

РАЗРУШЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ОКИСЛЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА КРИТИЧЕСКИМ ТОКОМ

*О.В. Демичева, Д.Н. Рогачев, С.Г. Смирнова, Е.И. Шклярова,
М.Ю. Яблоков, В.М. Андреев, Л.Н. Григоров*

Обнаружено резкое падение электросопротивления проводящих каналов в окисленном полипропилене под влиянием тока до величины, не поддающейся измерению. При дальнейшем увеличении тока сверхпроводящее состояние разрушается критическим током $j_c \geq 10^8$ А/см². Оценены нижние границы локальной проводимости $\sigma \geq 10^{11}$ (Ом · см)⁻¹ и критической температуры $T_c > 700$ К.

Сверхпроводимость окисленного полипропилена (ПП) при ~ 300 К, предполагавшаяся в ^{1,2} и последующих работах ^{3,4}, связана с одномерными каналами ^{1,4}, для которых ранее не удавалось измерить проводимость σ и характерные для сверхпроводимости критические параметры j_c и T_c . Ниже изложены эксперименты по их оценке, проведенные на пленках ПП толщиной $h \approx 30$ мкм, приготовленных на меди по методике ^{1,2}, в результате чего в ПП возникают проводящие каналы, статистически распределенные по объему полимера ³. Использовалась установка ⁵, позволяющая с помощью микроманипулятора установить кончик медного микроскопа диаметром $D \approx 10$ мкм в произвольную точку поверхности ПП. Эта процедура, как и все последующие измерения, проводилась при непрерывном наблюдении в микроскоп, что в любой момент времени гарантирует от протыкания слоя ПП и замыкания зонда с подложкой. Если в выбранной точке ПП проявляет диэлектрические свойства, зонд перемещают в другую точку, и так до тех пор, пока не удастся установить зонд на проводящий канал, пронизывающий пленку насквозь. При этом по цепи начинает протекать слабый ток ~ 10 мА, позволяющий с помощью изображенной на рис. 1 схемы измерить сопротивление образца $R \sim 1$ Ом по постоянному току, флуктуации которого, характерные для ПП ^{3,6}, дополнительно свидетельствуют об отсутствии замыкания зонда с подложкой.

После того как проводящий канал найден, начинается измерение величины j_c , которую не удалось определить на постоянном токе ² из-за нагрева зонда в точке его контакта с ПП, поскольку именно в этой точке плотность тока в металле максимальна. Этот нагрев удается снизить, пропуская через канал короткие импульсы тока, формируемые генератором напряжения и балластным сопротивлением 0,3 Ом (рис. 1). Специальные эксперименты, которые будут описаны в отдельном сообщении, показывают, что несмотря на высокую проводимость канала его температуропроводность столь же низка, как и у полимера ($\chi_{ПП} = 10^{-3}$ см²/с). При такой χ и малом времени импульсного тепловыделения $\theta \approx 10^{-6}$ с тепловой фронт успевает распространиться не более чем на 0,3 мкм вдоль канала, что много меньше его длины. Поэтому во время импульса практически отсутствует тепловой обмен между каналом ПП и зондом. В силу этого тепло, которое в принципе может выделяться в объеме канала в ходе импульса, не отводится от него по металлическому зонду, тогда как тепло, выделяющееся в приконтактной области зонда, может отводиться лишь по самому зонду. Это позволяет экспериментально определить максимальную температуру контакта и прилегающего к нему тонкого слоя ПП

$$T_{\text{конт}} \approx T_0 + (T_{\text{пл}} - T_0)(J_0/J_{\text{пл}})^2, \quad (1)$$

где T_0 – комнатная температура, $T_{\text{пл}} = 1356$ К – температура плавления меди, J_0 – амплитуда импульса тока колоколообразной формы $J(t)$ (рис. 1), $J_{\text{пл}} = 120$ А – амплитуда такого же импульса, при которой зонд, погруженный в слой ПП до контакта с подложкой, приваривается к ней.

