

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ СЕРЫ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Г. Н. Степанов, Е. Н. Яковлев

Обнаружено, что в металлической модификации серы, полученной при высоком давлении и комнатной температуре, сверхпроводящий переход происходит в диапазоне $14 + 19\text{К}$. Понижение давления вплоть до давления перехода металл — диэлектрик и последующее повышение давления за переход диэлектрик — металл, приводит к новому сверхпроводящему состоянию с T_c в диапазоне $26 + 31\text{К}$.

Сверхпроводимость металлической модификации серы при высоком давлении $P \approx 50$ ГПа обнаружена в работах [1 — 3]. Сера интересна в связи с проблемой высокотемпературной сверхпроводимости. Два наводящих соображения позволяют предположить существование аномальных сверхпроводящих свойств серы. Во-первых, полиморфные превращения в сере, в частности, переход серы в металлическое состояние, происходят плавно и в течение длительного времени [4 — 7]. В таком случае в образце одновременно сосуществуют металлическая и диэлектрическая фазы, и, следовательно, есть развитая граница металл — диэлектрик, которая благоприятна для высокотемпературной сверхпроводимости [8]; во-вторых, молекулы серы могут иметь вид полимерных цепей [9], что представляет интерес в связи с проблемой высокотемпературной сверхпроводимости [10].

В данной статье приводятся результаты исследований, проведенных с помощью наковален из алмазов типа "карбонадо" [11, 12]. Экспериментальное устройство, используемое в настоящей работе, дает возможность: изменять усилие, прикладываемое к наковальням, от 0 до 1000 кгс; изменять температуру в интервале $2,5 - 350\text{К}$, проводить исследования во внешних магнитных полях, достигающих 5 Тл. При выбранной конструкции наковален эти усилия обеспечивают создание давления в образце до 100 ГПа. Образец представляет собой слой орторомбической серы (99,9%) начальной толщиной $\sim 0,1$ мм нанесенный на плоскую наковальню из "карбонадо". Сочетание высоких давлений и внешних магнитных полей [13] применялось в данной работе лишь для однозначного определения факта сверхпроводящего перехода. Особенно важным для настоящих исследований является корректное измерение температуры образца. В проведенных экспериментах определение температуры образца в интервале $4,2 + 32\text{К}$ производилось с точностью $\pm 0,3\text{К}$.

Полученные результаты существенным образом зависят не только от параметров P и T , при которых находится образец, но и от пути на $P-T(F-T)$ диаграмме, который приводит к этим параметрам (F — величина усилия, приложенного к наковальням).

1. На рис. 1, а представлен путь, который соответствует переходу образца в металлическое состояние при комнатной температуре $1 \rightarrow 2$ с последующим охлаждением до гелиевой температуры $2 \rightarrow 3$.

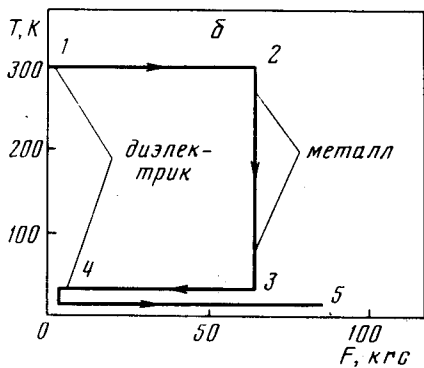
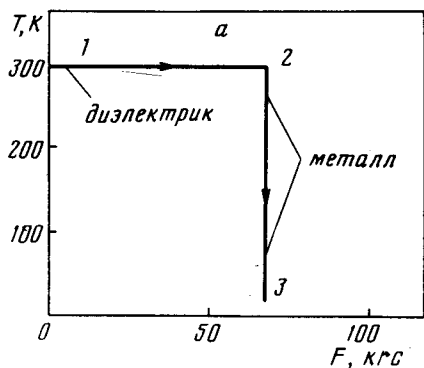


