

УДК 541.64:537.3

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ПЛЕНКАХ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1993 г. Л. Н. Григоров, Д. Н. Рогачев, А. В. Краев

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Дан краткий обзор работ, посвященных явлению локальной, аномально высокой проводимости некоторых полимеров без цепи полисопряженных связей. Проведен критический анализ имеющихся в литературе интерпретаций и физических моделей этого явления. На основе новых экспериментальных данных, таких как необычный эффект Мейснера, показано, что в основе явления лежит высокотемпературная сверхпроводимость особых суперполярных структур, возникающих и самоорганизующихся в матрицах некоторых поларных эластомеров.

Широко известно, что в полимерах возможность высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) с критической температурой $T_c \gg 300$ К была теоретически предсказана Литтлом [1] почти четверть века назад. Однако в предложенном им особом классе полисопряженных полимеров так и не удалось обнаружить ВТСП экспериментально.

Значительно менее известно, что в 1985 г. была обнаружена аномально высокая проводимость тонких пленок полипропилена [2], частично окисленных при формовке пленок (ОПП), как установлено в работах [3, 4]. Это явление, весьма неожиданное для полимера без системы полисопряжения, но подтвержденное в работах [5 - 7], заслуживает особого внимания, так как некоторые его особенности соответствуют ВТСП окисленного полипропилена при комнатной температуре и выше [3, 4, 8 - 12], вплоть до 700 К [8]. Следует подчеркнуть электронный (а не ионный) характер проводимости, остающейся необычайно высокой вплоть до $T \sim 1$ К [10]. Показано [13 - 15], что кроме ОПП аналогичная проводимость возникает и у некоторых других насыщенных полимеров, находящихся в каучукоподобном состоянии и имеющих заметную полярность.

В настоящее время имеется несколько принципиально различных точек зрения на физическую природу этого явления. Ниже мы постарались их проанализировать, используя как литературные данные различных авторов, так и самые последние результаты наших собственных исследований.

ОСНОВНЫЕ ТРАКТОВКИ АНОМАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ И ЕЕ ОСОБЕННОСТЕЙ

Открытая в 1985 г. аномальная проводимость ОПП еще не позволяла говорить о состоянии ВТСП. Впервые его предположили в работах [3, 4],

где у части образцов при 293 К найден очень сильный диамагнетизм, приближающийся к диамагнетизму известных сверхпроводников при $T < T_c$. Как и у них (и только у них!), диамагнетизм пленок ОПП разрушался магнитным полем, превышавшим критическое значение $H_c \approx 0.1$ Тл.

Одной из весьма неожиданных особенностей, найденной еще в работе [2] и позже в работах [3, 4, 6 - 16], является локальность проводимости пленок насыщенных полимеров. Установлено [3, 6, 13 - 16], что ток проводят тонкие и длинные каналы, возникающие (по не вполне ясным причинам) в диэлектрической матрице полимера. До тех пор, пока каналы не создают переколяционной сетки, смысл имеет лишь понятие проводимости σ самих каналов, а не всего полимера (что не было учтено в работе [5]). Для оценки σ необходимо знать сопротивление канала R_k , его диаметр d и длину L , за которую обычно принимают толщину полимерной пленки, зажатой между токоподводящими электродами.

Первые оценки $d \leq 2$ мкм, полученные разными методами [6, 9], не противоречат более поздним оценкам $d \leq 0.2$ мкм [10, 16, 17]. Однако определить истинную величину R_k оказалось сложнее всего, поскольку еще в работах [2, 3] было показано, что основной вклад в полное сопротивление R , измеряемое двухзондовым методом, дает не сопротивление канала R_k , а его контакт с электродами $R_{конт}$. Позже это подтвердили четырехзондовым методом [10].

Тем не менее в работах [8, 9], где через индивидуальный канал пропускали короткие импульсы тока силой до 80 А, удалось впервые показать, что $R_k \leq 10^{-5}$ Ом при комнатной температуре. Впоследствии четырехзондовым методом была получена близкая оценка $R_k \leq 10^{-4}$ Ом [10]. Тем самым в работах [8 - 10] показали, что даже при $T \geq 300$ К проводимость канала $\sigma \geq 10^{11}$ (Ом см) $^{-1}$,

что по крайней мере на 5 - 6 порядков выше, чем у нормальных металлов.

Интересно отметить, что несмотря на количественно сходные результаты, полученные совершенно разными методами, работы [8 - 10] положили начало двум различным точкам зрения на природу проводящего состояния. В работах [8, 9] это состояние рассматривают как сверхпроводящее, так как помимо измерения σ в работах [8, 9] обнаружено характерное для сверхпроводников резкое возрастание величины R в момент достижения критической плотности тока $J_c \approx 10^8 \text{ A/cm}^2$. Острота перехода от исчезающе малого сопротивления $R_k < 10^{-5} \text{ Ом}$ (при $J < J_c$) к хорошо измеримому $R_k \approx 10^{-2} \text{ Ом}$ столь велика, что скачок R более чем на 3 порядка вызывается приращением тока всего на 0.1%. При этом джоулево тепло начинает выделяться в проводящем канале столь интенсивно, что вызывает микровзрывы, приводящий к локальному испарению небольшого участка ОПП и оплавлению электродов.

Если принять, что канал в ОПП действительно является сверхпроводящим, то из работы [8] следует также оценка нижней границы критической температуры этой сверхпроводимости, выражаемая как $T_c \geq 700 \text{ K}$.

Работа [10], напротив, не дает столь прямых аналогий с известными свойствами сверхпроводников, и ее авторы оценивают необычно высокую σ как признак сверхвысокой проводимости. Ее может иметь (по крайней мере, в принципе) так называемый идеальный проводник. (Хотя науке пока не известно ни одного конкретного примера идеального проводника, им считается такая система свободных электронов, подчиняющихся распределению Ферми, в которой полностью отсутствуют процессы рассеяния электронов.)

Концепцию идеально проводящего (но не сверхпроводящего) канала в полимерной пленке развивает теоретическая работа [18], использующая основные особенности полярных эластомеров для построения физической модели явления. В этой работе рассмотрен длинный пустотелый канал, который может случайно возникнуть из-за флуктуаций свободного объема. Показано, что при достаточно высоких значениях диэлектрической проницаемости ϵ , достигаемых благодаря высокой подвижности полярных групп эластомера, такой канал превращается в своеобразный "волновод", осуществляющий бездиссилиптивный транспорт электронов между металлическими электродами.

