

ВОЗМОЖНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ОКИСЛЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ОБЛАСТИ 300 К

Н.С.Ениколопян, Л.Н.Григоров, С.Г.Смирнова

На пленках окисленного полипропилена в области 300 К обнаружен температурный скачок сопротивления на 9 порядков, вплоть до приборного нуля и аномально сильный диамагнетизм, разрушаемый магнитным полем.

Сверхпроводимость с $T_c \sim 10^3$ К была предсказана четверть века назад для макромолекул с полисопряженной цепью и высокой поляризуемостью боковых групп¹, но так и не была реализована. Наши результаты показывают, что, по-видимому, проблема высокотемпературной сверхпроводимости полимеров решается в ином классе макромолекул – слабополярных каучуков без полисопряжения в основной цепи. К этому же классу относятся и исследованный нами окисленный атактический полипропилен (ПП).

Пленки ПП толщиной 0,3–100 мкм, наносившиеся из раствора на медную или индиевую подложку, до окисления являются хорошим диэлектриком с слабой диамагнитной восприимчивостью $\kappa \sim -10^{-6}$ (СГС). Образцы первого типа (ПП-1) приготавливались из ПП, окислявшегося воздухом в течение 3-х лет при комнатной температуре и содержали око-

ло 10% окисленных функциональных групп. Измерения k проводили при 293 К по методу Фарадея на высокочувствительных магнитных весах ². Локальную проводимость пленок измеряли по методике ³, прижимая индиевый микроэлектрод к пленке с регулируемым усилием ~ 1 дина и максимальным давлением 3 МПа, что обеспечивает надежный контакт площадью 3–5 мкм² и гарантирует от возможного механического повреждения (протыкания) полимера. Для пленок толщиной свыше 10 мкм отсутствие замыкания электрода с подложкой дополнительно контролировалось микроскопически непосредственно в процессе электрических измерений. Низкое напряжение электрода $U \lesssim kT/e$ исключает возможность электрического пробоя. Контактное сопротивление микроэлектрода $R_k \approx 1$ Ом (рис. 1) измерялось при аналогичном прижиге электрода к участку подложки, не содержащему полимера.

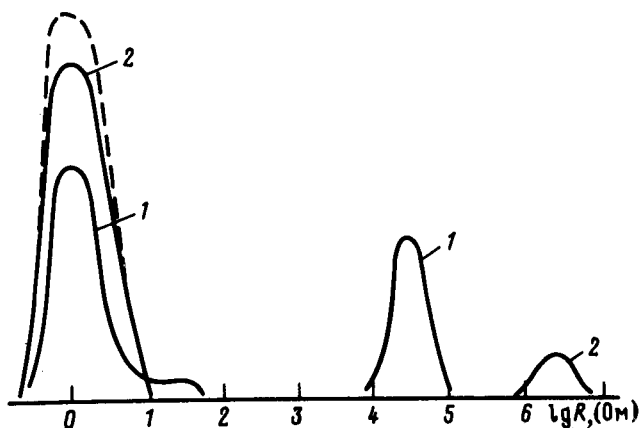


Рис. 1. Функции распределения для логарифма сопротивления проводящих участков в окисленном ПП толщиной: 1 – 0,3 мкм; 2 – 50 мкм. Пунктир – для контакта микрозонда с чистой подложкой. Все измерения при 293 К

В ПП-1 толщиной 0,3 мкм была обнаружена локальная проводимость, так как при случайном выборе точки прижима электрода к пленке около 60% измерений дают сопротивление менее 10^5 Ом, тогда как остальные $\sim 40\%$ точек практически не проводят (более 10^9 Ом). Обращает внимание, что распределение проводящих точек по сопротивлениям при 293 К (рис. 1) распадается на две группы, в одной из которых среднее сопротивление совпадает с R_k , то есть в этих точках собственное сопротивление полимера оказывается на уровне приборного нуля.

С ростом толщины пленок ПП-1 доля проводящих участков быстро падает, и при толщине пленки 4–5 мкм заметная электропроводность обнаруживается только при увеличении площади электродов до $S \approx 0,1$ см². Такая пленка, помещенная между мягкими индиевыми фольгами (давление прижима 0,1 МПа) при 293 К имеет сопротивление $\approx 0,3$ ГОм. Быстрое охлаждение пленки от 293 К до 77 К (рис. 2, кривая 1) лишь незначительно изменяет ее сопротивление в области 250–280 К. При последующем медленном нагреве (рис. 2, кривая 2) сопротивление сначала плавно снижается, а в области температуры стеклования ($T_g \approx 240$ К) скачком падает до приборного нуля и не изменяется до 280 К, где происходит скачкообразное восстановление сопротивления до $\sim 10^8$ Ом.

