

Л. С. ТЯН, А. С. ФИАЛКОВ, Ю. В. АЛЕКСАНДРОВ,
В. И. ПЕРЕПЕЧЕННЫХ

ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ПЕКОВОЙ МЕЗОФАЗЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 VII 1975)

Известно ⁽¹⁾, что термопластические полимеры при кристаллизации проходят промежуточную стадию, на которой возникают структурноориентированные системы, определяемые некоторыми исследователями как мезофаза. Аналогичные системы образуются на низкотемпературной стадии карбонизации каменноугольных, нефтяных пеков и других органических соединений, относящихся к классу графитирующихся веществ ⁽²⁾. Мезофазные превращения в пеках впервые обнаружены Бруксом и Тейлором ⁽²⁾ и интенсивно изучаются в последнее время рядом исследователей. Пековая мезофаза отличается от изотропной пековой фазы (и.п.ф.), из

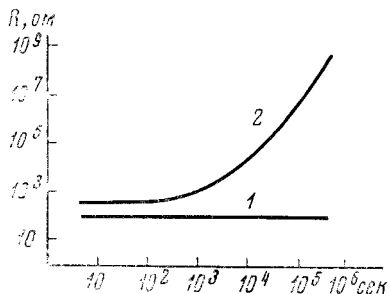


Рис. 1

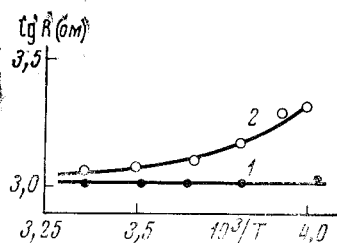


Рис. 2

Рис. 1. Изменение электросопротивления после переключения со временем. Обозначения здесь и на рис. 2—4: 1 — мезофаза; 2 — изотропная пековая фаза

Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления в переключенном состоянии на постоянном токе

которой она выделяется, рядом интересных электронных свойств, обладает более стабильным и высоким парамагнетизмом, высокой электропроводностью и коротким временем релаксации ^(5, 6).

В настоящей работе проведено исследование влияния электрического поля на электропроводность пековой мезофазы, получающейся при термообработке нефтяного крекинг-остатка. Термообработка производилась в кварцевом стакане в течение 2 час. После термообработки стакан с образцом вынимался из теплового реактора и подвергался вращению в центрифуге Лс-49 со скоростью $8 \cdot 10^3$ об/мин.

Микроскопические исследования показали, что при центрифугировании мезофаза полностью отделяется от и.п.ф. Электрические свойства изучались на тонких пленках толщиной порядка 3 мкм, которые получались прокатыванием расплавленного вещества между металлическими электродами.

Ранее рядом исследователей ⁽⁷⁻¹³⁾ было обнаружено, что под действием сильного электрического поля в некоторых неорганических полупроводниках — аморфных окислах, стеклах, аморфных пленках углерода электро-

сопротивление падает на несколько порядков. Этот эффект в отличие от обычного электрического пробоя обратим и был назван эффектом переключения (⁷⁻¹³).

Переход в состояние низкого электросопротивления под действием электрического поля (эффект переключения) наблюдается как на мезофазе, так и на и.п.ф. Однако мезофаза по своему поведению в эффекте переключения существенно отличается от и.п.ф., которая ведет себя аналогично другим аморфным системам.

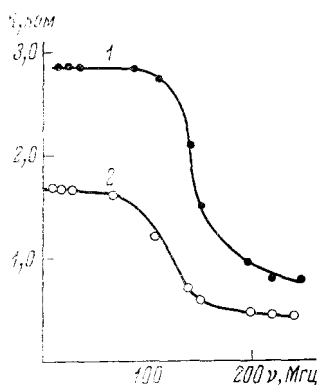


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость электросопротивления от частоты переменного тока в переключенном состоянии

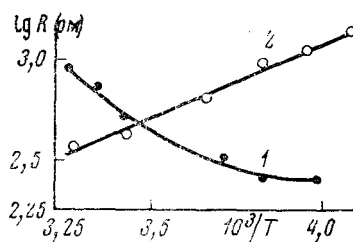


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления в переключенном состоянии на переменном токе ($\nu=200$ МГц)

На рис. 1 показано изменение электросопротивления после переключения со временем в и.п.ф. и мезофазе. Характерно, что в мезофазе сопротивление не меняется со временем, в то время как в и.п.ф. оно резко возрастает после ~ 3 час.