Эта красавая модель не вполне свободна от ряда замечаний по квантово-механической части работы. Однако более важно то, что в ней не находят объяснения следующие экспериментальные факты: появление аномальных магнитных свойств полимера при формировании проводящих каналов [3, 4, 19]; зависимость R и ϵ от одно-

осного давления [6, 9, 15, 20] и отсутствие проводимости вдоль пленки при расстоянии всего 2 мкм между электродами, хотя у той же пленки с $L \approx 40 \text{ мкм}$ наблюдается высокая поперечная σ [6].

В принципе проблема выбора между сверхпроводником и идеальным проводником могла бы быть разрешена, если бы удалось обнаружить эффект Мейснера у проводящих каналов. Ниже, однако, показано, что при $T_c > 700 \text{ K}$ [8] традиционная форма эффекта Мейснера не поддается обнаружению в полимерных системах. Поэтому в работе [11] было предложено использовать тот факт, что в любых металлоподобных системах (включая идеальные проводники) носители тока — свободные электроны — подчиняются распределению Ферми, тогда как в сверхпроводниках при $T < T_c$ ток переносят электронные пары, подчиняющиеся распределению Бозе-Эйнштейна. Это различие приводит к тому, что для фермиевых систем электро- и теплопроводность пропорциональны друг другу (закон Видемана-Франца), а для бозе-вских систем такая связь отсутствует. Иными словами, сверхпроводящие носители тока отличаются от электронов металла тем, что не обмениваются тепловой энергией с решеткой и, как следствие, не могут переносить тепло.

В работе [11] описана весьма прецизионная экспериментальная техника для одновременного измерения электрического и теплового сопротивлений локального участка полимерной пленки с характерным объемом порядка 10^{-5} см^3 . Это позволяет проверить, выполняется ли закон Видемана-Франца в проводящих каналах. Весьма существенно, что отсутствие точной информации о форме этих каналов не влияет на результаты такой проверки.

Полученные данные показали [11], что при $T \approx 300 \text{ K}$ проводящие каналы ОПП имеют очень высокое тепловое сопротивление, величина которого по крайней мере в 10^7 раз больше, чем предсказание закона Видемана-Франца для идеального проводника или обычного металла. Столь резкое отклонение от этого универсального закона не известно ни для одного из обычных металлов и фактически доказывает ВТСП проводящих каналов независимо от наличия эффекта Мейснера.

Тем не менее в 1990 г., когда результаты работы [11] еще не были известны, в дополнение к уже рассмотренным интерпретациям появились две другие модели, качественно отличающиеся от первых. Так, в работе [20], возникновение проводящих каналов в пленках полидифениленталида трактуют как переход Мотта диэлектрик-металл, вызванный одноосным давлением $p \sim 10^5 \text{ Па}$ (ранее резкую зависимость R от $p \leq 10^5 \text{ Па}$ отмечали в работах [6, 9, 15] для пленок ОПП и других полимеров). Как и в работе [2], эксперименты с очень тонкими пленками $L \ll 1 \text{ мкм}$ в работе [20] не позволяли достаточно точно оценить проводи-

мость каналов. Поэтому вывод о "металлической" проводимости опирается лишь на весьма грубую оценку [16] $\sigma \sim 10^1 - 10^5$ ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) $^{-1}$. Очевидно, это не позволяет говорить ни о ВТСП, ни хотя бы о сверхвысокой проводимости. Отметим, однако, что такая оценка σ заведомо занижена, так как в методике [16] невозможно учесть контактное сопротивление между каналом и полупроводниковым электродом из SnO_2 .

Хотя в работе [20] не дано физической модели, объясняющей связь между полимерной природой пленок малой толщины и столь низким давлением фазового перехода, тем не менее авторы работ [16, 20] убедительно демонстрируют, что возникновение проводящих каналов связано с обратимым локальным переходом органического полимерного вещества в высокопроводящее состояние.

Следует особо подчеркнуть, что полимерная природа рассматриваемого явления была твердо установлена в большом числе работ, выполненных принципиально разными методами [2 - 16, 19 - 22]. Было показано, что ни одна из существенных характеристик явления не зависит от того, из какого материала сделаны электроды: медь, золото, индий, нержавеющая сталь [21]; золото, серебро, алюминий и медь [6]; платина, олово, медь и индий [10]; медь, хром, алюминий и золото [20]; индий и окись олова [16]; медь, бронза, латунь, никром, индий [22].

Поэтому смена точки зрения частью авторов работы [10], предложивших иную трактовку природы проводящих каналов [17], была весьма неожиданной. При исследовании R образцов ОПП с оловянными электродами в магнитном поле в области гелиевых температур было установлено [17], что R становится заметно больше приборного нуля в критическом поле H_c , которое лишь в 1.5 раза выше, чем значение H_c^0 массивного олова. Известно [23], что H_c сверхпроводника возрастает, если $L \gg d$ и диаметр d сопоставим с глубиной проникновения поля λ (для олова $\lambda = 0.05$ мкм). Поэтому из наблюдения $H_c > H_c^0$ заключили, что проводящие каналы ОПП – это тривиальные оловянные перемычки с диаметром $d \approx 0.2$ мкм [17] (рис. 1).

Учитывая, что применяемая методика приготовления образцов [6, 10] полностью гарантирует от случайного замыкания полированных электродов, авторы работ [17, 24] утверждают, что столь тонкие и длинные ($L \geq 10$ мкм) металлические перемычки формируются при пробое полимерного диэлектрика.

Достаточно очевидно, что такая интерпретация заслуживает особо внимательного анализа, так как в случае ее справедливости проблема аномальной проводимости или ВТСП полимеров полностью закрывается. Как и для всякой науч-

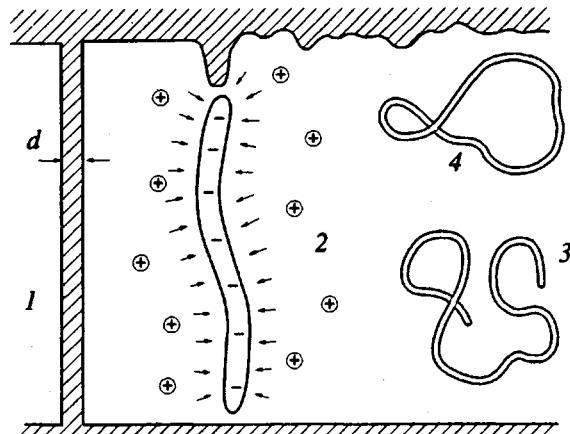


Рис. 1. Возможные структуры проводящего канала и его контакта с металлическими электродами (заштрихованы): 1 – нитевидная перемычка из того же металла [17]; 2 – тунNELНЫЙ контакт [22] металлического микровыступа и суперполарона [25], вокруг которого матрица уплотнена силами притяжения между электронами (знаки (-)) и фиксированными в матрице ионами (+), а стрелки – направление диполей поллярных групп, ориентированных внутренним полем суперполарона; 3 – основная (клубкообразная) форма суперполарона [30]; 4 – суперполарон, замкнутый в кольцо – структура, возникающая флуктуационно как следствие броуновского движения концов клубка. Идеализированная форма полированных электродов – внизу, реальная – вверху.

