

УДК 541.64.537.226

О ДВУХ ПРИНЦИПИАЛЬНО РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМАХ ЛОКАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ¹

© 1996 г. Л. Н. Григоров, Т. В. Дорофеева, А. В. Краев, Д. Н. Рогачев,
О. В. Демичева, Е. И. Шклярова

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

Поступила в редакцию 17.10.95 г.

С помощью прецизионных электрофизических и магнитных измерений в условиях, исключающих электрический пробой, показано, что для пленок некоторых полимеров возможно два качественно различных состояния – диэлектрическое и высокопроводящее. Изучена кинетика перехода пленок из первого состояния во второе. Показано, что дендритная модель проводимости, основанная на внедрении металла в полимер, к высокопроводящему состоянию неприменима.

ВВЕДЕНИЕ

Недавно была обнаружена высокая локальная проводимость в пленках ряда диэлектрических полимеров: окисленного полипропилена (**ОПП**) [1–3], полидифениленталида (**ПДФ**) [4, 5], ПДМС [6]. Интерес к этому необычному явлению вызван тем, что ряд свойств таких пленок указывал на сверхпроводимость при комнатной температуре и выше [1–3, 7, 8]. Была предложена теория [9], согласно которой проводящие каналы (так называемые суперполяроны) – это шнурообразные многоэлектронные структуры, обязаные своим появлением только особенностям физико-химических свойств полимера.

Однако вскоре появился цикл статей [10–12], опубликованных известными специалистами по физике полупроводников, согласно которым сверхпроводимость указанных полимеров невозможна в принципе, так как проводящие каналы в них – дендриты из металла электродов, возникающие при электрическом пробое полимера. Этим в работах [10–12] постулируют, что для локальной проводимости необходимы контакт полимера с металлом электродов и разность потенциалов, достаточная для пробоя полимерного диэлектрика.

Хотя выводы [10–12] весьма категоричны, об их справедливости трудно судить из-за крайне фрагментарного изложения условий приготовления образцов и проведения экспериментов. Тем не менее была создана ситуация, в которой две группы работ [1–9] и [10–12] взаимоисключают друг друга, что указывает на ошибочность одной из них, хотя ни одна из этих групп не вскрыла пока методическую причину, приводящую оппонентов к ошибочным выводам. В частности, одной из таких возможных причин могут быть даже незна-

чительные (на первый взгляд) различия в условиях приготовления и испытания образцов.

Поиск методической ошибки, лежащей в основе указанных расхождений, является целью настоящей работы. Для этого нами экспериментально изучены электрические и магнитные свойства пленок диэлектрических полимеров в ситуациях, когда заранее не выполняется хотя бы одно из двух необходимых условий реализации пробойно-дендритной гипотезы.

Кроме того, были проведены специальные исследования зависимости локальной проводимости от давления в диапазоне 0.01–5 МПа, поскольку подробная информация об этом в литературе отсутствует.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИМЕРОВ И МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Поставленная цель работы потребовала особой методической тщательности и создания специальной аппаратуры. Кроме того, корректный анализ результатов настоящей работы невозможен без детального изложения методики приготовления образцов и проведения самих измерений.

Исследуемые пленки атактического ПП ($M = 7 \times 10^4$, содержание посторонних примесей не более 10^{-3} – 10^{-4} ат. %) готовились одновременно в виде единой серии, включающей от четырех до восьми идентичных образцов. Для этого полированные металлические подложки диаметром 20 мм для нанесения полимерных образцов устанавливаются на вращающемся диске так, чтобы все они последовательно и многократно проходили через факел аэрозоля, возникающий при распылении 1%-ного раствора полимера в гептане или толуоле. Параметры факела подобраны так, чтобы за один оборот диска растворитель полностью испарялся.

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного научного фонда (грант M8N 000).

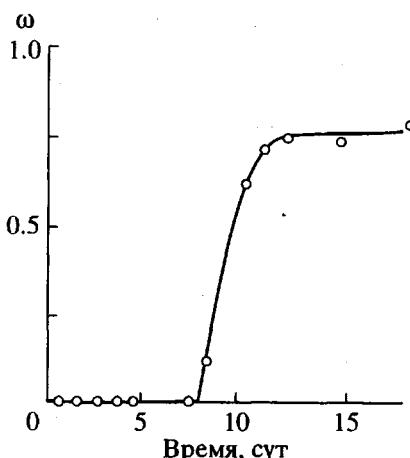


Рис. 1. Изменение во времени вероятности обнаружения проводящего участка на контрольном образце ОПП (толщина пленки 30 мкм, диаметр электрода 4 мм, давление прижима 3.2–4.8 МПа, испытательное напряжение 2 В). За начало отсчета принят момент окончания приготовления и обработки пленки.

При этом формируются равные по толщине и совершенно идентичные по своим свойствам пленки.