Этот результат является неожиданным, учитывая, что эффект переключения более ярко проявляется в аморфных системах (^{7, 12, 13}) и что мезофаза находится в жидкокристаллическом состоянии. Электросопротивление мезофазы можно в любой момент вернуть в исходное состояние электрическим импульсом обратной полярности. Многократная воспроизводимость свидетельствует об отсутствии деградации структуры мезофазы при переключении.

Проведенные температурные измерения электросопротивления подчеркивают принципиальное отличие мезофазы от и.п. ф. в состоянии переключения. Как показано на рис. 2, электросопротивление и.п.ф. падает с повышением температуры, в то время как в мезофазе оно не меняется от температуры измерения. Для исключения контактных сопротивлений между отдельными частицами мезофазы и выявления истинной проводимости материала (¹⁵) были проведены частотные измерения (рис. 3), а также температурные измерения на частоте 200 МГц. Как показано на рис. 4, на переменном токе проводимость мезофазы носит металлический характер. Наличие сильной частотной зависимости электросопротивления (рис. 3), а также температурные измерения на высокой частоте говорят о том, что переход в состояние низкого сопротивления в мезофазе обусловлен изменением электронного состояния в самих частицах мезофазы, а не изменением контактного сопротивления между ними.

Эффект переключения в и.п.ф., а также в аморфных пленках углерода удовлетворительно может быть объяснен образованием широкой зоны примесных состояний (¹⁴). Температурная зависимость электросопротивления и.п.ф. не противоречит этой модели. Однако ни эта модель, а также ни одна

из других существующих моделей не объясняют температурной зависимости электросопротивления в мезофазе.

Таким образом, эффект переключения на пиковой мезофазе принципиально отличается от аналогичных эффектов в других системах и характеризуется переходом вещества в электронное состояние с металлическим характером проводимости.

Поступило
10 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1966. ² J. Brooks, H. Taylor, Nature, v. 206, 4985, 697 (1965). ³ J. Brooks, H. Taylor, Carbon, v. 3, № 2, 185 (1965). ⁴ M. Ihnatowicz, P. Chiche et al., Carbon, v. 4, 41 (1966). ⁵ А. С. Фиалков, П. А. Пшеничкин и др., Хим. тверд. топлива, т. 1, 167 (1971). ⁶ Дж. Дирнлей, А. Стоунхем, Д. Морган, УНФ, т. 112, № 1, 83 (1974). ⁷ П. Т. Орешкин, В. А. Семенов и др., Изв. высш. учебн. завед., Физика, № 3 (1969). ⁸ А. С. Фиалков, Л. С. Тян и др., ДАН, т. 198, № 3, 649 (1971). ⁹ А. А. Андреев, В. А. Алексеев и др., Физика и техн. полупроводников, т. 6, в. 4, 661 (1972). ¹⁰ В. Г. Барышев, Н. С. Болтавец, А. С. Борщевский, там же, т. 4, в. 6, 1164 (1970). ¹¹ Н. А. Горюнова, П. Т. Орешкин, там же, т. 4, в. 2, 372 (1970). ¹² K. Antonowicz, A. Jesmanowicz, J. Wieszorek, Carbon, v. 10, № 1, 81 (1972). ¹³ K. Antonowicz, Z. Cacha, J. Turbo, Carbon, v. 11, № 1, 1 (1972). ¹⁴ J. G. Simmons, R. R. Verderber, Proc. Roy. Soc., v. A301, 77 (1967). ¹⁵ Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, М., «Мир», 1970.