ной гипотезы, анализ должен ответить на два вопроса – однозначна ли предлагаемая гипотезой интерпретация новых экспериментальных фактов и совместима ли гипотеза со всей совокупностью полученных ранее.

АНАЛИЗ ГИПОТЕЗЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕРЕМЫЧЕК, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ПРОБОЕ ПЛЕНОК

Свойства металлических нитей не слишком малого диаметра $d \geq 0.1$ мкм достаточно хорошо изучены. Сравнив их с данными разных авторов о свойствах проводящих каналов в полимерах, легко показать, что идея металлических перемычек наталкивается на более чем 15 серьезных противоречий. Здесь мы остановимся только на наиболее ярких примерах.

1. В работе [10], в которой участвовали и авторы работы [17], показано, что σ каналов на много порядков выше, чем у любого нормального металла. Достоверность этого подтверждена совпадением оценки σ в работе [10] и в работах [8, 9]. Аномально высокая σ канала, на 2 порядка превышающая σ олова, получена и в работе [17] с использованием той же оценки $d \approx 0.2$ мкм, что и в работе [10].

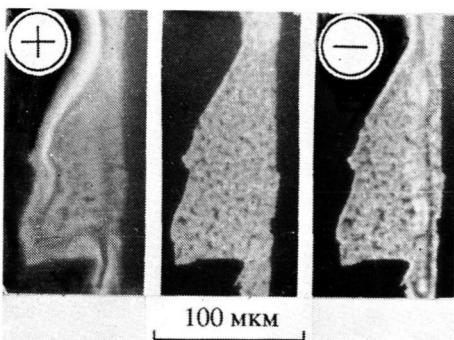


Рис. 2. Картинка каналов (затемненные участки) в прозрачной пленке атактического ОПП между медными электродами (непрозрачны), напыленными на стекло, выявляемая просвечивающей микроскопией фазового контраста. (До окисления ПП затемнения отсутствуют независимо от напряжения между электродами U .) В центре – при $U = 0$, справа и слева – при $U = 600$ В различной полярности. Вызванные напряжением изменения обратимы за ~30 мин при 293 К.

Это доказывает отличие материала канала от металла электрода, поскольку оловянная перемычка должна иметь такую же σ , что и оловянные электроды.

2. Плавное возрастание тока через канал вызывает практически мгновенный ($\tau \ll 10^{-8}$ с) скачок его сопротивления более чем на 3 порядка [8].

Перемычка же из обычного металла не может иметь ступенчатую зависимость $R(I)$, так как у нормальных металлов R плавно зависит от температуры, постепенно возрастающей при увеличении тока через нормальный металл.

3. Очевидно, что в аморфной полимерной среде все направления электрического пробоя равнозначны, т.е. направление канала, формируемого пробоем, должно определяться электрическим полем в зазоре между электродами.

Однако же в полимерах проводимость наблюдается только по нормали к пленке при зазорах между электродами вплоть до $L \geq 50$ мкм [4, 6], а вдоль пленки – никогда, даже при крайне малом зазоре 2 мкм [6]. Причем в первом случае проводимость ОПП возникает при низкой напряженности 10^3 В/см [17] и даже при $E \leq 100$ В/см [2], что на 2 - 3 порядка ниже пробойной $E_{\text{пр}} \geq 1.2 \times 10^5$ В/см [8]. Более того, каналы обнаружены даже при столь низком напряжении $U \ll kT/e$ [2], что пробой невозможен в принципе.

Мы изучили влияние поля, направленного вдоль пленки, на планарных образцах (как в работе [6]) с медными электродами, напыленными на стекло (рис. 2). Эти образцы ОПП обычным образом проводили по нормали, но вдоль плоскости не обнаружено ни проводимости, ни пробоев даже при напряжении до 600 В, хотя

максимальная напряженность поля в ОПП достигала $E \approx 10^6$ В/см у края электродов. При этом микроскопия фазового контраста показала, что видимая в зазоре темная полоса уплотнения матрицы ОПП располагается по эквипотенциали, не прикасаясь ни к одному из электродов (рис. 2). Существование такого уплотнения вдоль проводящего канала в полимере вытекает из физической модели канала [25], которую мы рассмотрим несколько позже.

Эти результаты показывают, что проводящие каналы в полимере возникают еще до начала пропускания тока. Однако без слабого одноосного давления, определяющего направление каналов [9], они ориентируются перпендикулярно полю (рис. 2), а не вдоль него (как должно было бы быть в случае пробоя). Этим и объясняется отсутствие планарной проводимости.

Одновременно эти же результаты показывают, что если не доводить электроды до соприкосновения (как сделали в работе [17]), то электрический разряд в полимере невозможно вызвать при указанных в работе [17] значениях E , которые на несколько порядков ниже величины $E_{\text{пр}}$ матрицы ОПП.

4. Хорошо известно, что ни свойства обычных металлов, ни условия электрического пробоя в полимерной среде не зависят сколько-нибудь существенно от слабого давления в области $p = 0 - 10^5$ Па.

Поэтому гипотеза пробойного механизма формирования металлических перемычек не в состоянии объяснить, как столь низкое давление может “включать” проводимость (при $p \approx 10^4$ Па для пленок ОПП и одного из полиуретанов [6, 9, 15], а также при $p \approx 10^5$ Па для полидифениленфталата [20]).

Кроме того, резкие (на 150 - 250%) изменения диэлектрической проницаемости ϵ пленок ОПП и полиуретана под действием давления $p \approx 10^4 - 10^5$ Па [9, 15, 26] не могут относиться к металлическим перемычкам, так как их поляризуемость неизменна в этой области давлений.

5. Известно [11], что без УФ-облучения проводимость ОПП наступает лишь через несколько дней после термообработки. Измерения $\epsilon(t)$ показывают [27], что на непроводящей стадии (когда нет ни пробоя, ни тока через пленку) происходит медленное самопроизвольное формирование проводящих каналов. Это подтверждают и бесконтактные измерения [3, 13, 19], в которых обнаружено постепенное появление особых магнитных свойств ОПП и полидиметилсилоксана несмотря на полное отсутствие напряжения на образцах.

