

УДК 537.9

## ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА (ДО 9000 К) И ЖИДКОГО ГАДОЛИНИЯ (ДО 6000 К) ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. С. В. Онуфриев<sup>1, \*</sup>, А. И. Савватимский<sup>1, 2, \*\*</sup><sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур, ОИВТ РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева (ФИАН), Москва, Россия

\*E-mail: s-onufriev@yandex.ru

\*\*E-mail: savvatimskiy.alexander@gmail.com

Поступила в редакцию 06.06.2023 г.

После доработки 16.09.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Выполнены эксперименты по быстрому нагреву импульсом электрического тока пластинок анизотропного графита и фольги гадолиния, зажатых одинаковым образом: между двух толстостенных пластин стекла ТФ-5 (тяжелый флинт). При этом в обоих случаях стеклянные ячейки предварительно сжимались струбциной для создания некоторого исходного давления. Во время прохождения импульса тока (5 мкс) оценивалось давление в образцах; оно увеличивалось за счет теплового расширения при ограничении стеклянными пластинами. Электросопротивление жидкого углерода при малых давлениях (до 1 кбар) растет с ростом температуры, как и у большинства проводников. При ограничении расширения (растущее давление) электросопротивление жидкого углерода становится константой, не зависящей от роста температуры и давления (вплоть до 9000 К). В отличие от углерода электросопротивление жидкого гадолиния при повышенном давлении (порядка 1 кбар) практически не менялось (~260 мкОм см) и оставалось примерно постоянным, как и при меньших давлениях (~0.3 кбар), при высоких температурах, вплоть до 6000 К.

DOI: 10.31857/S0040364423050125

### ВВЕДЕНИЕ

Углерод и гадолиний являются материалами, используемыми для ядерной энергетики. Углерод применяется в качестве замедлителя нейтронов, а гадолиний — в качестве их поглотителя. Исследованию свойств этих веществ в твердой фазе посвящено большое число работ, и твердая фаза довольно подробно изучена. Свойства жидкой фазы этих веществ изучены недостаточно.

**Краткий обзор опубликованных материалов по жидкому углероду.** Первым исследователем жидкого углерода был Ф. Банди, который наблюдал плавление графита и его жидкую фазу при высоком давлении (до 100 кбар) [1, 2], регистрируя только электросопротивление при миллисекундном нагреве. Главные выводы этих работ: а) при плавлении графита электросопротивление жидкого углерода снижается; б) плавление графита происходит при более высоком вводе энергии, чем требуется для перехода графит–алмаз.

По сообщениям [1, 2], более точная зависимость электросопротивления жидкого углерода от давления (вплоть до 100 кбар) получена в миллисекундных экспериментах [3, 4].

Оба экспериментатора не измеряли температуру, а измеряли только введенную удельную

энергию. Самым значимым результатом из [3, 4] являются данные [3] о падении электросопротивления (отнесенного к исходным размерам) жидкого углерода с ростом ввода энергии до давлений ~40–50 кбар с дальнейшим ростом электросопротивления при более высоких давлениях (до 100 кбар). Этот экспериментальный факт можно трактовать как структурный переход в жидком углероде при давлениях выше ~40–50 кбар.

Еще до экспериментов [3, 4] были получены экспериментальные данные под руководством С.В. Лебедева [5] о зависимости электросопротивления жидкого углерода от введенной удельной энергии при быстром микросекундном нагреве. Получена теплота плавления углерода 10 кДж/г. Существенно, что в этих экспериментах измерялось также тепловое расширение жидкого углерода, поскольку графит нагревался в капиллярных трубках с различными внутренними диаметрами, с регистрацией момента упора расширяющегося жидкого углерода в стенку капиллярной трубки. Согласно [5], при малом внешнем давлении (до ~1 кбар) суммарное расширение графита в твердой фазе и при плавлении составляет около 70% от исходного объема.

Такое значительное расширение графита при плавлении в условиях невысоких давлений (до

1 кбар) впоследствии было подтверждено в экспериментах [6] (импульсный лазерный нагрев). В этой работе получены данные о тепловом расширении графита вплоть до 6 кбар внешнего давления.

При микросекундном нагреве углерода в [7] было начато измерение температуры скоростным пирометром собственного изготовления и получена удельная теплоемкость  $C_p \approx 4$  Дж/(г К) для жидкого состояния, вплоть до 11000 К (введенная удельная энергия порядка 50 кДж/г; внешнее давление порядка 1 кбар). Плоские образцы анизотропного пиролитического графита размещались в затвердевшем канадском бальзаме, прикрытом сверху стеклянной пластиной, через которую измерялась температура оптическим пирометром. В дальнейших подобных исследованиях (в условиях жесткого ограничения объема нагреваемого жидкого углерода в толстостенных пластинах стекла ТФ-5) получена теплоемкость  $C_V \sim 2$  Дж/(г К) [8] для жидкого углерода в диапазоне 5000–7000 К при высоком давлении. При этом электросопротивление жидкого углерода держится постоянным (около 700 мкОм см) от начала плавления вплоть до 9000 К.

В [9] обоснованно утверждается: “Впервые установлено, что удельное электросопротивление жидкого углерода слабо растет с ростом температуры вблизи температуры плавления, т.е. имеет металлический характер”. Все известные авторам публикации на эту тему подтверждают результат [9]. В этой связи заявление в [10] о переходе металл–неметалл при плавлении графита не является достоверным. Подробности изложены в [11].