Для сохранения идентичности образцов единой серии их дальнейшую обработку проводили одновременно в одинаковых условиях. Сначала ПП частично окислялся воздухом (прогрев в термошкафу в течение 2 ч при 110°C), превращаясь в ОПП, а затем его облучали 0.5 ч нефильтрованным светом ртутной лампы ДРК-120 на расстоянии 5 см. Готовый к измерениям ОПП представляет собой упругое, высоковязкое и слегка липкое вещество.

Аналогично готовили и серии пленок ПДМС (в том числе на медной фольге и покровных стеклах для микроскопа – для измерений магнитной восприимчивости), с той лишь разницей, что ПДМС не требует термоокисления и допускает увеличение УФ-экспозиции, в ходе которой полимер частично сшивается. Его молекулярная масса равнялась 10^5 , содержание неорганических примесей по данным атомно-адсорбционного анализа не более 10^{-5} ат. %, а примеси ферромагнитных металлов не обнаружены (менее 10^{-7} ат. %).

Электроизмерения проводили на специально разработанном приборе, подробно описанном в работе [13], позволявшем в ходе измерений менять уровень механического давления на пленку и контролировать изменения ее толщины с точностью до 0.05–0.1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [12] были четко указаны условия, необходимые и достаточные для скачкообразного “включения” (по терминологии работ [11, 12] –

перехода в “On-состояние”) канальной проводимости полимерных пленок: одноосное давление выше критического $p_0 \approx 0.1\text{--}1$ МПа; напряжение на электродах 1–5 В, которое авторы [10–12] считают достаточным для пробоя и формирования металлических дендритов в “слабых” местах полимерной пленки. В работе [12] особо подчеркнуто, что одно только давление $p > p_0$ не вызывает появления проводимости.

Для проверки этих выводов были проведены следующие эксперименты. Один выбранный случайно из образцов единой серии ОПП рассматривался как контрольный. Его помещали в установку [13] при давлении верхнего электрода (диаметр 4 мм) на полимер 3.2–4.8 МПа. Это выше всех значений p_0 , приводившихся в работах [10–12]. Следует отметить, что при этом толщина слоя ОПП снижается от 30 до 10–15 мкм. К электродам прикладывалось напряжение 2 В от источника с балластным сопротивлением 6.8 кОм. При этих условиях участок пленки диаметром 4 мм считали непроводящим, если его сопротивление оставалось выше 20 МОм в течение 1 мин (ток менее 0.1 мкА). Затем малый электрод помещали на другой участок той же пленки и измерение повторялось. Результаты 30–40 таких измерений дают вероятность ω обнаружить проводящий канал в контрольном образце на данном отрезке времени при напряжении 2 В и давлении $p > p_0$.

Такой цикл исследования контрольного образца ОПП каждой серии многократно повторялся в течение нескольких недель. (Отметим, что столь “высокие” давление и напряжение прикладывались лишь к контрольным образцам.) На рис. 1 показана типичная зависимость $\omega(t)$ контрольного образца ОПП исходной толщины 30 мкм. Ее начальный участок противоречит выводам [10, 12], так как в течение первой недели $\omega = 0$ несмотря на выполнение всех условий, которые, согласно указанным работам, необходимы и достаточны для перехода ОПП в “On-состояние”.

Однако уже в начале второй недели ω начинает расти и за несколько дней достигает 0.7–0.8 несмотря на постоянство всех условий измерения. На этой стадии проводящие участки контрольных пленок имеют сопротивления 0.5–30 Ом при токе ~0.3 мА, ограниченном балластным сопротивлением.

Этот эксперимент показывает, что термоокислительная и УФ-обработка инициируют какой-то сравнительно медленный процесс изменения электрофизических свойств ОПП. Модель [9, 14] трактует это как отражение роста суперполяронов, закорачивающих электроды, когда их длина на измеряемом участке достигает толщины пленки.

Однако и в рамках гипотезы [10, 12] зависимость на рис. 1 можно представать как результат

каких-то неизвестных физико-химических процессов в полимере, облегчающих его пробой. Для проверки такой возможности проводились параллельные эксперименты на остальных образцах ОПП каждой серии, отличающихся от контрольного только тем, что они ни разу не подвергались "высокому" напряжению 2 В. В этих измерениях к электродам прикладывалось столь малое напряжение 1 мВ, при котором электрический пробой принципиально невозможен, поскольку энергия, полученная электронами из электрического поля, в 25 раз ниже их собственной тепловой энергии. Тот факт, что за всю свою историю эти образцы ни разу не подвергались напряжению выше 1 мВ, гарантирует от образования "пробойных" металлических дендритов еще до начала измерений.