Поскольку в этих условиях пробой невозможен, гипотезу металлических перемычек может спасти только спонтанный рост нитей из металла электродов при 293 К и в отсутствие тока. Причем не только олово, но и остальные металлы

электродов (Cu, Au и т.д.) должны быть способны к этому процессу, поскольку конечный результат не зависит от типа металла.

Нет необходимости подчеркивать, что самоизвольный рост металлических нитей длиной $L \geq 50$ мкм и диаметром $d \leq 0.2$ мкм пока науке не известен. Но даже предположение о его возможности легко опровергается следующим.

Столь тонкие и длинные нити, растущие в подвижной полимерной матрице, не могут сохранять своего первоначального направления по нормали к поверхности электрода и должны равновероятно приводить к проводимости как поперек пленки, так и вдоль нее, что в эксперименте не наблюдается.

Постепенное появление ферромагнетизма образцов невозможно приписать таким нитям, так как все металлы электродов не обладают ферромагнетизмом.

Оцененное значение d соответствует разрешению оптических микроскопов. Поэтому в прозрачной полимерной матрице такие нити легко обнаружить по характерному металлическому блеску. Однако наши исследования пленок ОПП с увеличением 320 и разрешением 0.3 мкм такого блеска не выявили.

С учетом постоянства поляризуемости обычных металлов в звуковом диапазоне частот введение металлических нитей в полимер может повысить его эффективную проницаемость на некоторую величину $\Delta\epsilon$, не зависящую ни от частоты f , ни от напряженности электрического поля E в образце.

Однако диэлектрические измерения пленок ОПП и полиуретана показали, что сопровождающий появление каналов прирост $\Delta\epsilon(f)$ имеет резкую зависимость от частоты в области 1 - 100 Гц [9, 15, 26, 27], на которую сильно влияют как слабые поля $E < 700$ В/см, так и малое давление $p \leq 10^5$ Па. Эти особенности $\Delta\epsilon(f, p)$ ясно указывают на неметаллическую природу каналов.

6. Известно, что для всех металлов, используемых в качестве электродов (олово, медь, золото и т.д.), закон Видемана-Франца выполняется независимо от вида металла. Следовательно, он обязан выполняться и в том случае, когда электроды соединены нитью из того же металла (рис. 1). Однако работа [11] показала отклонение от этого закона не менее чем в 10^7 раз, что однозначно доказывает отсутствие в полимере нитей обычных металлов.

Таким образом, даже приведенные здесь примеры (далеко не исчерпывающие возможный список) показывают, к каким грубым противоречиям приводит высказанная в работе [17] гипотеза металлических перемычек, не способная объяснить ни одну из существенных аномалий полимерной проводимости. Но в то же время экспериментальные данные работы [17] не вызыва-

ют сомнения. Наиболее вероятный выход из этого противоречия состоит в том, что предложенная в работе [17] интерпретация экспериментальных данных не является единственно возможной, и те же данные могут быть легко объяснены в рамках иной, более правдоподобной модели, рассматриваемой в следующем разделе.

МОДЕЛЬ СУПЕРПОЛЯРОННОГО ПРОВОДЯЩЕГО КАНАЛА

Любое разумное физическое объяснение явления аномальной электронной проводимости насыщенных полимеров [2] невозможно без указания конкретного механизма генерации свободных электронов. Уже в 1988 г. было показано [28], что эластомерные матрицы должны частично самоионизироваться, если они имеют полярные группы с большим дипольным моментом. При этом образуются свободные электроны и закрепленные на молекуле полимера положительные ионы, что термодинамически выгодно из-за сольватации ионов диполями в полимере, низкочастотная ϵ_0 которого значительно больше высокочастотной ϵ_∞ .

Известно, что в среде с $\epsilon_0 > \epsilon_\infty$ свободные электроны также сольватируются и превращаются в малоподвижные поляроны. Благодаря тому, что ориентационная поляризация эластомеров насыщается при $E \sim 10^6$ В/см, заряд поляронов в такой среде имеет большой радиус 2 - 5 нм [9]. Поэтому тепловой энергии поляронов хватает для преодоления кулоновского отталкивания между ними. В работе [9] показано, что при условии $\epsilon_0 > 2\epsilon_\infty$ столкновения поляронов могут привести к образованию их устойчивой химической связи.

Исходя из этого, в работе [9] предположили, что проводящий канал в полярном эластомере представляет собой электронный "шнурок", окруженный ионами и ориентированными диполями полимера (рис. 1). Устойчивость суперполярона (так был назван проводящий электронный шнур в эластомерной среде) подтвердил квантово-механический анализ [25]. Он показал также, что сильное обменное взаимодействие между высокоподвижными электронами шнурка приводит к его ферромагнетизму, что подтверждают эксперименты [3, 13, 19].

Существенно, что в данной модели электронный шнурок не имеет жесткой связи с полимерными молекулами и легко меняет свою форму или перемещается в полимерной среде даже при слабых воздействиях. Это объясняет рассмотренный выше эффект ориентации и "включения" одноосным давлением [6, 9], а также особенности $\Delta\epsilon(f)$ [9, 15, 26, 27] в слабых электрических полях. Из рис. 2 видно, что отрицательно заряженный шнур располагается преимущественно вблизи положительного электрода (темная полоса на рис. 2 идентифицирует область, в которой кулоновское

взаимодействие электронного шнура с его ионно-дипольным окружением вызывает уплотнение эластомера).

При всей своей необычности суперполярная модель проводящего канала объясняет не только все ранее полученные результаты, но и дискуссионные результаты работы [17]. Действительно, расчет [29] и эксперименты [21, 27] показывают, что неоднородное электрическое поле у поверхности электрода вызывает притяжение подвижного конца суперполярона к металлу, способствуя установлению контакта между ними (именно этот эффект и создает имитацию "пробоя" в работе [24]). Очевидно, также, что наибольшая неоднородность E достигается у вершины мелких шероховатостей электрода, которые даже у полированного металла имеют высоту не менее 0.1 - 0.2 мкм, поэтому наиболее вероятным является контакт суперполярона с таким выступом (рис. 1).

Поскольку в работе [22] показано, что все измеряемое сопротивление R локализовано в области контакта (на это же указывают и работы [6, 10]), а изученная в работе [17] зависимость $R(H)$ дает лишь рост H_c , мало отличающийся у цилиндра $L \gg d$ и у выступов с высотой $\sim d \approx 0.2$ мкм (т.е. нет доказательств, что оловянная нить проходит от одного электрода до другого), из этого следует, что эксперименты [17] должны давать точно такие же результаты и при контакте суперполярного (неметаллического!) канала с микровыступами на полированной поверхности оловянных электродов. Это и есть та альтернативная интерпретация, которая позволяет согласовать результаты работы [17] с данными всех остальных исследований.