Кроме появления отдельных статей по исследованию жидкого углерода, в последние годы опубликованы две книги на эту тему. В [12] рассмотрена история исследования углерода, начиная с 1911 г. В [13] представлен наиболее полный обзор исследования графита при высоких температурах. Включены экспериментальные и расчетные данные для изотропных и анизотропных графитов: тройная точка углерода; электросопротивление, энтальпия, теплоемкость; методы нагрева (импульсный токовый и импульсный лазерный); нагрев в разных средах и на различных установках; оптическая пирометрия; эволюция фазовой диаграммы углерода. Рассмотрены также последние эксперименты при ударном нагружении алмазной пластинки с переходом в жидкий углерод. Представлены эксперименты по исследованию графена при повышенных температурах.

**Краткий обзор ранее опубликованных материалов по жидкому гадолинию.** В работе [14] представлено экспериментальное исследование плотности и теплового расширения гадолиния в интервале температур 293–1850 К методом просвечивания образца узким пучком монохроматического гамма-излучения. Измерена плотность гадолиния в

твердом и жидком состояниях (вплоть до 1850 К). На основании полученных данных рассчитаны коэффициенты теплового расширения расплава, ГПУ- и ОЦК-фаз поликристаллического образца, а также скачки плотности при плавлении и полиморфном превращении. В [15] приводятся результаты исследования удельного электросопротивления гадолиния в жидком и твердом состояниях при температурах 1000–1800 К. В жидком состоянии вблизи температуры плавления удельное электросопротивление гадолиния равно  $196 \times 10^{-8}$  Ом м. При дальнейшем нагреве (вплоть до 1800 К) электросопротивление жидкого гадолиния медленно растет по линейному закону.

К сожалению, экспериментальные исследования гадолиния в стационарных условиях ограничены по температуре и не выходят за пределы 1850 К. Поэтому в [16] публикуются только расчетные исследования для жидкого гадолиния. Представлены электронные характеристики жидкого гадолиния и его поликристаллической пленки, рассчитанные с использованием двухполосной модели проводимости. Эти расчеты показывают некоторое уменьшение общей предельной проводимости металла при его плавлении, а также показан вклад электронов *s*- и *d*-типа в общую световую проводимость в твердой и жидкой фазах.

Только применение быстрого нагрева импульсным током позволило получить первый результат для жидкого гадолиния при высоких температурах [17]. В этой работе исследовалось электрическое сопротивление жидкого гадолиния для температур 2000–4250 К при быстром нагреве в условиях давлений, близких к атмосферному.

В [1–13, 18] исследовались свойства жидкого углерода. Однако в этих импульсных экспериментах недостаточно изучено влияние давления на свойства жидкого углерода. Также не изучено влияние давления на свойства жидкого гадолиния. В настоящей работе представлены сравнительные результаты исследования относительного удельного электросопротивления (отнесенного к исходным размерам) жидкого углерода и жидкого гадолиния при повышенных давлениях.

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОВЫШЕННОГО ДАВЛЕНИЯ В ОБРАЗЦАХ ГРАФИТА И ГАДОЛИНИЯ

Метод исследования веществ с помощью нагрева импульсом тока микросекундной длительности описан в [19, 20]. Импульс тока в десятки килоампер длительностью 5–10 мкс пропускается через образец, вызывая его нагрев. Для нагрева вещества до плавления и испарения используются образцы в виде тонких проволочек, пластин (фольги) или в виде покрытий на диэлектрике. При помещении цилиндрического образца в капиллярную трубку появляется возможность про-

водить исследования при повышенных давлениях, возникающих при расширении образца в замкнутом объеме [21]. Получение с помощью этого метода повышенных давлений в плоских образцах, зажатых в плоских стеклянных ячейках, рассмотрено в [9, 22].

Там же приводится оценочная формула для расчета динамического давления в образце, возникающем за счет скорости расширения образца:

$$P_d \sim zU, \tag{1}$$

где  $z$  – волновое сопротивление среды, в которой расширяется образец,  $z = \gamma c$ ;  $\gamma$ ,  $c$  – плотность и скорость звука в среде;  $U$  – скорость перемещения границы образца при его расширении. Эта формула получена для модели расширения образца, в которой образец считается поршнем, движущимся в среде (в стекле). По оценкам [9], при расширении фольги тантала со скоростью  $\sim 50$  м/с в сапфире ( $z \approx 4.37 \times 10^7$  кг/(м<sup>2</sup> с),  $\gamma = 3.97 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $c = 11 \times 10^3$  м/с [23]) в образце возникает давление  $P_d \approx 22$  кбар, т.е. можно получить сравнительно высокие давления. Динамическое давление при скоростях нагрева  $10^8$ – $10^9$  К/с однородно по толщине образца. Строго говоря, давление должно зависеть и от свойств самого сжатого вещества, но это пока не учитывается.

На образец также действует пинчевое давление, которое можно оценить по формуле [24]

$$P_e(z) = \frac{1}{4} \mu \mu_0 j^2 (a^2 - x^2), \tag{2}$$

где  $j$  – плотность тока;  $\mu$  – магнитная проницаемость (для жидких углерода и Gd  $\mu \approx 1$ );  $\mu_0$  – магнитная постоянная;  $a$  – половина толщины образца;  $x$  – расстояние от оси образца в направлении, перпендикулярном его поверхности.

Как видно из (2), распределение этого давления по толщине образца неравномерное: максимум на оси образца и ноль на его поверхности (цилиндрический случай описан в [25]). Для ис-

следуемых толщин образцов и плотностей токов (см. ниже) эти давления в максимуме составляют  $\sim 50$  бар, т.е. пренебрежимо малы по сравнению с динамическим давлением, возникающим при ограничении расширения.