На рис. 2 показано, как при постепенно возрастающем давлении меняются во времени толщина полимерного слоя и проводимость одного из таких образцов. (В этих измерениях ток ограничен балластным сопротивлением 12 Ом и не превышает 80 мА). Ступенчатое изменение толщины вызвано дискретным ростом давления в ходе эксперимента. Видно, что при давлении 0.032 МПа деформация ОПП является чисто упругой, а выше 0.08 МПа она дополняется еще и медленным течением полимера под нагрузкой.

Из рис. 1 следует, что при напряжении 2 В проводимость должна появляться только на 8–9 день. Тем более это справедливо для тех же образцов при напряжении 1 мВ. Впервые проводимость при 1 мВ появилась лишь на 13-й день при зазоре между электродами 12.5 мкм (рис. 2). По мере "взросления" образцов качественная картина не менялась, однако момент начала проводимости характеризовался постепенным ростом зазора между электродами – 16.3 мкм на 18-й день и 18.7 мкм на 20-й день (рис. 3), в полном согласии с моделью медленно растущих суперполяронов. При этом пробойно-дендритный механизм полностью исключен предельной малостью напряжения 1 мВ и напряженностью менее 1 В/см, что на пять–шесть (!) порядков ниже характерной пробойной напряженности в полимерах [15].

Полученный результат хорошо согласуется с данными [16], где пленки ОПП толщиной 0.3 мкм анализировались игольчатым зондом при напряжении 0.7 мВ. Как и в работе [16], рис. 3 показывает, что при столь малом напряжении проводимость иногда нестабильна во времени и может внезапно пропасть несмотря на продолжение сближения электродов. В данной работе это "пропадание" в совокупности с точным измерением зазора, отсутствовавшим в работе [16], дает абсолютную гарантию от случайного замыкания электродов.

Сама же нестабильность проводимости при низком напряжении количественно объяснена еще девять лет назад в работе [17], "угадавшей"

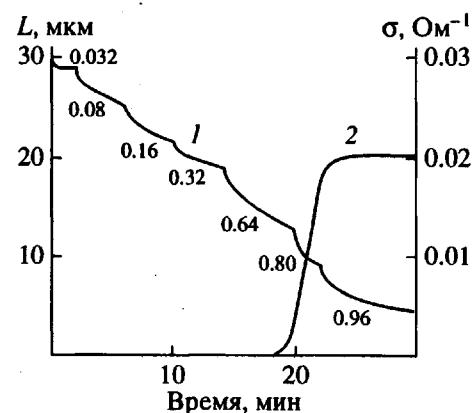


Рис. 2. Влияние одноосного давления на процессы изменения во времени толщины (1) и проводимости (2) пленки ОПП на 13-й день после ее подготовки. В течение всей истории образца испытательное напряжение не превышало 1 мВ. Цифры у каждого из участков кривой 1 указывают давление (МПа).

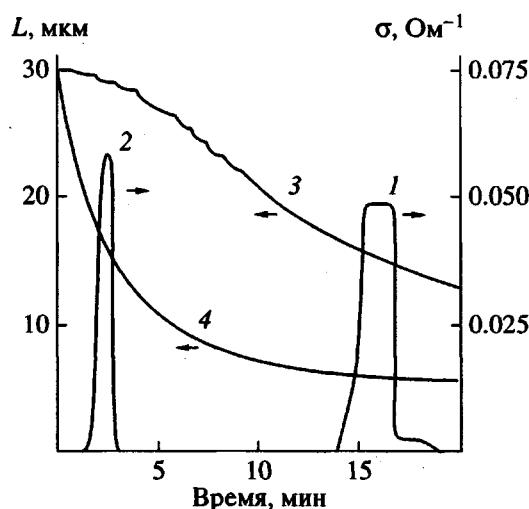


Рис. 3. Примеры появления нестабильной во времени проводимости при одноосном сжатии пленок ОПП на 18 (1) и 20-й день (2) после их подготовки. Испытательное напряжение на пленках за всю их историю не превышало 1 мВ. Кривая 3 изменения толщины, соответствующая кривой проводимости 1, получена при ступенчатом увеличении давления (0.008, 0.024, 0.04, 0.08, 0.16, 0.32, 0.48, 0.8, 0.96 и 1.12 МПа); кривая 4 изменения толщины, соответствующая кривой проводимости 2, получена при постоянном давлении 1.28 МПа. После 1 ч при этом давлении и толщине ~5 мкм пленка держала без пробоя напряжение 30 В.

суперполяронную модель за 5 лет до появления теории [9]. Согласно работе [17], в вязкоэластичной подвижной матрице полимера происходит броуновское движение субмикронных суперполяронов, нарушающее их контакт с электродами.