Измерения проводили как на высокой частоте следования импульсов тока $f = 25$ Гц с медленным увеличением их амплитуды ($dJ_0/dt = 50-100$ А/мин), так и в режиме одиночных импульсов ($f \leq 0,02$ Гц, $\Delta J_0 \leq 2$ А). Двухлучевой запоминающий осциллограф регистрировал напряжение $U_1(t)$ на контакте зонда с ПП, а также снимаемое с сопротивления 10^{-3} Ом напряжение $U_2(t)$, пропорциональное форме $J(t)$. Приведенное на рис. 1, 2 напряжение между микрозондом и подложкой соответствует разности $U_1(t)$ и $U_2(t)$.

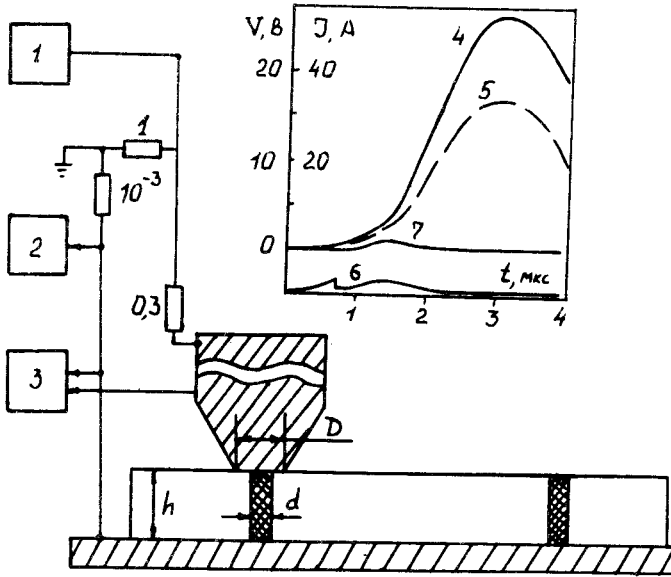


Рис. 1. Схема измерений критического тока в сверхпроводящих каналах ПП, показанных двойной штриховкой, с помощью медных электродов (косая штриховка): 1 – источник суммы постоянного и импульсного напряжений (ток до 300 А на нагрузке 0,3 Ом), 2 – микровольтметр Ш 301/3 для измерения проводимости по постоянному току, 3 – запоминающий осциллограф С8-14. Значения сопротивлений приведены в Ом. На вставке показаны осциллограммы импульсов при $J(t) < J_c$: выходное напряжение генератора (4), ток через канал (5), напряжение на контакте зонда с ПП при одиночных импульсах (6) и на частоте их повторения 25 Гц (7). Кривая 6 начинается с нулевого значения напряжения и смещена вниз для удобства изображения.

При установке зонда на диэлектрическую точку слоя ПП $J(t) = 0$, пока не наступает пробой при импульсном напряжении 230–240 В. В проводящих же точках сопротивление R зависит от силы тока, резко падая от ~ 1 Ом до величины $\leq 2 \cdot 10^{-3}$ Ом при нарастании $J(t)$ до 1–2 А. Низкое значение R сохраняется в течение ~ 1 мин после прохождения импульса, поэтому при $f = 25$ Гц и $J(t) < J_c$ резкие скачки напряжения отсутствуют (рис. 1). (Для контакта зонд-подложка они отсутствуют при любых f и J_0). Об отсутствии сколь-нибудь значительного тепловыделения в полимере свидетельствует неизменность вида ПП под зондом даже при $f = 25$ Гц и всех $J(t) < J_c$.

Однако при любой f первый же импульс, в котором достигается $J(t) = J_c$ (среднее $J_c = 63$ А с разбросом ± 17 А для различных образцов), вызывает яркую вспышку под зондом, причем в ПП образуется кратер, а зонд и подложка оплавляются (вставка рис. 2). Приводящее к разрушению приращение амплитуды тока, найденное при $f = 25$ Гц и $dJ_0/dt = 50$ А/мин, не превышает $\Delta J_0 = 0,04$ А $\sim 10^{-3} J_c$. Анализ осциллограмм рис. 2 показывает, что уже на фронте ($\tau_{\phi} \leq 5 \cdot 10^{-8}$ с) скачка сопротивления полимера $R_{\text{пп}}$ в объеме канала и выделяется энергия, достаточная для столь сильного нагрева полимера в этом объеме, что происходит его полное терморазложение и газификация. Поэтому сразу после τ_{ϕ} фозникает высокотемпературный ду-

говой разряд, что видно из высокочастотных осцилляций и малой величины напряжения на разрядном промежутке ($U_1 - U_2 = 4-6$ В).