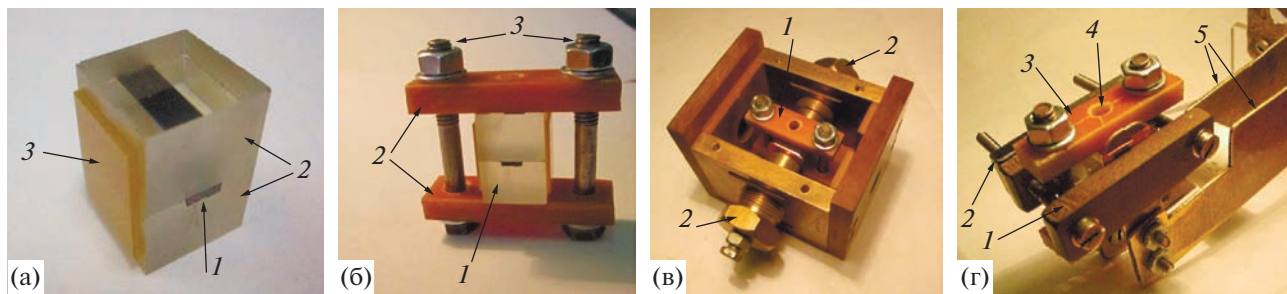
Температура образцов измеряется по излучению, выходящему через прозрачные диэлектрические стенки ячейки. Удобными материалами для ячеек являются SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – кристаллы или стекла на их основе. При этом необходимо учесть то, что слой материала ячейки, контактирующий с образцом, при высокой температуре плавится. В случае сапфира это приведет к занижению измеряемой температуры, так как при плавлении поглощение сапфира резко растет. Поглощение SiO<sub>2</sub> при плавлении не изменяется. Таким образом, использование материалов на основе диоксида кремния предпочтительнее.

В настоящей работе для получения повышенных давлений использованы блоки из оптического стекла ТФ-5 (тяжелый флинт) с характеристиками:  $z = 1.73 \times 10^7$  кг/(м<sup>2</sup> с),  $\gamma = 4.60 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $c = 3.76 \times 10^3$  м/с [23]. Размеры стекол  $11 \times 15 \times 15$  мм<sup>3</sup> выбирались, исходя из условий сохранения ячейки при временах нагрева 1–5 мкс.

Образцы графита и гадолиния клеивались между блоками стекла ТФ-5. Образующийся промежуток между стеклами заполнялся клеем отверждения под действием ультрафиолетового излучения типа Böhle. Такие же ячейки использовались ранее в [8, 11] для исследования графита.

Поглощение излучения в слое клея практически отсутствовало, что было проверено в дополнительных экспериментах по измерению температуры плавления образцов тантала, покрытых слоем клея, либо с чистой поверхностью.

Новые эксперименты с образцами графита и гадолиния в одинаковых стеклянных блоках (рис. 1а) выполнены с предварительным сжатием ячейки с помощью струбины (рис. 1б). С ее помощью в образце создавалось исходное давление  $\sim 50$  бар



**Рис. 1.** Ячейка (а) из двух стеклянных блоков с графитовой (либо Gd) пластинкой: 1 – графит (либо Gd); 2 – два блока стекла ТФ-5 (тяжелый флинт); 3 – стеклотекстолит; (б) струбина, обеспечивающая создание исходного давления (как для графита, так и для Gd): 1 – нижний стеклянный блок; 2 – стеклотекстолит; 3 – стальные болты; (в) сборка с образцом графита (со снятой верхней крышкой): 1 – струбина, в центре – отверстие для вывода излучения; 2 – винты через индиевые прокладки поджимают торцы образца и служат для подвода тока; (г) сборка с образцом гадолиния в токоподводах: 1 – изолирующая пластина, 2 – металлическая пластина, 3 – стеклотекстолит, 4 – отверстие для вывода излучения, 5 – подводящие электроды.

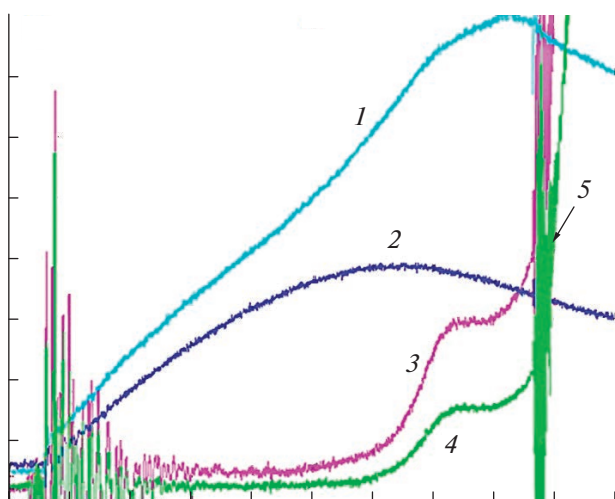
(оценка). В отличие от углерода (рис. 1в) ячейки с образцами гадолиния зажимались в двух трубчатых (рис. 1г).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Погрешность измерения относительного удельного электросопротивления, отнесенного к начальным размерам,  $\rho$  составляла 5%, погрешность измерения температуры  $\approx 2\%$  без учета погрешности излучательной способности графита и гадолиния.

**Графит.** Исследован высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ, НОРГ) (плотность – 2.26 г/см<sup>3</sup>) толщиной 37 мкм. Осциллограммы записи одного из экспериментов, в котором образец имел размеры  $0.037 \times 4.94 \times 15.2$  мм, представлены на рис. 2.