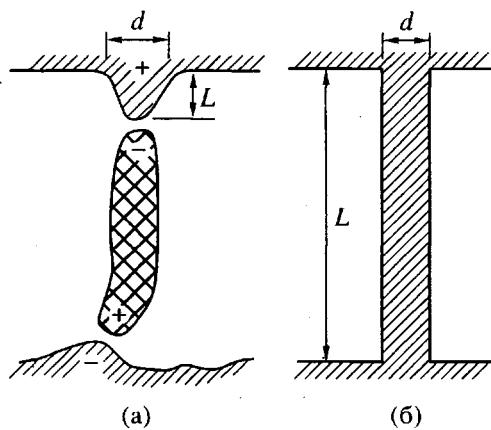


Рис. 4. Две модели локально проводящих каналов в полимерах: а – суперполяронная структура (двойная штриховка), контакт которой с металлом (косая штриховка) стабилизируется поляризационными силами на микровыступах электродов; б – пробойно-дендритная нить из металла электродов.

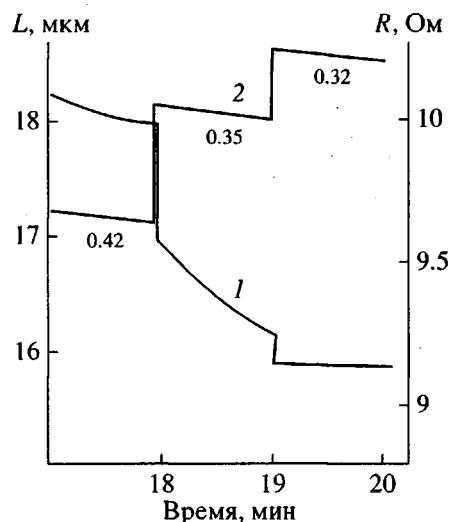


Рис. 5. Снижение сопротивления (1) пленки ОПП (20-й день после приготовления, испытательное напряжение за всю историю не более 1 мВ) при увеличении ее толщины (2). Цифры на каждом из участков кривой 2 соответствуют величине одноосного давления сжатия (МПа).

Возникающие же во внешнем электрическом поле поляризационные силы могут надежно стабилизировать этот контакт лишь при разности потенциалов $U > kT/e \sim 25$ мВ. Как видно из рис. 4а, в первую очередь стабилизация такого контакта происходит на микронеровностях электродов (в нашем случае – менее 0.1 мкм), где поляризационное притяжение суперполярона к металлу [17] наиболее велико. (Влияние термофлуктуаций на контакт металл–суперполярон показано в работе [18], где стабилизация проводимости при $U \ll 25$ мВ дости-

галась охлаждением ОПП ниже T_g , что подавляет броуновское движение в полимерной матрице.)

Таким образом, кривые $\sigma(t)$ на рис. 3 показывают, как при $U = 1$ мВ тепловое движение “вырывает” проводящую структуру из контакта с электродами и заставляет ее продиффундировать вглубь полимерного слоя. В одном из экспериментов, показанных на рис. 3, после такого события непроводящий образец был оставлен под давлением 1.28 МПа на время ~ 1 ч (толщина слоя за это время снизилась до 4–5 мкм), а затем напряжение с 1 мВ увеличили до 30 В. Несмотря на рост напряженности до 6×10^4 В/см, не возникло ни пробоя пленки, ни ее перехода в “On-состояние”. Это лишний раз подтверждает высокую электрическую прочность собственно полимера и показывает, что при хорошей полировке электродов и контролируемом зазоре между ними пробой, постулируемый в работе [12] для $U = 1\text{--}5$ В, не возникает даже при U на порядок выше.

Исторически пробойно-дендритная гипотеза возникла из магнитных измерений ОПП при гелиевых температурах [10], интерпретируемых в работах [10–12] по теории [19], относящейся к длинной металлической нити (рис. 4б). Рисунок 5 демонстрирует, что к нашим образцам эта модель не применима, так как проводимость не связана с какой-либо жесткой металлической структурой такого типа, как показано на рис. 4б (в том числе и со случаем контактом электродов). В эксперименте, условия которого почти те же что и для рис. 3 ($U = 1$ мВ, давление 0.42 МПа, 20-й день) после появления на 17-й минуте проводимости при зазоре 17.2 мкм давление на ОПП снизили сначала до 0.35 МПа, а затем до 0.32 МПа. При этом в силу эластичности сжатого ОПП толщина слоя увеличилась на 1.05 и 0.65 мкм соответственно. Однако проводимость образца не только не исчезла (как должно было бы случиться при прямом контакте электродов), но напротив – с увеличением толщины слоя проводимость заметно возросла.

Это необъяснимо в рамках дендритной модели, поскольку оба конца дендрита, возникшего по таинственным причинам при $U = 1$ мВ, обязаны привариться к электродам несмотря на исчезающее малую электрическую мощность менее 5×10^{-8} Вт. Но и в данном случае сопротивление дендрита может только увеличиться, так как длина дендрита растет, а его сечение соответственно падает.

В то же время суперполяронная модель проводящего канала с подобными проблемами не сталкивается, потому что, согласно работам [9, 20], многоэлектронная структура суперполярона возникает благодаря высокоэластичным свойствам матрицы и деформируется (сжимается или растягивается) вместе с полимером, сохраняя контакт с электродами даже при большой деформации.