Рис. 1

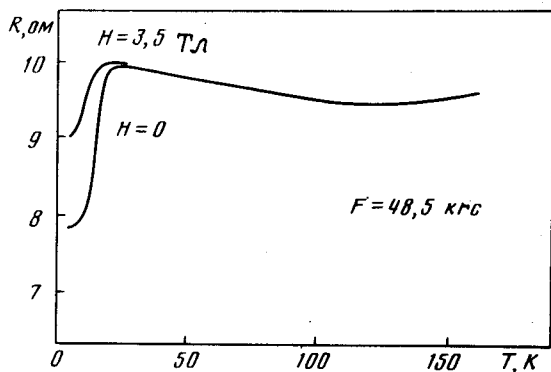


Рис. 2

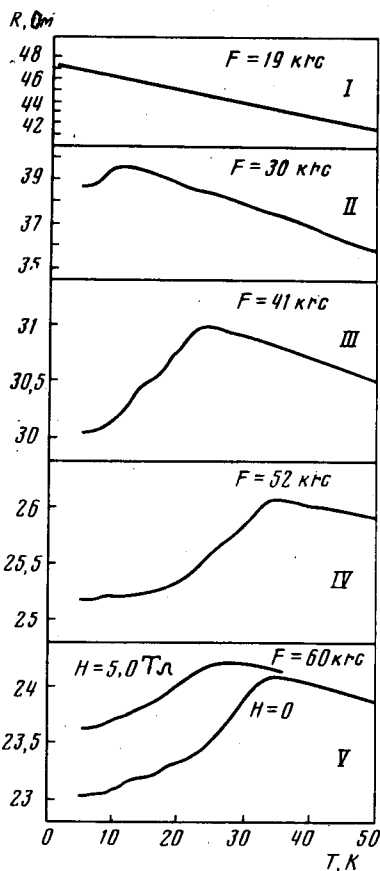


Рис. 3

На рис. 2 приводится запись электросопротивления образца и последовательно соединенных с ним сопротивлений наковален при понижении температуры (переход из точки 2 в 3 на $F - T$ диаграмме рис. 1, б). Аномальное уменьшение сопротивления в области температур $5 + 20\text{K}$ отождествляется нами со сверхпроводящим переходом в сере. Подтверждением этого предположения является смещение перехода в область низких температур как при проложении магнитного поля (рис. 2), так и при увеличении тока протекающего через образец.

Определение T_c производилось на уровне $0,9 \Delta R$, где ΔR — изменение сопротивления, при сверхпроводящем переходе. Критическая тем-

пература перехода приведенного на рис. 2 составляет 19 К. В других экспериментах наблюдались значения T_c , в интервале 14 + 19 К. Характерно, что значение T_c практически не меняется при изменении усилия, приложенного к наковальням. (Лишь при усилиях, близких к значениям, соответствующих переходу в диэлектрическое состояние, наблюдается уменьшение T_c до 5 К, что соответствует результатам экспериментов [1 - 3].)

II. На рис. 1, б представлен путь на $F - T$ диаграмме, который соответствует переходу в металлическое состояние при комнатной температуре 1 → 2, охлаждению до гелиевых температур 2 → 3, переводу образца в диэлектрическое состояние путем снижения давления при гелиевых температурах 3 → 4, последующему повышению давления при гелиевых температурах 4 → 5. Результаты измерений сопротивления образца $R(T, F = \text{const})$ при усилиях $F_I, F_{II} \dots F_V$ на отрезке пути 4 → 5 (рис. 1, б) представлены на рис. 3. При низких усилиях $F_I = 19$ кгс наблюдается полупроводниковая модификация. При $F_{II} = 30$ кгс появляется характерная для сверхпроводящего перехода аномалия на кривой $R(T)$, которая при $F_{III} = 41$ кгс смещается в область более высоких температур. При $F_{III} = 52$ кгс смещение аномалии при возрастании усилия в область высоких температур практически прекращается (см. рис. 3). Как в магнитном поле (рис. 3), так и при увеличении тока протекающего через образец аномалия смещается в область низких температур, что свидетельствует о том, что она обусловлена сверхпроводящим переходом. Максимальная температура сверхпроводящего перехода (рис. 3) $T_c = 31$ К.

В других экспериментах, в которых были заменены образец и наковальни, максимальные значения T_c находились в интервале 26 + 31 К.

Изменение параметров F и T , проводимое по схемам рис. 1, а, б осуществлялось многократно для каждого из трех образцов серы и трех пар наковален из "карбонадо" (всего около 500 раз).

Из проведенных измерений можно заключить, что 1) максимальные значения T_c наблюдаемые при изменении параметров F, T по схеме рис. 1, а находятся в интервале 14 + 19 К. 2) Максимальные значения T_c наблюдаемые при изменении параметров F и T по схеме рис. 1, б находятся в интервале 26 + 31 К.

Заметим, что при выдержке металлической модификации серы с $T_c \sim 26 + 31$ К при постоянном давлении и комнатной температуре в течение не менее трех суток величина T_c уменьшается до 14 - 19 К.