НЕОБЫЧНЫЙ ЭФФЕКТ МЕЙСНЕРА В СУПЕРПОЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ

Как известно, наиболее общепризнанным критерием сверхпроводимости считается эффект Мейснера, т.е. спонтанное возникновение незатухающего колышевого тока в момент перехода образца в сверхпроводящее состояние в постоянном магнитном поле величиной $0 < H < H_c$. Этот колышевой ток приводит к выталкиванию поля H из образца (либо образца из поля). В обычных сверхпроводниках это происходит при опускании температуры ниже T_c .

В полимерных системах есть два принципиальных ограничения, не позволяющие наблюдать обычный эффект Мейснера. Во-первых, оценка $T_c > 700$ К [8] не дает возможности нагреть образец до столь высокой температуры из-за неизбежной деструкции полимерного вещества. Во-вторых, если верна модель [9, 25] (а на ее справедливость указывает вся совокупность экспериментальных данных), то даже в сверхпроводящем суперполяроне при $T < T_c$ колышевой ток не может возникнуть, пока электронный шнур не замкнут в кольцо (рис. 1).

Принципиальная возможность такого замыкания вытекает из теоретической работы [30]. Было показано, что в эластомерной среде длинный электронный шнур приобретает конформационное сходство с макромолекулами, т. е. может быть представлен как набор независимых сегментов. Отсюда вытекает, что из-за тепловых флюктуаций матрицы при $T > T_g$ оба конца электронного шнуря должны совершать броуновское движение, в ходе которого возможно их столкновение и замыкание шнуря в кольцо (рис. 1). Грубые оценки частоты таких столкновений приводят к величине $f \sim 0.1 - 10^{-6}$ с⁻¹.

Очевидно, что если суперполяроны обладают эффектом Мейснера при комнатной температуре, то при наличии поля $0 < H < H_c$ в них должен возникать сверхпроводящий колышевой ток в момент образования кольца. В эксперименте это проявится, как внезапное появление силы, выталкивающей образец из магнитного поля, что и было предметом нашего поиска. Мы детально рассмотрим постановку и результаты этих экспериментов, имеющих принципиальное значение для решения вопроса о ВТСП суперполяронах.

Образцы ОПП на подложках из тонкой (25 мкм) медной фольги готовили по методике [3, 4], но без УФ-облучения, влияющего только на скорость формирования суперполярона. Типичная масса ПП в образце 1 - 3 мг, подложки - 20 - 30 мг. Проводимость указанных образцов не исследовали. Всего было изучено более 20 образцов, а эксперимент длился более года, в течение которого многократно проводили магнитные измерения каждого из них в различных магнитных полях. Результаты этих измерений можно считать статистически независимыми, так как каждую конкретную выборку номера образца и величины магнитного поля осуществляли случайным образом.

Образцы ОПП при 293 К подвешивали в магнитных весах (рис. 3) в постоянном магнитном поле H с градиентом $\sim H/(5 \text{ см})$ и в течение многих часов непрерывно измеряли силу взаимодействия ОПП с полем. Для этого с периодом 1 с ЭВМ запоминала как текущее отклонение $\delta(t)$ коромысла весов от положения равновесия, так и текущее значение $H(t)$ с точностью ± 5 Гс.

Вся измерительная система, включая образец, надежно защищена от колебаний воздуха, а образец в зазоре магнита дополнительно экранирован заземленным медным кожухом для защиты от электростатических наводок. Весы имеют двойную защиту от вибраций и сейсмических толчков: 1) механическую - благодаря установке платформы весов массой 250 кг на демптирующую подушку из толстого поролона; и 2) электронную, использующую специальную конструкцию емкостного датчика смещения коромысла [31]. В совокупности с идеальной балансировкой, не зависящей от массы исследуемого образца и достигаемой за счет двойного подвеса коромысла,

