

## АНОМАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЕОРГАНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА ЛИТИЯ

Л и п с о н А.Г., К у з н е ц о в В.А.,  
С а к о в Д.М., Т о п о р о в Ю.П.

В связи с обнаруженной недавно аналогией поведения электрических и магнитных параметров сверхпроводящих и обычных проводящих композитов вблизи порога протекания [1, 2] значительный интерес могут представлять гетерогенные системы, содержащие электропроводящие квазидвумерные слои, взаимодействующие с диэлектрической матрицей.

В настоящей работе исследовались электрические свойства полученного нами композиционного материала - полимернеорганической керамики (ПНК) на основе двух высокоомных диэлектриков -  $LiF$  и поливинилхлорида (ПВХ).

Для получения такой керамики использовался метод твердофазного механохимического синтеза [3]. Монокристаллы  $LiF$  (производство НПО „Монокристаллреактив“) с концентрацией двухвалентных примесей  $\sim 10^{-3}$  моль % и удельным сопротивлением  $\rho \approx 10^{16} - 10^{17}$  Ом·см подвергали вибропомолу в присутствии эмульсионного ПВХ, после чего полученный продукт отмывали от неизрасходовавшегося в процессе твердофазной реакции полимера кипящим растворителем и по известной методике [4] определяли количество необратимо связанного (привитого) ПВХ на поверхности порошка  $LiF$ . Из модифицированных привитым полимером порошков, имевших удельную поверхность по БЭТ  $S \approx 10$  м<sup>2</sup>/г, прессовали под давлением 1 кбар таблетки массой  $\sim 1$  г и подвергали их отжигу при температуре 1100 К в вакууме  $\sim 10^{-4}$  тор с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 200 К/час. В результате спекания порошков получали образцы ПНК черного цвета, обладавшие довольно высокой прочностью и хрупкостью. В этих образцах повторно оценивали содержание органической фазы, т.е. количество термически дегидрохлорированного ПВХ („карбина“).

Как видно из рис. 1, механосинтезированная ПНК обладает чрезвычайно низким порогом протекания - при концентрации карбина в ней  $G \approx 2 \cdot 10^{-2}$ % удельное сопротивление уменьшается примерно на 12 порядков и не изменяется при дальнейшем увеличении концентрации карбина в системе. Эти данные позволяют предположить, что в качестве высокопроводящей фазы ПНК выступает привитой полимер, необратимо связанный с поверхностью частиц  $LiF$ , другими словами - межфазная граница  $LiF$  - карбин.

Измерение температурной зависимости электропроводности ПНК позволило установить, что в температурном интервале от 150 до 400 К она имеет металлический характер (рис. 2, кривая 1),

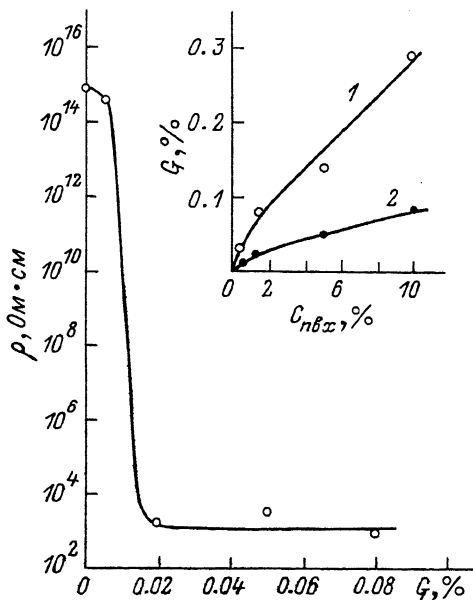


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления ПНК от концентрации привитого карбина. На вставке — изменение количества привитого ПВХ (1) и карбина (2) в модифицированном порошке  $LiF$  в зависимости от содержания ПВХ в диспергируемой системе.

в то время как электропроводность чистого карбина (полученного путем термической деструкции исходного ПВХ в вакууме при  $T = 1100\text{ K}$ ) — полупроводниковый с энергией активации  $\sim 0.8\text{ эВ}$  (рис. 2, кривая 2). Кроме того, электропроводность ПНК на постоянном и переменном (1 КГц) напряжении оказывается одинаковой, что также свидетельствует о ее металлическом характере. Таким образом, привитой полимер на поверхности  $LiF$  имеет резко отличные от карбина электрофизические свойства. Отжиг образца ПНК в кислороде при  $T \approx 1000\text{ K}$  в течение четырех часов приводит к полному исчезновению его высокой электропроводности, что может косвенно свидетельствовать об электронном типе проводимости данной ПНК, хотя сами карбины на основе ПВХ имеют дырочную электропроводность [5]. Отметим, что величина диэлектрической проницаемости ПНК, измеренная при комнатной температуре на частоте 1 КГц, составляет  $(2-3) \cdot 10^3$ . Это может свидетельствовать о появлении у ПНК квазисегнетоэлектрических свойств.