Таким образом, полученные нами результаты приводят к выводу, что возможны два качественно различных состояния пленок ОПП.

1. Истинно диэлектрическое состояние, в котором пленка пребывает некоторое время после приготовления. В этом состоянии ни давление, ни даже умеренно высокое напряжение не влияют на проводимость, если только переход в “*On*-состояние” не будет насищенно вызван путем обычного пробоя диэлектрика в соответствии с пробойно-дендритной моделью [10–12].

Следует подчеркнуть, что такое состояние в физике полимеров давно известно [15] и в настоящее время не представляет большого научного интереса.

2. Нетривиальное, истинно высокопроводящее состояние ОПП, которое не описывается пробойно-дендритно моделью [10–12] и возникает лишь после формирования в полимере проводящих суперполяронных структур. Для его обнаружения достаточно крайне низкого давления и практически нулевого напряжения, не способного вызвать пробой пленки. (Существуют и иные методы обнаружения, к которым мы еще вернемся.)

Таким образом, утверждение [12] о безусловной необходимости пробоя для перевода полимера в “*On*-состояние” справедливо для первого, диэлектрического, состояния и заведомо ошибочно для второго, истинно высокопроводящего состояния. Необходимым условием его возникновения является, по нашему мнению, не пробой, а достаточно большое время, требуемое для самоорганизации и роста в полимере особых высокопроводящих структур. Когда их размер достигает толщины слоя, они и без пробоя включаются в измерительную цепь, создавая проводящий мостик между электродами. Если же необходимое для этого время не выдержано, то проводимость можно вызвать только с пробоем.

В этой связи обращает внимание, что ни в одной из публикаций [10–12] нет каких-либо упоминаний о диэлектрическом лаг-периоде исследованных образцов, хотя в наших работах (например, работа [8]) указывалось на задержку между приготовлением пленок ОПП и появлением проводимости. Это позволяет заключить, что методическая ошибка авторов [10–12] как раз и состоит в том, что излишне высокое напряжение прикладывалось к свежеприготовленным пленкам сразу, не дожидаясь развития в них суперполяронных структур.

Насильственное вызывание пробоя в “незрелых” пленках следует из вывода [12], что одно только давление еще не вызывает проводимости. Действительно, для такого вывода необходимо было приложить низкое U , достаточное для измерения проводимости и не достаточное для пробоя. Как видно из рис. 1, отсутствие проводимости в этих условиях соответствует именно начальному

периоду, когда $\omega = 0$. Поэтому получить проводимость в работах [10–12] можно было лишь повышая U до возникновения тривиального пробоя с карбонизацией полимера [21] или формированием металлических дендритов [10].

Кроме того, опыты [10] с легкоплавкими электродами из олова и экстремально сильным током 10 А в течение десятков секунд с очевидностью должны были вести к эрозии электродов в точке контакта и к проникновению расплавленного металла в полимер. Поэтому не удивительно, что после таких опытов метод оже-спектроскопии показал наличие металлических включений, а сопротивление образца вело себя иначе чем на рис. 5 – оно росло при снижении давления, как и должно быть для истинных дендритов [12]. Поэтому можно только согласиться с авторами [10–12], что в их пробойно-экстремальных условиях образование дендритов из металла электродов было более чем вероятно.

Возможность же существования качественно различных состояний одного и того же полимера весьма типична для этой области физики. Более того, зачастую свойства полимерных объектов принципиально видоизменяются во времени и в большей степени зависят от режима приготовления образца (где время – один из важнейших параметров), чем от строения, отражаемого названием полимера. Видимо, это не было принято в расчет авторами [10–12], опыт работы которых относится в основном к стабильным во времени полупроводникам.

Поэтому мы не можем согласиться с той категорической формой, в которой относящиеся к ОПП пробойно-дендритные выводы подаются авторами [10–12] как единственно возможное объяснение предшествующих работ [1–3, 6–8, 14] без какого-либо анализа степени идентичности сопоставляемых объектов. Формальное совпадение названий полимеров в работах [10–12] и [1–3, 6–8, 14] не является, как отмечалось, основанием для утверждения такой идентичности. Со своей стороны нам тоже трудно ее оценить, поскольку в работах [10–12] не охарактеризованы изучаемые полимеры (кроме их названия) и методика приготовления образцов.

Тем не менее складывается впечатление, что в работах [10–12] и [1–3, 6–8, 14] речь идет о качественно не сопоставимых объектах. Поэтому достойно сожаления, что, проводя мысль о единственности пробойно-дендритной модели, в работах [10–12] пошли по пути замалчивания (путем отсутствия обсуждения и ссылок) множества необычных свойств высокопроводящих каналов [1–3, 6–8, 8, 14], которые не могут быть уложены в пробойно-дендритную модель.