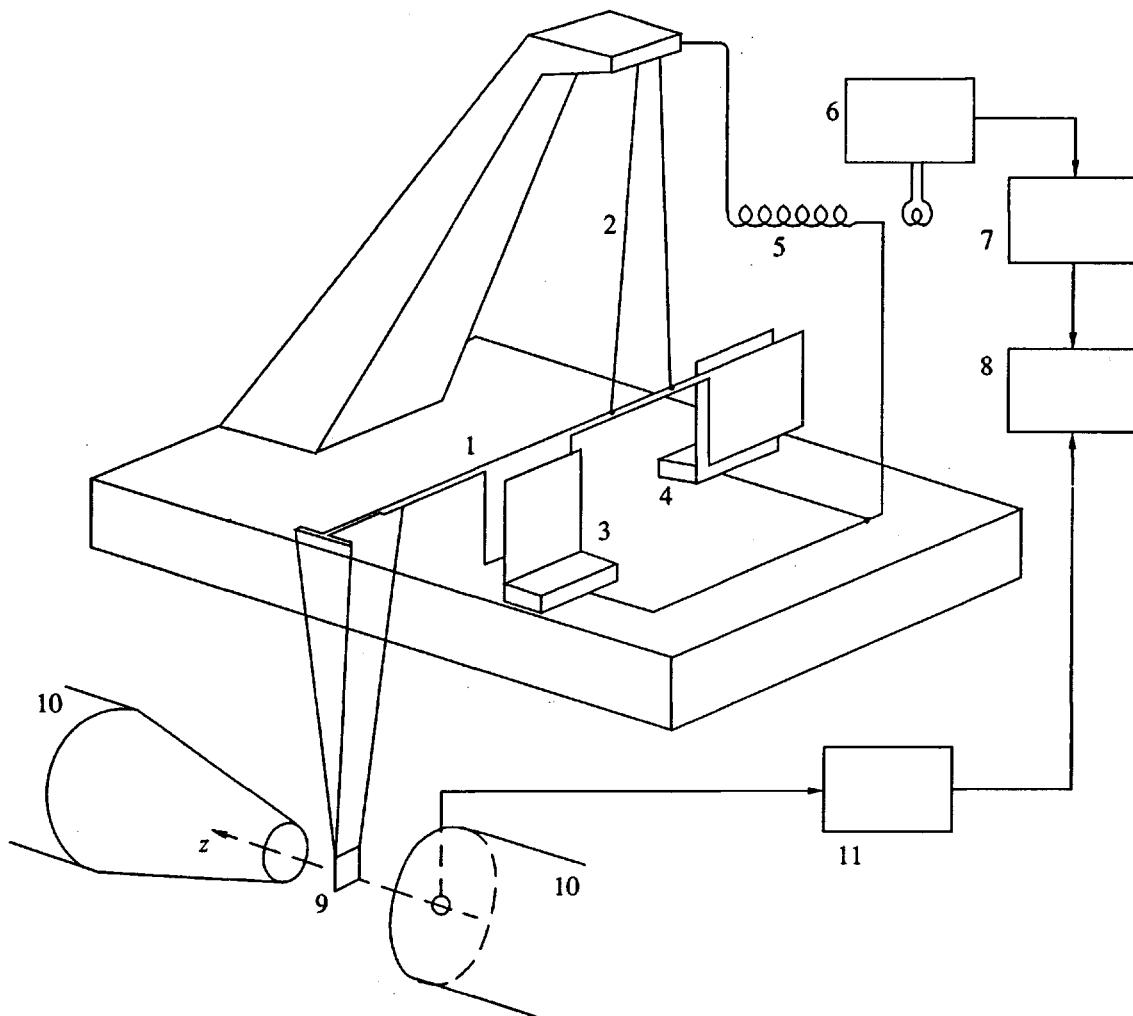


Рис. 3. Схема эксперимента по наблюдению эффекта Мейснера при 293 К: 1 – коромысло магнитных весов, 2 – двойной подвес коромысла из проводящих нитей, 3, 4 – емкостной датчик поворота коромысла, 5 – высокостабильная индуктивность L , 6 – усилитель колебаний LC контура с катушкой связи, 7 – частотомер, 8 – регистрирующая ЭВМ, 9 – подвешенный на коромысле образец, 10 – электромагнит, 11 – измеритель поля H с датчиком Холла на клыке магнита. Смещение образца по стрелке оси z соответствует его втягиванию в магнитное поле, против стрелки – выталкиванию.

Эти меры позволили измерять силу F с очень высокой чувствительностью $F_0 \cong 10^{-10}$ Н. Она соответствует смещению $\delta_0 \cong 10^{-6}$ см. Постоянная времени весов $\tau_{\text{вес}} \cong 10 - 12$ с.

Силу взаимодействия $F(t)$ измеряли при фиксированных $H = 0, 80, 130, 200, 400, 800, 1600, 2900$ и 3200 Гц (стабильность $H(t)$ не ниже $\pm 1\%$). Измерения $F(t)$ образцов в поле $H = 0$ были контрольными, как и записи $F(t)$ чистых медных подложек без ОПП во всех указанных выше полях, так как при этом эффект Мейснера при 293 К заведомо отсутствует. Суммарная продолжительность всех измерений – 187 ч, из них контрольных – 98 ч.

Тщательный анализ любых отклонений $F(t)$ от $F = \text{const}$ показал, что у системы регистрации $F(t)$ есть слабый шум, который в единицах силы характеризуется средним значением $|\Delta F| \sim 10^{-10}$ Н и $dF/dt \cong 10^{-10}$ Н/с. “Сползание” нуля прибора (со скоростью $\ll 4 \times 10^{-12}$ Н/с) учитывали тем, что по

команде ЭВМ каждые 2–3 мин магнитное поле выключали и производили измерение нулевого положения коромысла, после чего поле вновь автоматически возвращалось к заданному значению $H = \text{const} > 0$.

С учетом этого считали, что приборные ошибки полностью исключены для тех отклонений от $F = \text{const}$, которые удовлетворяют следующим критериям: 1) абсолютная величина $\Delta F \gg F_0 = 10^{-10}$ Н; 2) скорость роста отклонения $dF/dt \gg 10^{-10}$ Н/с; 3) в течение всего отклонения $\Delta F(t)$ выполняется $H = \text{const}$; 4) $\tau \gg 2\tau_{\text{вес}}$ (где τ – время от начала $\Delta F(t)$ до его окончания).¹

В записях $F(t)$ за все 187 ч измерений на более чем 20 образцах (включая контрольные), найдено

¹ Поскольку время жизни уже возникшего сверхпроводящего кольца может быть велико, даже мощные (но короткие) сейсмические удары исключаются условием 4.

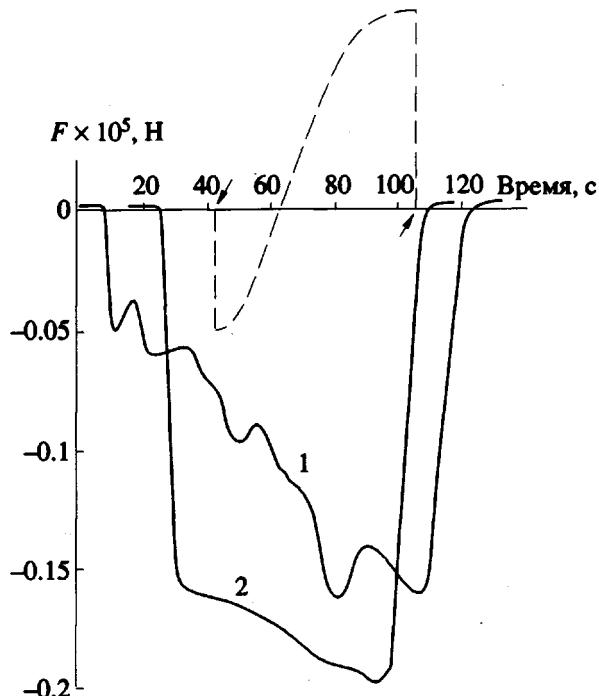


Рис. 4. Поведение спонтанной силы $F(t)$, выталкивающей ОПП (таблица 1, образцы 1 и 2) из магнитного поля $H = 400$ Гс (сплошные линии). Штриховая кривая — кинетика разрушения диамагнетизма ОПП в поле $H = 1600$ Гс $> H_c$ по данным [3], где силу взаимодействия ОПП с полем измеряли магнитными весами. Стрелками указаны моменты включения и последующего выключения поля.

8 событий, удовлетворяющих критериям 1 - 3 и представленных в таблице. Все 6 относящихся к ОПП событий имеют $\Delta F(t) < 0$, что соответствует выталкиванию из поля, хотя и с различной кинетикой (рис. 4). Пять из них удовлетворяют также и критерию 4.