Температура измерялась как для графита, так и для гадолиния по световому излучению на длине волны  $\lambda_1 = 856$  нм. Использовался новый оптический пирометр с пятном визирования меньше 1 мм, который калибровался по температурной лампе при 2515 К. Для более высоких температур использовалась формула Планка с учетом известной нормальной спектральной излучательной способности  $\epsilon_{\lambda,n}$ . Для графита экспериментальное значение  $\epsilon_{\lambda,n} = 0.6$  в точке плавления для  $\lambda_2 = 650$  нм (предполагались постоянство  $\epsilon_{\lambda,n}$  во всем интервале температур и равенство при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ). Для расширения интервала регистрируемой температуры (в случае исследования графита) использовался нейтральный поглощающий фильтр НС-7.



**Рис. 2.** Осциллограммы одного из экспериментов с графитом: 1 – напряжение на образце (максимум – 15 кВ), 2 – ток через образец (максимум – 16 кА), 3 – излучение поверхности пластинки графита (высокая чувствительность, 100 мВ), 4 – то же (малая чувствительность, 200 мВ), 5 – засветка после плавления графита (возможно, связанная с образованием трещины в стекле); временная развертка по всему экрану – 4 мкс.

Согласно экспериментальной оценке [6], увеличение объема углерода к моменту окончания плавления сильно зависит от давления: при низком давлении ( $\sim 0.3$  кбар) рост составляет 1.9, при высоком (5.5 кбар) – 1.1 (рис. 3).

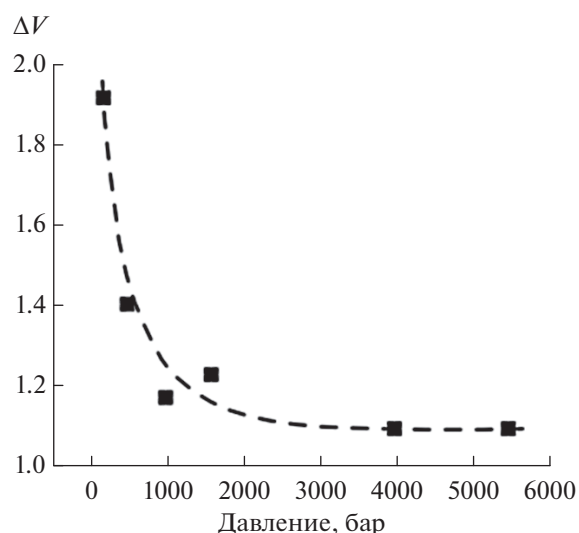
Удельное электросопротивление графита  $\rho(T)$  при плавлении и в жидкой фазе приведено на рис. 4а в относительных единицах, так как не удалось откалибровать установку из-за высокого напряжения на образце  $\sim 15$  кВ. Оценим динамическое давление в этом эксперименте по формулам (1), (2).

Ожидается, что давление углерода будет высоким ( $\Delta V/V \approx 1.1$ ). При увеличении объема за счет роста толщины образца получаем: общий прирост половины толщины образца к моменту окончания плавления составляет  $\Delta a \approx 2.0 \times 10^{-5}$  м; суммарная длительность нагрева до плавления и процесса плавления  $\sim 0.7$  мкс (рис. 2); скорость перемещения границы образца – 29 м/с; динамическое давление, рассчитанное по формуле (1),  $P_d \sim 5$  кбар.

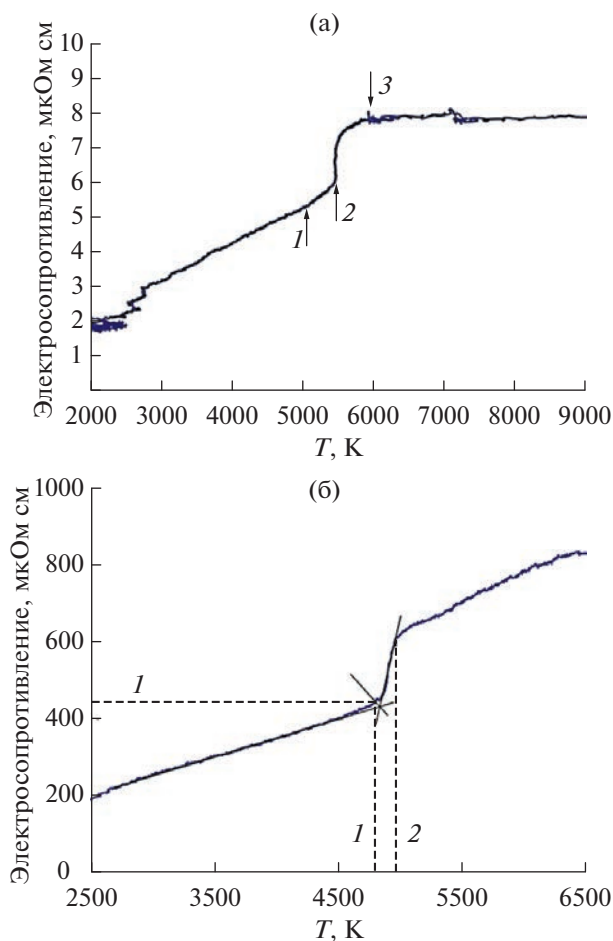
Результаты эксперимента представлены на рис. 4а. Росту температуры на этом рисунке сопутствует рост давления. При этом удельное электрическое сопротивление жидкого углерода (выше  $\sim 6000$  К) остается практически константой до 9000 К.

На рис. 4а стрелка 1 отмечает момент ускоренного роста сопротивления, возможно связанного с увеличением давления еще в твердой фазе графита (ранее этот эффект не регистрировался). В работе [11] уже наблюдалось постоянство сопротивления жидкого углерода после плавления при ограничении расширения, т.е. можно утверждать, что справа от стрелки 3 – жидкость.

