал непосредственно связан с полимером.

Как известно, критерием сверхпроводимости является сочетание нулевого сопротивления и абсолютного диамагнетизма. Однако ОПП не является однородным сверхпроводящим материалом, в нем лишь при определенных условиях образуются узкие каналы со сверхвысокой проводимостью с диаметром, не превышающим глубину скин-слоя в обычных сверхпроводниках ( $< 10^{-5} \text{ см}$ ). Наблюдение эффекта Мейснера в таких системах, по-видимому, за-

труднено, если вообще возможно. Таким образом, обнаруженная сверхвысокая проводимость в окисленном полипропилене можно рассматривать как разновидность сверхпроводимости.

#### Литература

1. *Смирнова С.Г. и др.* ДАН, 1986, 288, 176.
2. *Ениколопян Н.С. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1989, 6, 326.
3. *Архангородский В.М. и др.* ДАН СССР, 1989, 309, 603.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
29 ноября 1989 г.