Тем самым новое физическое явление (возникновение высокопроводящих структур в диэлектрических полимерах) подменили в работах [10, 12]

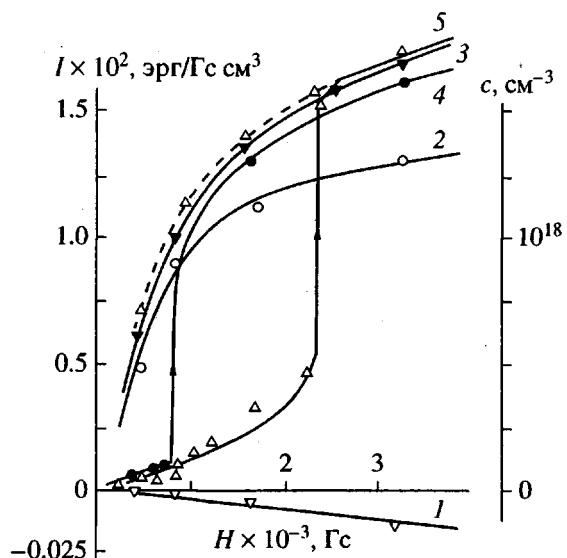


Рис. 6. Влияние УФ-облучения и времени на форму кривых намагниченности ПДМС. 1 – исходное состояние; 2 – 1 ч УФ-облучения сразу после приготовления пленки; 3 – после 1 ч дополнительного УФ-облучения (4 суток); 4 – первая зависимость с переходом из низко- в высокомагнитное состояние (4 суток); 5 – аналогичная зависимость с возросшим полем перехода (12 сутки). Штриховая линия – обратный ход кривой при снижении поля. Пояснения в тексте.

тривиальным пробоем диэлектрика, хотя единственное общее между ними – это локальный характер проводимости. Вместо исследования ряда характеристик, в корне различающих эти два явления, в работах [10–12] остановились только на формальном совпадении – внезапности появления “*On*-состояния”, хотя при пробое она связана с S-образностью вольтамперных характеристик, а в случае высокопроводящих структур – с низкой скоростью их роста в полимере.

Чтобы в дальнейшем сделать такую подмену невозможной, мы могли бы предложить два важных шага: во-первых, необходимо внести терминологическую ясность и впредь именовать каналы, изучаемые в работах [10–12], пробойно-дendритными (каковыми они на самом деле видимо и являются), а самоорганизующиеся в полимере структуры – высокопроводящими каналами, так как их $\sigma > 10^{11}–10^{12}$ См/см (на 5–6 порядков выше σ любых металлов!) оценена независимо двумя различными методами [3, 7, 14]; во-вторых, во избежание интерпретационных ошибок, кроме электроизмерений (которыми, к сожалению, ограничились в работах [10–12]) необходимы иные методы, свободные от пробойных явлений в принципе. К ним относится изучение магнетизма высокопроводящих каналов, к изучению которого мы переходим.

Известно, что образование высокопроводящих каналов в ОПП коррелирует с появлением ряда магнитных особенностей, которые медленно изменяются во времени: аномальный ферромагнетизм [22], аномально сильный диамагнетизм [1, 2] и даже необычное явление, сходное с эффектом Мейснера [23]. Ранее их надежное соптнесение с высокопроводящими каналами затруднялось сложностью получения ОПП высокой чистоты. Поэтому для магнитных исследований был выбран ПДМС, очистка которого от магнитоактивных элементов выше по крайней мере на 3–4 порядка (их суммарная концентрация не более 10^{15} см⁻³).

Магнитные свойства измерялись по методу Фарадея высокочувствительным магнитометром [23]. Перед напылением полимера подложки тщательно измерялись на том же магнитометре. Пленки ПДМС толщиной 8–10 мкм напылялись на медную фольгу и покровные стекла для микроскопических исследований, поскольку масса образца в магнитометре ограничена 0.1–0.2 г. Затем пленки подвергались УФ-обработке. Электроизмерения проводили только для пленок на фольге, а ПДМС на стеклах никогда не имел контакта с каким-либо металлом.

На рис. 6 показана динамика изменения магнитных свойств, типичная для всех исследованных образцов ПДМС. До УФ-облучения образцы слабо диамагнитны, что характерно для любых полимерных диэлектриков (прямая 1). После 1 ч облучения ПДМС становится слабо ферромагнитен (кривая намагниченности с насыщением – кривая 2), среднее число спинов в доменах $\sim 10^4$, концентрация спинов c в этом образце $\sim 10^{18}$ см⁻³). В результате УФ-облучения в пленке возникло множество структур ($c \sim 10^{14}$ см⁻³), в которых электроны коллективизированы и связаны друг с другом обменным взаимодействием. Повторное УФ-облучение в течение 1 ч, производимое в первые 3–4 суток после приготовления пленок, лишь незначительно повышает концентрацию этих структур (кривая 3). Пленки на фольге, проводимость которых периодически измерялась при $p = 0.5$ МПа и напряжении до 10 В, в течение первых 5–7 суток ведут себя как изолятор – ни пробоев, ни высокой проводимости в них не найдено.

