

УДК 541.64:537.7

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЫ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В БЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Бабушкина Г. В., Кобелев Л. Я., Бабушкин А. Н.

Элементарная сера имеет очень сложную $p-T$ диаграмму, поэтому исследование ее свойств в условиях сверхвысоких давлений ($p > 20$ ГПа) в широком интервале температур представляет большой интерес. В последние годы повышенное внимание к этому элементу связано также с обнаружением в нем перехода в сверхпроводящее состояние под давлением [1].

В настоящей работе в камере высокого давления типа «закругленный конус — плоскость» с наковальнями из синтетического поликристаллического алмаза «карбонадо» изучена температурная зависимость сопротивления серы в интервале 300—430 К. Среднее давление, развиваемое в камере, оценивали как по отношению приложенной нагрузки к площади отпечатка конуса на наковальне, так и по энергии активации электропроводности серы [2]. Квалификация серы о. с. ч. 14—4.

В области 380—410 К и при $p \approx 50$ ГПа обнаружено разное уменьшение сопротивления образца, причем эта особенность в большинстве случаев наблюдалась при охлаждении камеры (рис. 1). Результаты измерений свидетельствуют и о зависимости температуры особенности T_{oc} от предыстории образца. На рис. 2 показана связь T_{oc} , наблюдающейся на охлаждении, с максимальной температурой, до которой была нагрета камера в данном цикле нагревание—охлаждение. Эта связь хорошо описывается линейной зависимостью (коэффициент корреляции 0,91).

При нормальном давлении сера плавится при $T_{пл} = 392,6$ К. Рост давления приводит к быстрому увеличению $T_{пл}$. Так, по данным работы [3], при $p \approx 3$ ГПа $T_{пл} > 500$ К. Можно ожидать, что тенденция к увеличению $T_{пл}$ сохраняется и для более высоких давлений. Процесс плавления на кривой температурной зависимости сопротивления должен также проявляться как резкое уменьшение сопротивления образца из-за вытекания серы из области высокого давления. В этом случае измеряемое сопротивление должно уменьшаться при повторных измерениях. Такое изменение не было обнаружено, т. е. рассматриваемая особенность не связана с плавлением серы.

При нормальном давлении и $T \sim 432$ К сера начинает полимеризоваться. Согласно работе [4], температура начала полимеризации существенно зависит от приложенного давления: рост давления приводит к снижению этой температуры (увеличение p от атмосферного до 0,1 ГПа понижает температуру начала полимеризации на ~ 20 К). Связь температуры начала полимеризации с давлением при более высоких давлениях не исследована.

Особенности электрических свойств серы при полимеризации при нормальном давлении изучены в работе [5], где показано, что при 428 К наблюдается острый максимум проводимости, а при 433 К — размытый

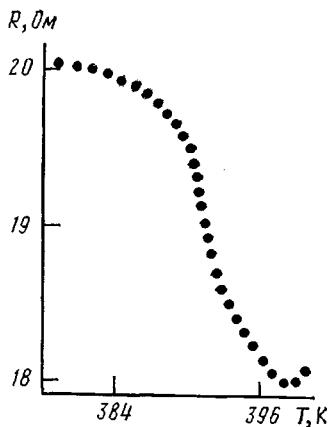


Рис. 1

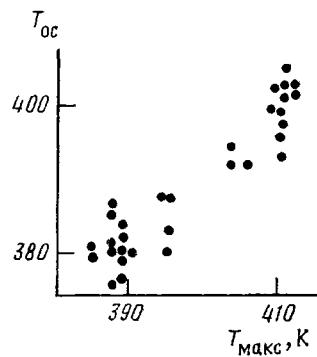


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления R серы при $p \approx 50$ ГПа

Рис. 2. Связь температуры T_{0c} начала резкого уменьшения сопротивления серы с максимальной температурой камеры высокого давления в цикле нагревание – охлаждение $T_{\text{макс}}$

по температуре минимум. В этой же области температур мы наблюдали спад сопротивления (рис. 1). Отметим, что авторы работы [5] исследовали электрические свойства диэлектрической фазы низкого давления, в то время как в данной работе изучены электрические свойства полупроводниковой фазы высокого давления. Таким образом, имеются основания предположить, что причиной наблюдаемого спада сопротивления при 380–410 К и $p \approx 50$ ГПа может быть изменение электронной структуры серы при полимеризации. Это предположение позволяет объяснить и влияние предыстории образца на температуру начала быстрого спада сопротивления.

Известно, что переход серы в полимерную фазу происходит в течение длительного времени. Поэтому в исследуемом образце присутствуют кольца S₈, а также другие молекулярные структуры [6]. Кроме того, существует несколько модификаций полимерной серы, каждая из которых характеризуется своей $p-T$ диаграммой. Учитывая это, а также неоднородность давлений в используемой камере, можно ожидать, что при нагревании образца до различных температур образуются разные формы полимерной серы, причем их объем в образце меняется от эксперимента к эксперименту. Поэтому полимеризация наблюдается не при одной и той же температуре, а в интервале температур, соответствующих полимеризации различных форм полимерной серы.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать предположение о том, что при $p \approx 50$ ГПа температура начала полимеризации серы лежит в интервале 380–410 К.

ЛИТЕРАТУРА

- Степанов Г. Н., Яковлев Е. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. № 11. С. 657.
- Peanasky M. J., Jurgensen C. W., Drickamer H. G. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6407.
- Elisenberg A. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 7. P. 1852.
- Vessoli G. C., Dachille F., Roy R. // Inorgan. Chem. 1969. V. 8. № 12. P. 2658.
- Fener F., Lutz H. D. // Z. Anorgan. Chem. 1964. V. 333. № 4–6. P. 216.
- Meyer B. // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 3. P. 367.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
11.IX.1987