Опираясь на рис. 4а, давление, возникающее в момент окончания плавления, можно оценить по-другому. Согласно экспериментальной работе [26],



**Рис. 3.** Зависимость расширения углерода при плавлении от давления газовой среды [6].



**Рис. 4.** Зависимости  $\rho(T)$  графита ВОПГ при высоком давлении (а): 1 – ускорение роста электросопротивления перед плавлением, 2 – начало плавления при 5500 К, 3 – предполагаемое завершение плавления; (б) графита НАРГ при давлении менее 1 кбар: 1 – начало плавления при 4800 К, 2 – окончание плавления при 4950 К.

при давлениях не выше 15 кбар уравнение линии плавления графита – прямая с коэффициентом  $dP/dT \approx 8$  бар/К. При относительно низких давлениях (менее 1 кбар) плавление графита начинается и заканчивается при  $T_{пл} \approx 4800-5000$  К (рис. 4б). В эксперименте (рис. 4а) плавление начинается при 5500 К и заканчивается при 6000 К, т.е., с учетом производной  $dP/dT$ , плавление началось при повышенном давлении  $\sim 4$  кбар и закончилось при еще более высоком давлении  $\sim 8$  кбар, что согласуется с полученной выше оценкой. Далее в жидкой фазе температура образца и, следовательно, давление продолжали расти, но на сопротивлении это не сказывалось.

В другой экспериментальной работе [27] производная на линии плавления графита  $dP/dT \approx 27$  бар/К, что дает давление в ячейке 27 кбар. Таким образом, в момент окончания плавления давление в образце, согласно оценкам, достигает не менее 5–8 кбар, но не более 27 кбар.

На рис. 4б показана зависимость  $\rho(T)$ , полученная в [18] для высокоотожженного пиролитического графита (НАРГ), который отличается от графита НОРГ (ВОПГ) более совершенной структурой и имеет плотность, равную плотности НОРГ ( $2.26 \text{ г/см}^3$ ). После плавления продолжается рост  $\rho$  жидкого углерода с ростом температуры (рис. 4б). Оценим давление в этом эксперименте по формуле (1). Эксперимент выполнен в ячейке из стекла К8 (волновое сопротивление  $z = 1.41 \times 10^7 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$ ) [23]). Составляющие ячейку две стеклянные пластины имели размеры  $3.5 \times 8 \times 15 \text{ мм}^3$ , образец графита –  $0.026 \times 5 \times 15 \text{ мм}^3$ . Считая, что расширение образца было  $\Delta V/V_0 \approx 1.3$  (рис. 3) при времени нагрева 3.2 мкс, получаем скорость расширения образца 5.3 м/с и динамическое давление  $\sim 0.8$  кбар, что согласуется с рис. 3. При таком давлении жидкий углерод с ростом температуры имеет возможность расширяться и его электросопротивление растет.

**Гадолиний.** Ранее [17] исследовались свойства гадолиния в жидкой фазе при относительно низких давлениях. В [17] оценка выполнялась по сдвигу точки кипения, что дало нижнюю границу давления  $> 10$  бар. Оценим по формуле (1) максимальное давление в экспериментах [17].

Фольга гадолиния толщиной 80 мкм зажималась между сравнительно тонкими пластинами из стекла К8 с размерами  $3.5 \times 8 \times 15 \text{ мм}^3$  и нагревалась от  $T_{пл} \approx 1600$  до 5000 К за 3 мкс. Для стекла К8 –  $z = 1.41 \times 10^7 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$  [23], коэффициент объемного расширения жидкого гадолиния  $\approx 6 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$  [14], что дает увеличение половины толщины слоя жидкого гадолиния 0.04 мм при нагреве от 1600 до 4000 К на 0.0058 мм. При времени нагрева 3 мкс скорость смещения границы образца составила 1.9 м/с (здесь пренебрегаем расширением образца в твердой фазе из-за его малости) и  $P_d \sim 0.27$  кбар или полное давление с учетом начального статического  $\sim 0.3$  кбар.

В настоящей работе электросопротивление жидкого гадолиния исследовалось в ячейке такой же конструкции, как и в случае углерода, а температура рассчитывалась при величине нормальной излучательной способности Gd для 856 мкм  $\epsilon_{\lambda,n} = 0.38$  [17]. На рис. 5а показана термограмма нагрева образца гадолиния. Гадолиний в виде фольги толщиной 200 мкм был прокатан в холодном состоянии до толщины 100 мкм. Размеры образцов составили  $0.1 \times 3 \times 15 \text{ мм}^3$ . Волновое сопротивление материала ячейки – стекла ТФ5 –  $z = 1.73 \times 10^7 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$ . Поскольку для оценки давления при импульсном нагреве существенной является скорость нагрева, оценим эту скорость по рис. 5а. Участку максимальной скорости роста температуры соответствует участок максимального роста давления. Выберем интервал времени от 5.0 до 5.3 мкс. При этом температура выросла с 3059 до 3483 К, что вызвало