Первые признаки трансформации структур с обменным взаимодействием появились на четвертые сутки, когда форма кривой намагниченности сильно изменилась (кривая 4): в слабых полях намагниченность заметно упала, но в поле 800 Гс происходил резкий возврат к высокой намагниченности, характерной для состояния (кривая 3). Этот переход обратим, и после возвращения поля к нулю низкомагнитное состояние образцов восстанавливается.

Наиболее любопытно то, что с течением времени поле резкого перехода из слабомагнитного

в высокомагнитное состояние медленно возрастает, как показывает кривая 5. На 10–12 сутки, когда обычно появляются первые точки локальной проводимости ПДМС, такой переход происходил уже в поле 2400 Гс, а через 18 суток – в поле 2900 Гс. Для образцов с возрастом более 1 месяца переход постепенно доходит до верхней границы прибора (4200 Гс) и перестает наблюдаться. В этот период ПДМС на фольге уже демонстрирует стабильную проводимость, аналогичную проводимости пленок ОПП. Существенно, что у пленок ПДМС на стеклах динамика изменения магнитных свойств в точности та же, что и у образцов на фольге, начинаяющих проводить после лаг-периода.

Из этих результатов следует, что, во-первых, магнитные особенности вызваны свойствами самого полимера, поскольку общее количество ферромагнитно организованных спинов в образцах превышает количество магнитоактивных примесей более чем на 3 порядка. Тем более, что известные ферромагнетики не обладают таким характером намагниченности, как на рис. 6, со сдвигающимся во времени переходом из низко- в высокомагнитное состояние.

Во-вторых, кинетические характеристики магнетизма ПДМС (характерное время изменений ~4–10 суток) хорошо коррелируют с динамикой роста высокопроводящих структур, что позволяет отождествить их с носителями магнитных свойств. В этой связи уместно напомнить, что по теории [9] ферромагнитное обменное взаимодействие является одним из принципиально необходимых факторов, стабилизирующих суперполяроны.

В то же время опыты с образцами на стеклах опровергают второй постулат работ [10–12] о необходимости контакта полимера с металлом, так как ферромагнитные структуры появляются в объеме полимера и в отсутствие такого контакта.

В-третьих, изменение магнитных свойств во времени показывает, что первоначальные структуры (ферромагнитные домены), возникающие при УФ-облучении и содержащие всего $\sim 10^4$ обменно связанных электронов, в дальнейшем объединяются в более крупные структуры. Это становится возможным благодаря столкновениям доменов в процессе их броуновского движения в вязкотекучей матрице полимера, причем диполь-дипольное притяжение доменов с противоположными спинами способствует формированию низкомагнитного состояния. Очевидно, что сильное внешнее поле делает ориентацию спинов одинаковой и диполь-дипольное притяжение сменяется отталкиванием, разрушающим не до конца сформированную структуру. В ходе постепенного сближения доменов их связь упрочняется и ее все труднее разрушить, как видно из роста поля перехода на рис. 6. Такая модель трансформации магнитных свойств во времени хорошо согласуется с

представлением о постепенном укрупнении суперполяронов, вытекающем из электроизмерений и теоретических расчетов [20].

Итак, мы продемонстрировали, что исследуемые нами высокопроводящие каналы по своей физической природе, свойствам и условиям возникновения не имеют ничего общего с пробойными дендритами. Тем не менее складывается впечатление, что авторы [10–12] смешивают эти различные явления из-за того, что в своих экспериментах они имеют дело как с дендритными, так и, сами того не замечая, с истинными высокопроводящими каналами (видимо, при работе с достаточно "старыми" образцами). Например, утверждалось [10], что на малом токе в ОПП сформировался оловянный дендрит. При этом в указанной работе оставили без внимания, что в диапазоне 4–293 К температурная зависимость сопротивления образца на порядки отличалась от известной для олова. Подобные противоречия в работах [10–12] возникают почти всякий раз, когда кроме предложенного в работе [10] метода идентификации дендритов используются дополнительные методы. Так, в работе [12] по методу [10] должны были бы сформироваться током ~ 0.5 мА металлические дендриты диаметром ~ 0.1 мкм, а прямым оже-анализом тех же образцов следов металла в полимере не обнаружено, несмотря на достаточно высокую чувствительность этого современного метода.