Основные характеристики событий, удовлетворяющих критериям 1 - 4

Тип образца	Событие	Сила ΔF на переднем фронте скачка, Г	$d(\Delta F)$	τ 2τ _{всек}	Относительный объем вытолкнутого поля*, %
			dt Г/с		
Образцы ПП	1	-5×10^{-7}	10^{-7}	≈ 6	-0.8
	2	-1.6×10^{-6}	3×10^{-7}	≈ 4	-2.7
	3	-1.5×10^{-9}	$\sim 10^{-9}$	> 10	-0.03
	4	-7×10^{-9}	$\sim 10^{-8}$	> 10	-0.12
	5	-2×10^{-8}	$\sim 10^{-8}$	> 10	-1.4
	6	-8×10^{-9}	$\sim 10^{-8}$	≈ 0.7	-0.16
Медные подложки без ПП	7	1.4×10^{-9}	$\sim 10^{-9}$	≈ 1	-
	8	-3×10^{-8}	3×10^{-8}	≈ 0.5	-

* Доля объема ОПП, из которой скачком выталкивается магнитное поле в момент образования сверхпроводящего кольца.

В то же время оба заведомо случайных события контрольной группы критерию 4 не подчиняются и имеют противоположные знаки ΔF . Это показывает, что причиной двух событий явились мощные сейсмические удары.

На неслучайность же большинства событий из группы ОПП указывает то, что ни одно из них не произошло ни при $H = 0$, ни при $H \geq 1000$ Гс (рис. 5), близком к величине H_c по данным [3, 4]. Иначе говоря, события группы ОПП возникали только при выполнении условия $0 < H < H_c$. Таким образом, образцы ОПП демонстрируют все признаки, соответствующие эффекту Мейснера в квазидимерном сверхпроводнике, для которого флуктуационное образование кольца ведет к тем же результатам, что и переход через T_c в сравнительно низкотемпературных неорганических сверхпроводниках.

Флуктуационность эффекта, обусловленная самой его физической сущностью, позволяет оценить степень его достоверности только с помощью статистических методов. Для этого необходимо рассчитать, насколько велика вероятность получить те же экспериментальные результаты, если все регистрируемые события были бы вызваны не данным физическим эффектом, а какими-то случайными факторами — сейсмическими или электрическими.

Допуская на время эту возможность, мы получим, что такие случайные факторы возникают в среднем с частотой $\omega = 8/(187 \text{ ч}) = 0.043 \text{ ч}^{-1}$. Воспользовавшись тем, что случайные процессы распределены во времени по закону Пуассона, найдем, как вероятность наших результатов относится к вероятности математического ожидания в случайному процессе с той же частотой. Для этого измерения при различных H разобъем на 3 группы: 1) $H = 0$; 2) $80 \text{ Гс} \leq H \leq 400 \text{ Гс}$; 3) $H \geq 800 \text{ Гс}$. Соответствующее им суммарное время измерений $t_1 = 71.5 \text{ ч}$, $t_2 = 77 \text{ ч}$ и $t_3 = 38.9 \text{ ч}$. В группе 1 число обнаруженных событий $k_1 = 0$ при математическом ожидании $\bar{n}_1 = 2.94$, т.е. из формулы Пуассона искомое отношение $\alpha_1 = P_{\bar{n}_1}(k_1)/P_{\bar{n}_1}(\bar{n}_1) \equiv 0.225$. Для группы 2 имеем $k_2 = 7$ и $n_2 = 3.17$, что дает $\alpha_2 \equiv 0.132$. В группе 3 при $k_3 = 1$ (в одном из контрольных случаев) и $n_3 = 1.6$ получим $\alpha_3 \equiv 0.453$. В силу независимости этих групп такое распределение событий по величине магнитного поля может быть случайным с вероятностью $\alpha = \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \equiv 0.013$. (Менее наглядный стандартный критерий χ^2 дает оценку $0.01 < \alpha < 0.02$).

Кроме того, для случайных ΔF знаки (+) или (-) равновероятны. Если из $m = 8$ событий знак ΔF соответствует выталкиванию из поля $m - 1 = 7$ раз, то вероятность такой случайности $\beta = m0.5^m$, т.е. $\beta = 1/32$. С учетом взаимонезависимости знаков и распределения по H , мы приходим к исчезающе малой случайности полученных результатов:

$\alpha\beta \approx 4 \times 10^{-4}$. Это означает, что хотя некоторые из обнаруженных событий (таблица, события 7, 8 и, возможно, б) заведомо случайны, тем не менее остальные – закономерны, а полная достоверность наблюдаемого эффекта составляет не ниже 99.96%.

Фактическая же достоверность явления еще выше, так как наш расчет предполагает, что электропомехи и сейсмические толчки могут привести к любой из $\Delta F(t)$ на рис. 4. Однако из-за импульсного характера каждого из этих воздействий ни один из них реально не способен вызвать сигнал системы регистрации продолжительностью ~ 2 мин и более. Кроме того, гарантию против любых электропомех дает уже сам принцип системы регистрации, где емкостной датчик поворота коромысла включен в LC -контур со стабильностью частоты $\sim 10^{-5}$ (в течение нескольких минут) при любых флюктуациях источников питания. В то же время приведенные в таблице события сопровождались изменением частоты в диапазоне 0.1 - 10%, что могло быть вызвано только реальным внезапным отклонением коромысла от положения равновесия.

Интересно, что найденный нами эффект объясняет данные [3, 4], полученные ранее на другом приборе (рис. 5). Измеряя многократно магнитную восприимчивость χ одних и тех же образцов ОПП (в форме крупинок, не бывших никогда в контакте с металлом) в работе [3] обнаружили, что иногда знак χ самопроизвольно меняется и образцы приобретают аномально сильный диамagnetизм. В поле $H \geq 1000$ Гц это состояние разрушалось быстро (рис. 4), а при $H = 0$ пропадало в столь же неопределенный момент времени, как и появлялось. В работе [3] это объяснили самопроизвольным замыканием и распадом сверхпроводящих колец, так как столь сильный диамагнетизм известен лишь у сверхпроводников.

Эти наблюдения еще нельзя было интерпретировать как эффект Мейснера, поскольку неавтоматизированный прибор [3] не допускал столь длительные измерения, чтобы “поймать” момент замыкания колец в постоянном магнитном поле. В связи с этим фиксировался лишь диамагнетизм как результат такого замыкания при $H = 0$. Тем не менее очевидно, что в работе [3] имело место то же изменение структуры суперполярона, что и наблюдавшееся в настоящей работе. Обращает на себя внимание хорошая корреляция силы диамагнитного выталкивания ОПП по данным работы [3] с числом обнаруженных событий, связанных с эффектом Мейснера (рис. 5). Эта корреляция понятна, так как вероятность выделить событие из шумов аппаратурой растет с увеличением выталкивающей силы.