Если же охлаждение от 293 К проводить медленно (1 К/мин), то скачкообразное падение сопротивления до нуля происходит в области 280 К, после чего сопротивление не изменяется до 77 К. При медленном изменении температуры переход в области 280 К полностью обратим и наблюдается неограниченное число раз при сканировании в интервале 293–240 К (рис. 2, кривая 3). Воспроизводимость температуры перехода составляет ± 3 К, а ширину перехода измерить не удается, так как скачок сопротивления происходит за время менее 1 с.

Поскольку результаты измерения электрических свойств ПП-1 указывают на возможность сверхпроводимости в области комнатной температуры, представляют большой интерес магнитные свойства того же полимера. Для образцов ПП-1 зависимость $\kappa(B)$ при 293 К имеет типично ферромагнитный характер с насыщением в области $B = 0,05-0,1$ Тл, как для электропроводных тонких пленок, так и для крупных кусочков полимера (1–2 мм) не обладающих высокой проводимостью. Многократные измерения одних и тех же образцов в течение нескольких месяцев показали, что для всех образцов κ сильно флуктуирует во времени (в диапазоне $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$) причем при 293 К неоднократно наблюдался их спонтанный переход в аномально сильное диамагнитное состояние с $\kappa \sim -10^{-4}$, которое является неустойчивым и столь же спонтанно переходит в ферромагнитное состояние. Складывается впечатление, что для образцов ПП-1 критическая температура может флуктуационно изменяться в области 300 К, оказываясь то немного ниже, то немного выше комнатной температуры.

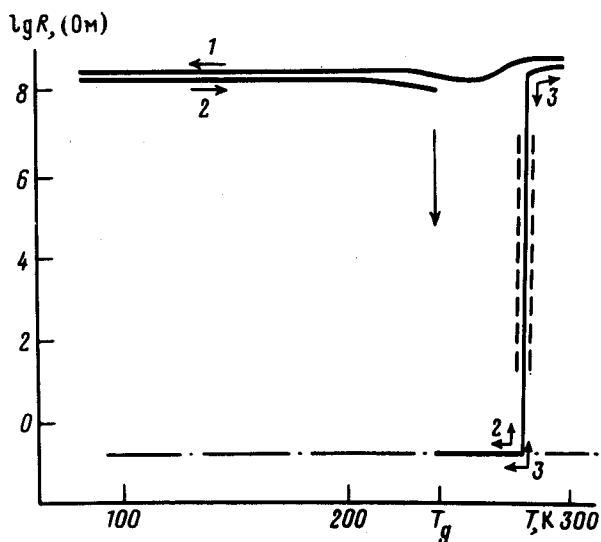


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления пленки ПП-1 толщиной 4–5 мкм, помещенной между индиевыми фольгами площадью 0,1 см² при давлении прижима 0,1 МПа: 1 – охлаждение с скоростью 1 К/с; 2 – нагрев со скоростью 1 К/мин.; 3 – при циклическом охлаждении и нагреве в интервале 240–293 К со скоростью 1 К/мин. Пунктиром отмечен интервал температур, в котором наблюдаются скачки сопротивления при циклическом изменении температуры. Штрих-пунктиром отмечен уровень приборного нуля (0,1 Ом). Стрелки у кривых указывают направление изменения температуры и сопротивления

Поскольку дальнейшие интенсивные исследования обнаруженного нами явления сдерживались замедленной методикой самопроизвольного окисления ПП при комнатной температуре, была разработана ускоренная методика², в которой образцы ПП-2 готовились в виде пленок из неокисленного ПП и подвергались прогреву на воздухе и УФ облучению. В результате, как электрические, так и магнитные свойства, характерные для пленок ПП-1, для ПП-2 оказываются выраженными существенно ярче. Например, локальная электропроводность ПП-2 легко обнаруживается микрозондом малой площади даже при толщине пленки до 100 мкм. Значительное увеличение толщины пленок не изменяет сопротивления точек низкоомной группы, которое остается равным R_K (рис. 1, кривая 2), что согласуется с предположением об их сверхпроводящем состоянии при 293 К. В то же время сопротивление точек высокоомной группы заметно возрастает, примерно пропорционально толщине пленки, что указывает на нормальный тип их проводимости.

Поскольку сопротивление пленок ПП-2 соответствует приборному нулю уже при комнатной температуре, то при их охлаждении скачок сопротивления не возникает, а само сопротивление соответствует R_K вплоть до гелиевых температур. (Авторы глубоко признательны Н.Б.Брандту и Я.Г.Пономареву за низкотемпературные измерения электрических свойств приготовленных нами пленок ПП-2). При охлаждении ПП-2 ниже T_g измеряемое сопротивление стабилизируется во времени, тогда как при $T > T_g$ оно может

флуктуационно изменяться в несколько раз (подобные флуктуации наблюдались ранее и на сверхтонких пленках изотактического ПП⁴).