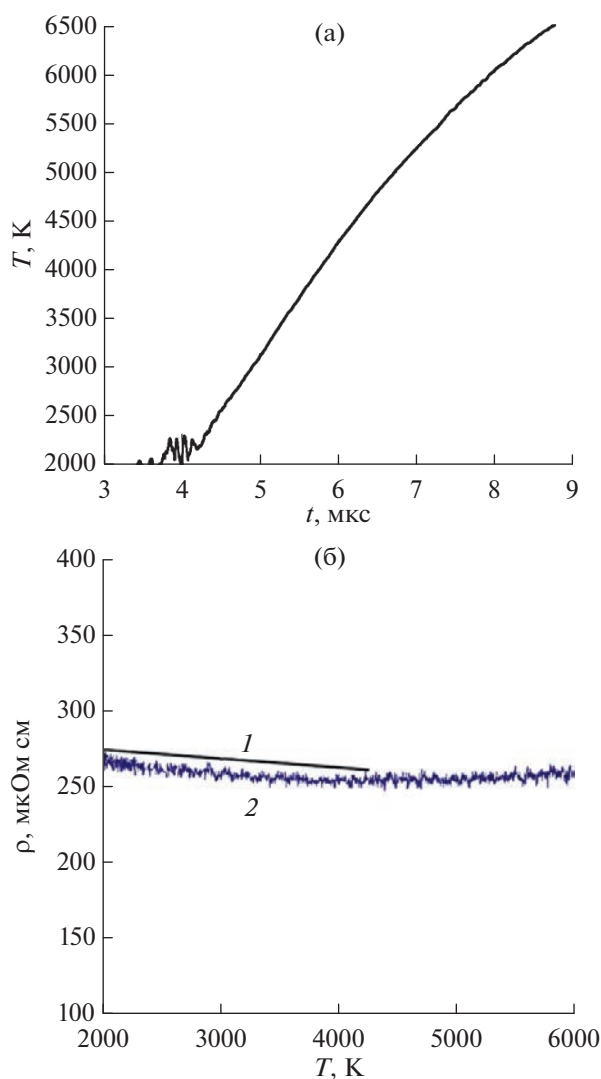


Рис. 5. Термограмма нагрева образца гадолиния при высоком давлении (~1 кбар) (а); (б) зависимость  $\rho(T)$  гадолиния: 1 – данные при малом давлении ~0.3 кбар [17]; 2 – новые данные для гадолиния при более высоком давлении ~1 кбар (оценка).

приращение половины толщины слоя гадолиния на  $1.3 \times 10^{-6}$  м. Скорость перемещения границы образца составила 4.3 м/с и динамическое давление – 0.74 кбар, что дает с учетом начального статического давления полное давление порядка ~1 кбар. Здесь следует отметить, что различие в величинах давлений в экспериментах с углеродом и гадолинием, зажатых в стекле одинаковым способом, зависело от плотности тока в этих материалах. Толщина образцов графита мала (37 мкм), а гадолиния велика (100 мкм), поэтому в первом случае плотность тока – велика, что приводит к быстрому нагреву и расширению. Во втором случае при меньшей плотности тока скорость расширения более низкая, соответственно, давление также ниже.

На рис. 5б представлено удельное электросопротивление  $\rho(T)$ , отнесенное к исходным разме-

рам образцов Gd, для малых давлений (1) и для больших давлений (2).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе представлены результаты исследования относительного удельного электросопротивления  $\rho$  [20] жидкой фазы углерода и гадолиния. Измеренное электросопротивление  $R$  отнесено к исходным размерам образца.

Следуя [21], покажем, что относительное электросопротивление для электронной теории не менее важно, нежели истинное  $\rho^*$  (с учетом расширения). Как известно, в простейшем случае изотропного образца прямоугольного сечения удельное электросопротивление  $\rho^*$  и относительное удельное электросопротивление  $\rho$  связаны соотношением

$$\rho = \rho^* \frac{1}{[1 + \alpha_m (T - T_0)]} = \rho^* \frac{L_{T_0}}{L_T},$$

где  $\alpha_m = (L_T - L_{T_0})/[L_{T_0}(T - T_0)]$  – средний температурный коэффициент линейного расширения для интервала температур  $T_0 - T$ ,  $L_T$ ,  $L_{T_0}$  – длины образца при температурах  $T$ ,  $T_0$ .

В жидкой фазе в рассмотренном импульсном методе нагрева полное число атомов сохраняется при всех температурах, поэтому в рамках теории Друде (вопрос рассмотрен в [21])

$$\rho = \frac{N_a^*}{N_a} \rho^* = \frac{m}{Ze^2 N_a \tau} = \frac{mv_F}{Ze^2 N_a l}, \quad (3)$$

где  $N_a$ ,  $N_a^*$  – исходная концентрация атомов и концентрация атомов при температуре  $T$ ;  $Z$  – число электронов проводимости на один атом;  $m$ ,  $e$ ,  $\tau$  – эффективная масса, заряд и время релаксации (время свободного пробега) электрона;  $v_F$ ,  $l$  – скорость электрона на поверхности Ферми и длина свободного пробега. Из (3) следует, что изменению комплекса  $m/(Z\tau)$ , характеризующего электронную структуру металла, соответствует именно изменение относительного сопротивления, а не “истинного” удельного сопротивления.

**Углерод.** В эксперименте [20] выполнено исследование относительного удельного сопротивления графита при сравнительно низких давлениях ~1 кбар (рис. 4б). При таком давлении с ростом температуры жидкий углерод расширяется и его электросопротивление растет. Обратим внимание на то, что постоянство электросопротивления жидкого углерода в широком диапазоне температур (от 6000 до 9000 К на рис. 4а) наблюдается в условиях ограничения объема жидкого углерода. Такое поведение электросопротивления жидкого углерода напоминает поведение жидкой ртути в условиях ограничения объема (нагрев ртути в кварцевой капиллярной трубке или в трубке из окиси бериллия). Сопротивление жидкой ртути остается константой при нагреве в ограниченном

объеме [28, 29] в условиях, когда одновременно растут температура и давление.