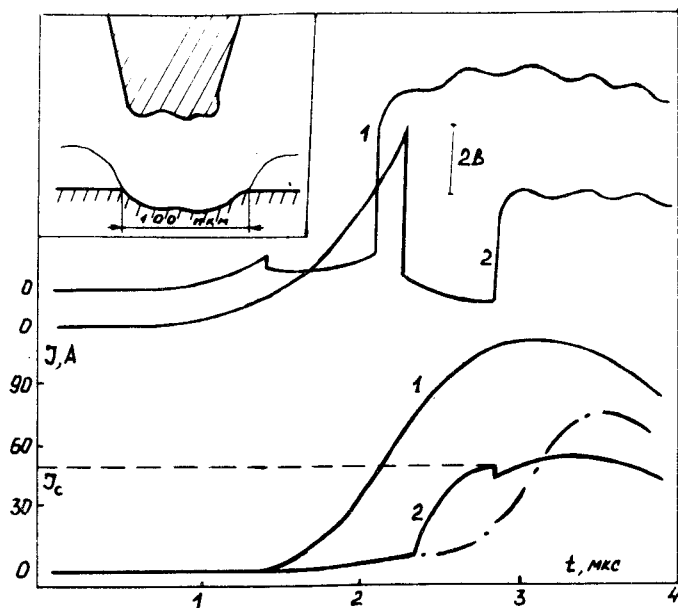


Рис. 2. Осциллограммы тока (внизу) и напряжения (вверху) на микрозонде при разрушении сверхпроводимости одиночными импульсами: 1 – амплитуда тока $J_0 \gg J_c$, 2 – J_0 чуть больше J_c (штрих-пунктир – соответствующая этому импульсу расчетная кинетика изменения температуры $T(t)$ в точке контакта при J_0 чуть меньше J_c . На вставке: характерный вид образца и электродов после первого же импульса с $J_0 > J_c$

Скачок R при $J = J_c$ вызывается именно критическим током, а не температурой, т.к. даже при очень малых ΔJ_0 эффект наблюдается всегда на участке роста $J(t)$, тогда как максимум температуры соответствует участку спада тока (рис. 2). Кроме того, на величину J_c не влияет замена медного зонда на вольфрамовый, разогревающийся сильнее из-за $\chi_W < \chi_{Cu}$ и $\sigma_W < \sigma_{Cu}$. Поскольку предполагаемая сверхпроводимость канала не разрушается нагревом ПП вблизи контакта с медью при токах чуть ниже J_c , для значений $J_c = 70-80$ А можно из (1) оценить нижнюю границу $T_c > T_{\text{конт}} \gtrsim 700$ К. Нижняя граница плотности критического тока оценивается из площади контакта ПП с зондом ≈ 70 $\mu\text{м}^2$, что приводит к $j_c \gtrsim 10^8$ А/см².

Уточнение величины j_c требует отнесения J_c к сечению канала, а не зонда. Результаты, которые будут приведены в подробной публикации, дают оценку его диаметра $d \leq 0,7$ мкм. Независимую и близкую оценку $d < 2$ мкм дают данные рис. 2 при расчете объема ПП, полностью деструктурирующего в канале за время τ_ϕ (затраты энергии на деструкцию $E \sim 5 \cdot 10^4$ Дж/см³)

$$d = 2\sqrt{v/\pi h} < \sqrt{2(U_1 - U_2)J_c \tau_\phi / \pi h E} \quad (2)$$

С учетом $d \sim 1$ мкм более точной представляется оценка $j_c \sim 5 \cdot 10^9$ А/см².