Магнитные свойства ПП-2 изменяются в процессе окисления (рис. 3), причем большинство образцов (~90%), достигающих высокопроводящего состояния, останавливаются на стадии аномального ферромагнетизма⁵. В то же время для ~10% образцов развитие магнитных свойств продолжается, и пленки переходят в аномально сильное диамагнитное состояние устойчивое при комнатной температуре. Его особенностями являются не только резкая зависимость $\kappa(B)$, достигающая $k = -3 \cdot 10^{-4}$ в слабых полях, но и скачкообразное разрушение диамагнетизма при $B > B_{кр}$ с переходом образца в ферромагнитное состояние. В нулевом магнитном поле разрушенный диамагнетизм как правило восстанавливается за время, которое для различных образцов лежит в интервале от десятков секунд до нескольких суток, что характерно для спектра времени релаксации полимеров. Поэтому мы можем предположить, что изменение магнитных свойств каким-то образом связано со структурной перестройкой полимерной матрицы.

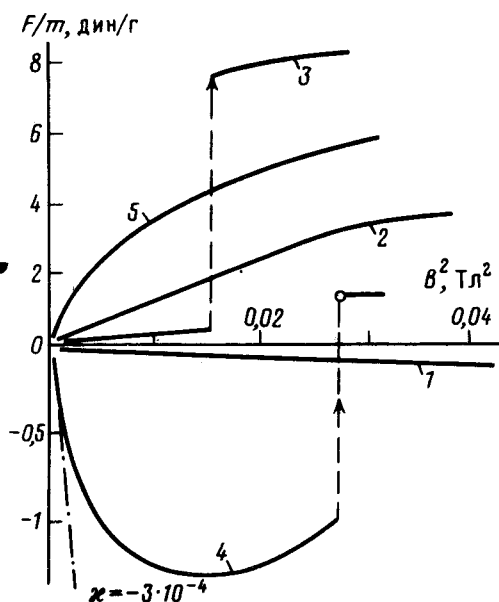


Рис. 3. Приведенная к единице массы полимера сила взаимодействия образцов ПП-2 с магнитным полем весов, на различных стадиях окисления ПП: 1 – исходное состояние; 2 – слабый ферромагнетизм; 3 – аномальный ферромагнетизм⁵; 4 – аномальный диамагнетизм, разрушаемый магнитным полем; 5 – типичная зависимость после разрушения диамагнетизма тех образцов, у которых его восстановление в нулевом поле происходит в течение суток и более. Все измерения при 293 К

В сочетании с нулевым сопротивлением, аномально сильный диамагнетизм ПП-2, который может быть разрушен магнитным полем, указывает на возможность сверхпроводимости при комнатной температуре.

Полученные результаты показывают, что проводимость окисленного ПП имеет не ионную, а электронную природу. Об этом свидетельствует постоянство сопротивления при пропускании через микроэлектрод тока 20 мА в течение многих часов, а также сохранение высокопроводящего состояния при охлаждении до гелиевых температур.

Если обнаруженное явление — действительно сверхпроводимость — то пока не удастся определить точные значения критических параметров — температуры и тока, хотя можно оценить нижнюю границу этих значений. Например, при измерениях с использованием индийского микроэлектрода высокопроводящее состояние толстых пленок ПП-2 сохраняется до тех пор пока при токе 0,5 А не происходит плавление острого кончика электрода, выходящего в контакте с полимером и имеющим ту же температуру, что и полимер. Отсюда можно заключить, что для ПП-2 критическая температура во всяком случае не ниже температуры плавления индия, то есть 429 К.

В тех экспериментах, где индийский электрод был заменен остро заточенной медной иглой (диаметр контакта ≈ 10 мкм с поверхностью пленки ПП-2 толщиной около

100 мкм) ток через пленку удается поднять до 2–3 А, при котором плавится медный провод диаметром 0,06–0,1 мм, подводющий ток к игле. При этом даже микроскопический анализ не выявляет никаких признаков повреждения полимера в месте его контакта с иглой. С учетом того, что атактический ПП, как и большинство полимеров, весьма термолабилен, эти результаты показывают, что даже при $j \gtrsim 3 \cdot 10^6$ А/см² тепловыделение в полимере практически отсутствует. Это также подтверждает предположение о сверхпроводящем состоянии исследованных пленок.

Для образцов с устойчивым диамагнетизмом, хранившихся на воздухе более года, не было обнаружено заметных изменений их электрических и магнитных свойств.

Литература

1. Little W.A. Phys. Rev., 1964, 134, 1416.
2. Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. Деп. ВИНТИ, 1988, № 2381-В 88, с. 45.
3. Ениколопян Н.С., Груздева (Смирнова) С.Г., Галашина Н.М. и др. Докл. АН СССР, 1985, 283, 1404.
4. Смирнова С.Г., Григоров Л.Н., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. Докл. АН СССР, 1986, 288, 176.
5. Смирнова С.Г., Демичева О.В., Григоров Л.Н. Письма в ЖЭТФ, 1988, 48, 212.

Поступила в редакцию
26 октября 1988 г.

Институт синтетических полимерных материалов
Академии наук СССР

После переработки
23 января 1989 г.