Рассмотрим возможные причины, по которым такое низкое содержание привитого карбина в порошке  $LiF$  обеспечивает anomalно высокую электропроводность ПНК. Очевидно, что сам карбин, вхо-

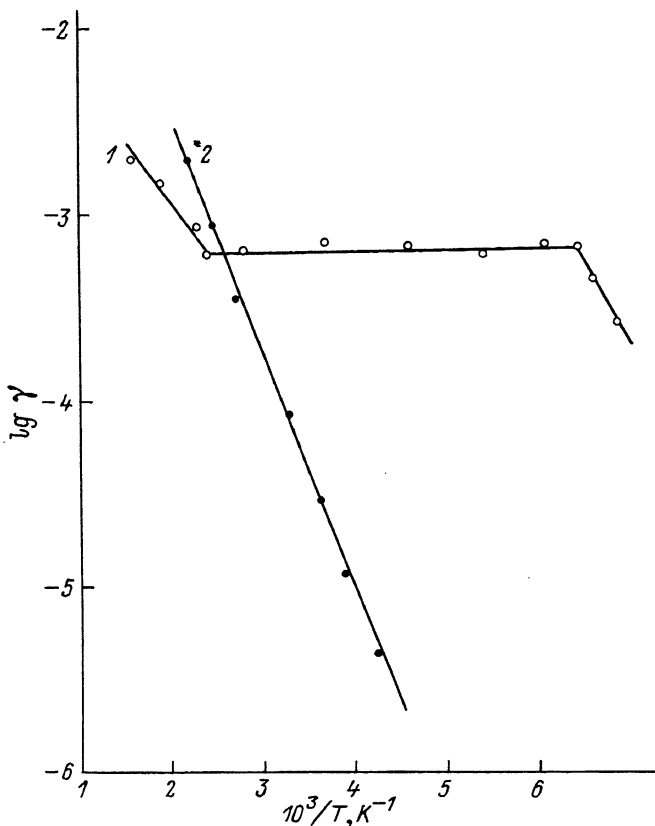


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности ПНК, содержащей  $\sim 2 \cdot 10^{-2}\%$  карбина (1), и чистого карбина (2).

дующий в состав ПНК, не может обеспечить ее повышенную электропроводность (тем более — при его критической концентрации в системе  $\sim 2 \cdot 10^{-2}\%$ ), поскольку удельное сопротивление карбина при комнатной температуре ( $10^4$ – $10^5$  Ом·см) более, чем на порядок превышает удельное сопротивление ПНК ( $\sim 10^3$  Ом·см). Поэтому причину эффекта следует искать в строении и свойствах привитого слоя полимера на свежесформированной поверхности частиц  $LiF$ , образующегося в процессе твердофазной реакции в системе  $LiF$  ПВХ. Анализ продуктов вибропомола  $LiF$  с добавками ПВХ обнаруживает, что на свежесформированной поверхности  $LiF$  образуются сильные комплексы с переносом заряда (КПЗ). Действительно, удельная электропроводность оптимально модифицированных полимером образцов (при  $C_{ПВХ} \approx 1.5\%$ ) возрастает на 3–4 порядка по сравнению с индивидуально измельченными  $LiF$  и ПВХ. В Уф-