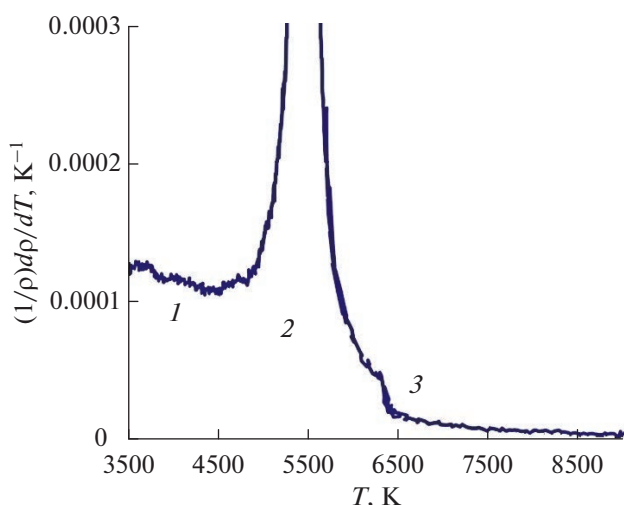
На рис. 6 представлен температурный коэффициент сопротивления (ТКС)  $(1/\rho)(d\rho/dT)$  углерода, полученный в данном эксперименте.

Заметим, что этот коэффициент стремится к нулю (рис. 6) в диапазоне температур от 6500 до 9000 К. Таким образом, свойства жидкого углерода подобны свойствам жидкой ртути [28, 29] в условиях ограничения объема и роста температуры. В обоих случаях демонстрируются металлические свойства этих двух жидкостей: жидкой ртути и жидкого углерода.

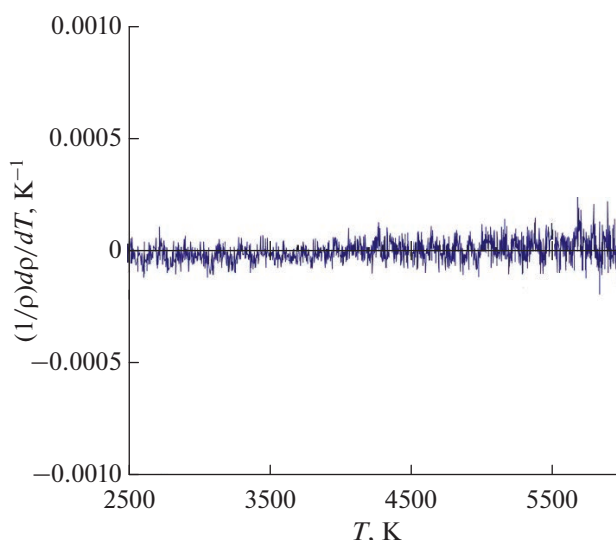
Результат данной работы, в отличие от выводов работы [10], свидетельствует о хорошей проводимости жидкого углерода после плавления. Такое же заключение о металлическом характере электросопротивления жидкого углерода вблизи температуры плавления сделано в [9], что согласуется с измерениями [8, 18] и с результатом настоящей работы.

**Гадолиний.** Всестороннее сжатие гадолиния при комнатной температуре приводит к падению его сопротивления на 19.9% при 30 кбар по данным справочника [23]. Данных о поведении сопротивления жидкого Gd при одновременном росте температуры и давления в литературе авторами не найдено. Можно предположить, что рост температуры для твердой фазы должен приводить к росту сопротивления вследствие увеличения вклада электрон-фононного рассеяния. На подобный вопрос о поведении жидкой фазы под давлением можно ответить с помощью эксперимента.

Известно, что электросопротивление жидких металлов зависит от удельного объема [30–32]. Однако в данном случае не представляется воз-



**Рис. 6.** Зависимость температурного коэффициента электрического сопротивления  $(1/\rho)(d\rho/dT)$  углерода при высоком давлении (5–27 кбар): 1 – твердое состояние, 2 – плавление, 3 – жидкое состояние.



**Рис. 7.** Температурный коэффициент электросопротивления жидкого гадолиния при повышенном давлении.

можным предсказать влияние роста давления на удельное электросопротивление жидкого гадолиния. Рассмотрим результат настоящего эксперимента. Оказалось (рис. 5б), что при повышенном давлении электросопротивление Gd лежит систематически ниже значений при малом давлении и практически мало изменилось по сравнению с ними. Это смещение лежит в пределах погрешности измерений. Во всяком случае значительного падения электросопротивления жидкого гадолиния под влиянием повышенного давления не наблюдается. Регистрируются только слабое падение электросопротивления в диапазоне измерений температуры от 2000 до 5000 К и слабый подъем при более высоких температурах вплоть до 6000 К (рис. 5б). На рис. 7 представлен ТКС жидкого гадолиния при повышенном давлении, который подтверждает сделанные выводы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В окрестности точки плавления графита высокое давление ~10–30 кбар изменяет температурную зависимость электросопротивления  $\rho$  жидкого углерода по сравнению с такой же зависимостью при давлении ~1 кбар: при низком давлении для жидкого углерода  $d\rho/dT \approx \text{const} > 0$ , при высоком  $d\rho/dT \rightarrow 0$ . При растущем высоком давлении и росте температуры от 6000 до 9000 К электросопротивление жидкого углерода является константой (подобно жидкой ртути, нагреваемой также в ограниченном объеме).

При повышенном давлении ~1 кбар температурная зависимость относительного электросопротивления гадолиния систематически смещена к более низким значениям по сравнению с зависимостью при давлении ~0.3 кбар. Смещение ле-

жит в пределах погрешности измерений. Регистрируются слабое падение электросопротивления Gd в интервале температур 2000–5000 К от 270 до 255 мкОм см и дальнейший слабый рост при увеличении температуры до 6000 К.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 19-79-30086-П).