В этой связи настораживает, что принятый в работе [10] критерий наличия дендритов (величина критического магнитного поля H_{kp}) дает в работах [10–12] одинаковый результат для самых различных полимеров вне зависимости от каких-либо их физических и химических свойств (высокоэластичности, полярности, температуры стеклования, кристалличности и т.д.). Для физики полимеров это настолько необычно, что заставляет вновь проанализировать ту информацию, которую дает метод [10]. Он основан на теории [19], по которой в бесконечной сверхпроводящей нити диаметром d величина H_{kp} выше, чем критическое поле H_{kp}^0 массивного металла. Во всех экспериментах [10–12] наблюдалось $H_{kp} > H_{kp}^0$, что и послужило основанием для вывода о дендритах, проходящих пленку насквозь.

Однако поскольку в теорию [19] длина нити L не входит, то рост H_{kp} в эксперименте отнюдь не доказывает, что L равна толщине полимерного слоя. Он показывает только, что какую-то (в общем случае неизвестную) часть пути ток проходит по узкому участку, каковым может быть как длинный дендрит, так и микронеровность электрода. Поэтому необходимо дополнительная оценка того, при каких L/d наблюдается эффект [19]. Такие данные дает работа [11], где при толщине слоя $L = 0.2$ мкм и диаметре каналов $d = 0.05$

(т.е. при низком $L/d = 4$) $H_{kp} \approx 3H_{kp}^0$. Это показывает, что увеличенные значения H_{kp} могут наблюдаться в широком диапазоне от $L = \infty$ до $L \sim d$.

Отсюда вытекает, что эффект [19] не может служить доказательством образования дендритов, поскольку для этого эффекта вполне достаточно микрощероховатости полированных электродов ~ 0.1 мкм и менее (рис. 4а). Становится понятным также, что универсальность результатов [10–12], полученных на принципиально различных полимерах, свидетельствует не об их электрофизической общности, а о постоянстве качества шлифовки электродов. Поэтому за исключением нескольких явно экстремальных случаев (пробои с вспышками света, аномально сильные токи и т.п. [10]) сделанные на основании эффекта [19] выводы [12] о глобальном единстве пробойно-дендритной модели проводимости полимеров представляются несколько поспешными. Кроме того, как видно из настоящей работы, отсутствие в работах [10–12] текущего контроля толщины при сжатии пластичных пленок тоньше двух микрон заставляет признать эти эксперименты слишком рискованными из-за возможности случайного замыкания электродов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. М. 1988. – Деп. в ВИНТИ 23.03.88, № 3281.
2. Ениколопян Н.С., Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 326.
3. Архангородский В.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 1. С. 56.
4. Скальдин О.А., Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н., Чувыров А.Н., Делев В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 3. С. 141.
5. Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. № 2. С. 742.
6. Демичева О.В., Смирнова С.Г., Андреев В.М., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 32. № 1. С. 3.
7. Demicheva O.V., Rogachev D.N., Smirnova S.G., Schklyarova E.I., Yablokov M.Yu., Andreev V.M., Grigorov L.N. // JETP Lett. 1990. V. 51. № 4. P. 258.
8. Григоров Л.Н., Смирнова С.Г., Демичева О.В. // Сверхпроводимость: ФХТ. 1991. Т. 4. № 2. С. 399.
9. Григоров Л.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 16. С. 45.
10. Ионов А.М., Тучкевич В.М. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 16. С. 90.
11. Ionov A.N., Lachinov A.N., Rivkin M.M., Tuchkevich V.M. // Solid State Commun. 1991. V. 82. № 8. P. 609.
12. Ельяшевич А.М., Ионов А.М., Ривкин М.М., Тучкевич В.М. // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. № 11. С. 3457.
13. Шклярова Е.И., Борщев А.Е., Краев А.В., Дорофеева Т.В., Демичева О.В., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. (в печати).
14. Grigorov L.N., Andrejev V.M., Smirnova S.G. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 37. P. 177.
15. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б.И. Л.: Химия, 1986.
16. Смирнова С.Г., Шклярова Е.И., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 667.
17. Смирнова С.Г., Григоров Л.Н., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
18. Краев А.В., Смирнова С.Г., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1308.
19. De Gennes P.G. Superconductivity in Metals and Alloys. New York, 1966.
20. Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 74.
21. Segui Y., Bui A., Carchano H. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 1. P 140.
22. Смирнова С.Г., Демичева О.В., Григоров Л.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 4. С. 212.
23. Григоров Л.Н., Рогачев Д.Н., Краев А.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1921.

Two Essentially Different Mechanisms of Local Conductivity in Polymeric Insulators

L. N. Grigorov, T. V. Dorofeeva, A. V. Kraev, D. N. Rogachev,
O. V. Demicheva, and E. I. Shklyarova

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

Abstract—High-precision electrophysical and magnetic measurements under the conditions excluding electric breakdown showed that the films of some polymers may exhibit two qualitatively different states, insulating and highly-conducting. The kinetics of transition from the former to the latter state was studied. It was found that the dendrite model of conductivity, based on the metal incorporation into polymer, is inapplicable to the highly-conducting state.