спектре комплекса появляется характерная полоса переноса заряда с максимумом при  $\lambda_m = 835$  нм, а в спектре ЭПР наблюдается типичный для КПЗ узкий сигнал с шириной линии  $\sim 5$  эрст и  $g'$ -фактором, близким к  $g$ -фактору свободного электрона, который не исчезает после отжига образцов в вакууме при  $T = 1100$  К. Оценка по известной методике [4] показывает, что привитой ПВХ образует на поверхности частиц  $LiF$  слой толщиной приблизительно в одну макромолекулу, что при  $C_{max} \approx 1.5\%$  составляет  $\sim 10-15$  Å. Существенно при этом, что привитой слой имеет дискретную структуру со степенью покрытия частиц привитым полимером 5-10%. Это связано с дискретным характером распределения активных центров на свежесформированной поверхности  $LiF$ , взаимодействующих с полимером. Ранее было показано [4, 6], что при механическом разрушении кристаллов  $LiF$  на свежесформированной поверхности образуются активные центры электронной природы, представляющие собой „островки“ избыточных катионов лития вблизи заряженных дислокационных ступенек. Механохимическое взаимодействие таких островков металлического лития с системой сопряженных двойных связей, возникающей в процессе механодеструкции макромолекул ПВХ, приводит к образованию сильных поверхностных КПЗ. Затем, при дальнейшем спекании привитых порошков в вакууме при  $T = 1100$  К, происходит, по-видимому, формирование графитоподобной паркетной структуры карбина [5], легированного металлическим литием, т.е. квазидвумерной проводящей фазы типа  $C_xLi$  [7].

Тогда можно было бы предположить, что резкое снижение удельного сопротивления ПНК (рис. 1) обусловлено образованием больших перколяционных кластеров [1, 2] проводящей фазы типа  $C_xLi$ . Однако из данных, представленных на рис. 1, следует, что при величине порога протекания, составляющей  $\sim 2 \cdot 10^{-2}\%$ , проводимость ПНК вблизи него не подчиняется перколяционным соотношениям [2, 8]. Кроме того, авторам неизвестны системы со столь низким ( $\sim 10^{-2}\%$ ) порогом протекания.

Отсутствие альтернативных объяснений позволяет предположить, что аномальная электропроводность ПНК связана с особыми свойствами проводящей квазидвумерной фазы типа  $C_xLi$ , интеркалированной между диэлектрическими частицами  $LiF$ , которую можно рассматривать как сэндвич металл-диэлектрик [9]. Не исключено, что сами островки легированного карбина, имеющие плоскую замкнутую систему  $\pi$ -электронов, обладают сверхпроводящими свойствами, однако вследствие их дискретного распределения на поверхности частиц ПНК ее удельное сопротивление остается значительным ( $\sim 10^3$  Ом·см). Для выяснения электрических и магнитных свойств этих квазидвумерных образований необходимы дальнейшие исследования.

Авторы благодарны Н.В. Заварицкому за обсуждение ряда экспериментальных результатов.

## Л и т е р а т у р а

- [1] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. - УФН, 1975, т. 117, в. 3. с. 401.
- [2] Лагарьков А.Н., Панина Л.В., Сарычев А.К. - ЖЭТФ, 1987, т. 93, № 1, с. 215.
- [3] Heinicke G. *Tribochemistry*, Berlin, Akademie-Verlag, 1984, 496 p.
- [4] Кузнецов В.А., Липсон А.Г., Саков Д.М. и др. - ДАН СССР, 1988, т. 299, № 5, с. 1170.
- [5] Органические полупроводники. Под ред. Каргина. М.: Наука, 1968, 546 с.
- [6] Липсон А.Г., Кузнецов В.А., Саков Д.М. и др. - ДАН СССР, 1987, т. 294, № 5, с. 1161.
- [7] Авдеев В.В., Жариков О.В., Налимова В.А. и др. - Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 43, с. 376.
- [8] Виноградов А.П., Лагарьков А.Н., Сарычев А.К. - Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 40, с. 296.
- [9] Гинзбург В.Л., Киржниц Д.А. - УФН, 1987, т. 152, в. 4, с. 575.

Институт физической химии  
АН СССР, Москва

Поступило в Редакцию  
8 августа 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 20

26 октября 1988 г.

### ИССЛЕДОВАНИЕ БОЛОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК СОСТАВА $\gamma$ -Ba<sub>2</sub>-Cu<sub>3</sub>-O<sub>7-x</sub>

С.В. Гапонов, М.А. Калягин,  
Л.В. Малышева, С.А. Павлов,  
Д.Г. Павельев, А.Д. Ткаченко,  
И.А. Хребтов, А.Ю. Чурин

Резкая зависимость сопротивления сверхпроводников от температуры в области СП перехода является основой использования их в качестве чувствительных элементов тепловых приемников излучения (боллометров) [1]. До сих пор в качестве чувствительного элемента таких приемников использовались СП пленки на основе материалов, работающих при гелиевых температурах.

В настоящее время в связи с открытием высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [2] появилась возможность создания боллометров, работающих на азотном уровне охлаждения. В данном сообщении приводятся результаты исследования боллометрических свойств пленок из ВТСП, полученных методом лазерного распыления [3].