Авторы благодарны Ю.Б. Патрикееву (НИИГРАФИТ) за предоставление гадолиния и А.Г. Капильному за помощь в работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bundy F.P.* Direct Conversion of Graphite to Diamond in Static Pressure Apparatus // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 38. № 3. P. 631.
2. *Bundy F.P.* Melting of Graphite at Very High Pressure // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 38. № 3. P. 618.
3. *Togaya M.* New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances. Ed. by Brazhkin V.V. Kluwer Acad. Publ., 2002. 255 p.
4. *Togaya M.* Electrical Property Changes of Liquid Carbon Under High Pressures // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2010. V. 215. 012081.
5. *Лебедев С.В., Савватимский А.И.* Электросопротивление графита в широкой области конденсированного состояния // *ТВТ.* 1986. Т. 24. № 5. С. 892.
6. *Вервикишко П.С., Шейндлин М.А.* Изучение процессов кристаллизации и конденсации углерода при давлениях выше 200 бар // 5-я Международная конференция “Лазерные, плазменные исследования и технологии”, ЛАПЛАЗ-2019. Сб. научных трудов. Ч. 1. М.: НИЯУ “МИФИ”, 2019. С. 75.
7. *Коробенко В.Н., Савватимский А.И.* Удельное электросопротивление жидкого углерода // *ТВТ.* 1998. Т. 36. № 5. С. 725.
8. *Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V.* Measurement of the Specific Heat  $C_V$  and Resistance of Liquid Carbon Close to Isochoric Condition // *Carbon.* 2018. V. 135. P. 260.
9. *Коробенко В.Н.* Экспериментальное исследование свойств жидких металлов и углерода при высоких температурах. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ОИВТ РАН, 2001.
10. *Kondratyev A.M., Korobenko V.N., Rakhel A.D.* Experimental Study of Liquid Carbon // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2016. V. 28. 265501.
11. *Савватимский А.И., Онуфриев С.В.* Исследование физических свойств углерода при высоких температурах (по материалам экспериментальных работ) // *УФН.* 2020. Т. 190. № 10. С. 1085.
12. *Савватимский А.И.* Плавление графита и свойства жидкого углерода. М.: Физматкнига, 2014. 257 с.
13. *Savvatimskiy A.I.* Carbon at High Temperatures. Springer Series in Material Science. Springer Cham, 2015. V. 134. 246 p.
14. *Станкус С.В., Басин А.С., Ревенко М.А.* Экспериментальное исследование плотности и теплового расширения гадолиния в интервале температур 293–1850 К // *ТВТ.* 1981. Т. 19. № 2. С. 293.
15. *Алуф А.А., Семянников А.А., Яценко С.П.* Электросопротивление гадолиния, диспрозия, гольмия при высоких температурах // *ТВТ.* 1983. Т. 21. № 4. С. 800.
16. *Акашев Л.А., Попов Н.А., Шевченко В.Г.* Оптические свойства гадолиния в конденсированном состоянии // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 1. С. 55.
17. *Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Вальяно Г.Е., Киреева А.Н., Патрикеев Ю.Б.* Электрическое сопротивление жидкого гадолиния (с содержанием углерода 29 ат. %) для температур 2000–4250 К // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 1. С. 148.
18. *Savvatimskiy A., Onufriev S., Kondratyev A.* Capabilities of Pulse Current Heating to Study the Properties of Graphite at Elevated Pressures and at High Temperatures (up to 5000 K) // *Carbon.* 2016. V. 98. P. 534.
19. *Савватимский А.И., Коробенко В.Н.* Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии). М.: Издат. дом МЭИ, 2012. 216 с.
20. *Савватимский А.И., Онуфриев С.В.* Метод и техника исследования высокотемпературных свойств проводящих материалов в интересах ядерной энергетики // *Ядерная физика и инжиниринг.* 2015. Т. 6. № 11–12. С. 622.
21. *Лебедев С.В., Савватимский А.И.* Металлы в процессе быстрого нагревания электрическим током большой плотности // *УФН.* 1984. Т. 144. № 2. С. 215.
22. *Korobenko V.N., Rakhel A.D.* Technique for Measuring Thermophysical Properties of Refractory Metals at Supercritical Temperature // *Int. J. Thermophys.* 1999. V. 20. № 4. P. 1257.
23. *Физические величины.* Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
24. *Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I., Muboyadzhyan S.A.* Investigation of Physical Properties of 0.9ZrN + 0.1ZrO<sub>2</sub> Ceramics at 2000–4500 K by Current Pulse Heating // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. 125554.
25. *Джексон Дж.* Классическая электродинамика. Пер. с англ. Г.В. Воскресенского, Л.С. Соловьёва. М.: Мир, 1965.
26. *Фатеева Н.С., Верещагин Л.Ф., Колотыгин В.С.* Оптический метод определения температуры плавления графита в зависимости от давления от 40 000 атм // *Докл. АН СССР.* 1963. Т. 152. № 2. С. 317.
27. *Gokcen N.A., Chang E.T., Poston T.M., Spencer D.I.* Determination of Graphite–Liquid–Vapor Triple Point by Laser Heating // *High Temperature Sci.* 1976. V. 8. P. 81.
28. *Gubar F., Kikoin I.* The Temperature Dependence of the Resistance of Liquid Metals at Constant Volume // *J. Phys. USSR.* 1945. V. 9. № 1. P. 52. Цит. по: *Кикоин И.К.* Физика и судьба. М.: Наука, 2008. С. 227.
29. *Bradley C.C.* The Resistivity and Thermoelectric Power of Liquid Gallium and Mercury at Constant Volume // *Phil. Mag.* 1963. V. 8. № 93. P. 1535.
30. *Соловьёв А.Н.* О зависимости электрического сопротивления жидких металлов от удельного объема // *ТВТ.* 1963. Т. 1. № 1. С. 45.
31. *Банчила С.Н., Филиппов Л.П.* Изучение электропроводности жидких металлов // *ТВТ.* 1973. Т. 11. № 6. С. 1301.
32. *Филиппов Л.П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988. 252 с.