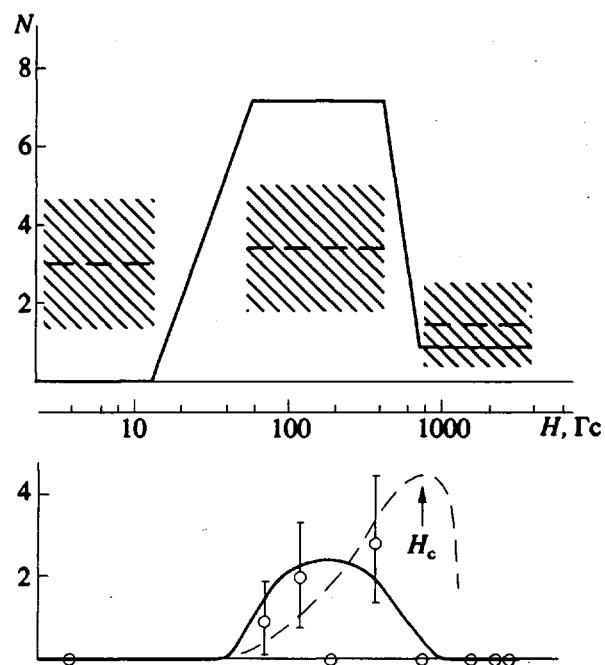


Рис. 5. Распределение числа событий N по магнитному полю: внизу – для ОПП при каждом из индивидуальных значений H (для сравнения – сила диамагнитного выталкивания по данным [3], отн. ед., пунктир); вверху – сумма по всем событиям внутри каждого из трех интервалов значений H (пунктире – ожидаемая сумма случайных событий внутри того же интервала, а ее статистически допустимый разброс показан штриховой). Стрелка показывает величину критического поля H_c , выше которого по данным [3, 4] идет быстрое разрушение диамагнетизма (рис. 4).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Образование проводящих каналов в полимерах никоим образом не связано с электрическим пробоем, поскольку необычный эффект Мейснера и диамагнетизм [3] наблюдаются на образцах, к которым никогда не прикладывали напряжение и не пропускали через них ток.

Проводящие каналы не могут являться тонкими металлическими нитями, так как аномальный диамагнетизм, способный к флюктуационному появлению и исчезновению, как и к принудительному разрушению сильным магнитным полем, зафиксирован в работе [3] на образцах полимера, никогда не бывшего в контакте с каким-либо металлом.

Наблюдение необычного эффекта Мейснера находится в прекрасном согласии с теоретическими представлениями [25, 30] о суперполярной модели подвижных каналов в матрицах полярных эластомеров.

И, наконец, необычный эффект Мейснера в ОПП при комнатной температуре является последним и наиболее важным звеном, которое

дает экспериментальное доказательство истинной сверхпроводимости суперполаронных каналов, формирующихся в матрицах полярных эластомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Little W.A. // Phys. Rev. A. 1964. V. 134. P. 1416.
2. Ениколопян Н.С., Груздева С.Г., Галашина Н.М., Шклярова Е.И., Григоров Л.Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1404.
3. Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. - Деп. в ВИНТИИ 23.03.1988., № 2381.
4. Ениколопян Н.С., Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 326.
5. Усиченко В.М., Лосото А.П., Ванников А.В., Буднищкий Ю.М., Акутин М.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 6. С. 1414.
6. Архангельский В.М., Гук Е.Г., Ельяшевич А.М., Ионов Н.А., Тучкович В.М., Шлимак И.С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 309. С. 603.
7. Bridge B., Folkes M.J., Jahankani H. // J. Mater. Sci. Lett. 1988. V. 7. P. 1112.
8. Демичева О.В., Рогачев Д.Н., Смирнова С.Г., Шклярова Е.И., Яблоков Ю.М., Андреев В.М., Григоров Л.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 4. С. 228.
9. Grigorov L.N., Andrejev V.M., Smirnova S.G. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 37. P. 177.
10. Архангельский В.М., Ионов А.Н., Тучкович В.М., Шлимак И.С. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 1. С. 56.
11. Григоров Л.Н., Демичева О.В., Смирнова С.Г. // Сверхпроводимость: Физика, Химия, Техника. 1991. Т. 4. № 2. С. 215.
12. Shlimak I. // Abstracts of 6th Int. Conf. on Electrical and Related Properties of Organic Solids. Capri. Italy, 1992. P. 81.
13. Демичева О.В., Смирнова С.Г., Андреев В.М., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 3.
14. Неволин В.К. // Электронная техника. 1989. Сер. 3. № 3. С. 58.
15. Демичева О.В., Шклярова Е.И., Волкова А.В., Смирнова С.Г., Андреев В.М., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 659.
16. Скальдин О.А., Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н., Чувыров А.Н., Делев В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 3. С. 141.
17. Ионов А.Н., Тучкович В.М. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 16. С. 90.
18. Elyashevich A.M., Kiselev A.A., Liapsev A.V., Miroshnichenko G.B. // Phys. Lett. A. 1991. V. 156. P. 111.
19. Смирнова С.Г., Демичева О.В., Григоров Л.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 4. С. 212.
20. Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. № 2. С. 742.
21. Смирнова С.Г., Шклярова Е.И., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 667.
22. Краев А.В., Смирнова С.Г., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1308.
23. De Gennes P.G. // Superconductivity of Metals and Alloys. New York, 1966.
24. Ionov A.N., Lachinov A.N., Rivkin M.M., Tuchkovich V.M. // Sol. State. Commun. 1992. V. 82. P. 609.
25. Григоров Л.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 10. С. 45.
26. Шклярова Е.И., Смирнова С.Г., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 885.
27. Шклярова Е.И., Смирнова С.Г., Галашина Н.М., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 315.
28. Андреев В.М., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 885.
29. Смирнова С.Г., Григоров Л.Н., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
30. Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 74.
31. Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. // А.с. 1654671 СССР // Б. И. 1991. № 21.

Room-Temperature Superconductivity in Films of Certain Polymers

L. N. Grigorov, D. N. Rogachev, and A. V. Kraev

Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract – Studies devoted to the local anomalously high conductivity of some polymers without polyconjugated bonds are reviewed. The published explanations of this phenomenon are critically analyzed. The new experimental data, including that on the anomalous Meissner effect, allowed us to show that this phenomenon is due to the high-temperature superconductivity of the specific superpolaron structures, which form and self-organize in the bulk of certain polar elastomers.

Сдано в набор 26.07.93 г.

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Тираж 781 экз.

Подписано к печати 20.10.93

Усл. кр.-отт. 190 тыс.

Заказ 338

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}

Бум. л. 12.0

Уч.-изд. л. 231

Цена 77 р. 00 к.