Большая разница между интервалами, к которым принадлежат максимальные критические температуры T_c серы (около 10 К), подвергнутой давлению в соответствии со схемами рис. 1, а, рис. 1, б, дает возможность предположить, что существуют два состояния серы. Возможно это различные полиморфные модификации металлической серы. Не исключено, также, что имеется одна металлическая модификация, но разным способом расположенная в диэлектрической матрице, о чем уже упоминалось в начале статьи.

Следует отметить, что аномалия $R(T)$ при исследовании серы при низких температурах рис. 2 и рис. 3 не зависит от скорости изменения температуры в интервале $dT/dt = (10 \text{ К/сек} + 10^{-2} \text{ К/сек})$, это свиде-

тельствует о том, что аномалия $R(T)$ не связана с полиморфными превращениями (переходами первого рода), которые протекают в сере медленно [4 - 7].

Зависимость аномалии $R(T)$ от магнитного поля, позволяет сделать предположение о том, что аномалия связана с магнитными превращениями в сере. Но для этого необходимо в свою очередь принять гипотезу о том, что металлическая сера является магнетиком.

С другой стороны, все характерные черты аномалии $R(T)$ серы объясняются сверхпроводимостью: 1) резкое увеличение сопротивления при повышении температуры; 2) уменьшение T_c с ростом внешнего магнитного поля; 3) уменьшение T_c с ростом тока, протекающего через образец.

Уменьшение сопротивления при $T > T_c$ обусловлено тем, что металлическая сера шунтируется находящейся между наковальнями в области высокого давления полупроводниковой серой.

Отметим, что подобный характер аномалии $R(T)$ и их поведение во внешнем магнитном поле и в зависимости от тока наблюдается в камере закругленный конус-плоскость, используемой в настоящих экспериментах с серой и при исследовании германия и кремния [14]. Наличие сверхпроводимости в германии и кремнии под давлением ранее установлено в [15].

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Н.Е.Алексеевскому за детальное ознакомление с процедурой эксперимента, экспериментальными результатами и указание на возможность альтернатив при их интерпретации.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИФВД АН СССР — Б.В.Виноградову, В.А.Сухопарову, Ю.А.Тимофееву за плодотворные дискуссии и М.С.Фитасову, В.А.Гузову, В.А.Родионову за помощь в подготовке и проведении эксперимента.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 августа 1980г.
После переработки
30 октября 1980г.

Литература

- [1] Е.Н.Яковлев, Г.Н.Степанов, Ю.А.Тимофеев, Б.В.Виноградов. Письма в ЖЭТФ, 28, 369, 1978.
- [2] В.В.Евдокимова, И.Г.Куземская. Письма в ЖЭТФ, 28, 390, 1978.
- [3] F.P.Bundy, K.J.Dunn. Proc. VII AIRAPT Conf. Le Creosot, France, (to be publ.).
- [4] Л.Ф.Верещагин, Е.Н.Яковлев, Б.В.Виноградов, В.П.Сакун. Письма в ЖЭТФ, 20, 540, 1974.
- [5] L.C.Chabildas, Ruoff. J. Chem. Phys., 66, 983, 1977.
- [6] K.J.Dunn, F.P.Bundy. J. Chem. Phys., 67, 5048, 1977.
- [7] G.C.Vezzoli, F.Dachille, R.Roy. Science, 153, 947, 1969; Inorg. Chem, 8, 2658, 1969; Е.Ю.Тонков. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М., изд. Наука, 1979.

- [8] В.Л.Гинзбург. ЖЭТФ, 47, 2318, 1964; Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Сб. под ред. В. Л.Гинзбурга, Д.А.Киржница. М., изд. Наука, 1977.
- [9] Л.Полинг. Общая химия. М., изд. Мир, 1964.
- [10] W.A.Little. Phys. Rev., A, 134, 1416, 1964.
- [11] Л.Ф.Верещагин, Е.Н.Яковлев, Г.Н.Степанов, К.Х.Бибаев, Б.В.Виноградов. Письма в ЖЭТФ, 16, 240, 1972.
- [12] L.F.Vereschagin, E.N.Yakovlev, B.V.Vinogradov, G.N.Stepanov, K.Kh. Bibaev, G.I.Alaeva, V.P.Sakun. High Temp.-High Press., 6, 499, 1974.
- [13] Н.Е.Алексеевский, Ю.П.Гайдуков. ЖЭТФ, 29, 898, 1955.
- [14] Г.Н.Степанов, Т.В.Валянский, Е.Н.Яковлев. Физика твердого тела, 22, 500, 1980.
- [15] J.Wittig., Zs. Phys., 195, 215, 1966.
-