Представляет интерес оценить проводимость каналов σ в предположении что σ конечна. В этом случае каждый импульс тока будет приводить к выделению тепла в канале диаметром $d \sim 1$ мкм. Оно практически полностью остается в объеме канала v , поскольку из-за низкой χ канала не успевает отводиться ни в диэлектрическую матрицу ПП, ни в подводящие электроды, как это было отмечено выше. В то же время при амплитуде тока, близкой к J_c , разогрев в канале не должен превышать $\Delta T \leq 10^3$ К, т.к. иначе при $f = 25$ Гц полимер полностью разложится за 1–10 с, чего в эксперименте не происходит. Это позволяет записать для собственного

сопротивления канала $R_{\text{ПП}}$ и соответствующей ему σ выражения

$$R_{\text{ПП}} \leq \frac{\pi c h d^2}{4 \theta J_c^2} \Delta T \quad \sigma \geq \frac{16 \theta J_c^2}{\pi^2 c d^4 \Delta T}, \quad (3)$$

где $c \approx 1$ Дж/К · см³ — теплоемкость ПП. При указанных выше значениях параметров из (3) получим очень низкое значение $R_{\text{ПП}} \leq 5 \cdot 10^{-6}$ Ом, которое объясняет, почему в ¹⁻⁶ регистрировалось лишь сопротивление подводящих контактов. В то же время вытекающая из (3) оценка $\sigma \geq 10^{11}$ (Ом · см)⁻¹ более чем на 5 порядков превосходит проводимость лучших металлов.

Поскольку полученные результаты показывают, что механизм проводимости каналов ПП иной, чем в нормальных металлах, дальнейшие эксперименты должны быть направлены на то, чтобы сделать выбор из трех возможных вариантов: 1) сверхвысокая проводимость с конечной σ ; 2) идеальный проводник: $c \sigma = \infty$; 3) сверхпроводник. Нам представляется, что независимо от результатов последующего выбора речь может идти только о каком-то совершенно новом механизме, приносящем в явление ряд весьма неожиданных особенностей, например, скачкообразное снижение сопротивления при увеличении силы тока. Исходя из оценки (3) можно полагать, что соответствующее малым токам сопротивление ~ 1 Ом является следствием низкой площади контакта канала с зондом, а при возрастании тока эта площадь скачкообразно возрастает благодаря способности канала перемещаться в высокоэластической матрице полимера, в результате чего снижается контактное сопротивление.

Поскольку физический механизм столь высокой проводимости пока не известен, выбор из 3-х указанных возможностей представляется весьма не простым. Известные сейчас данные, такие как скачкообразное разрушение сверхвысокой проводимости критическим током и разрушаемый магнитным полем аномально сильный диамагнетизм ПП ^{1,2,6}, указывают скорее на истинную сверхпроводимость ПП в силу аналогии с известными сверхпроводниками. В то же время ни величина этого диамагнетизма, который может вызываться только токами в кольцах макроскопического размера, ни оцененная нами по времени затухания диамагнетизма в неразрушающем магнитном поле $\tau > 10^3$ с величина проводимости каналов $\sigma > 10^{21}$ (Ом · см)⁻¹ не противоречат двум остальным вариантам. К сожалению, в случае ПП эффект Мейснера становится, по-видимому, ненаблюдаемым даже в случае истинной сверхпроводимости из-за полученной выше оценки $T_c > 700$ К, т.к. при такой температуре полимер полностью разлагается за доли секунды. Это обстоятельство заставляет искать в дальнейшем какие-то иные критерии, позволяющие отличить друг от друга сверхпроводник и идеальный проводник.

Литература

1. Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. Деп. в ВИНТИ 23.03.88, № 2381-В 88.
2. Ениколопан Н.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1989, 49, 326.
3. Смирнова С.Г. и др. Высокомолек. соед., 1989, 31 (Б), 667.
4. Архангородский В.М. и др. Докл. АН СССР, 1989, 309, 634.
5. Ениколопан Н.С. и др. Докл. АН СССР, 1985, 283, 1404.
6. Смирнова С.Г. Канд. дисс., М.: МФТИ, 1989 г.

Поступила в редакцию
12 декабря 1989 г.

Институт синтетических полимерных материалов
Академии наук СССР

После переработки
30 января 1990 г.