

условиях (40 кбар и 300° С) будет проведен рентгеновский анализ. Дело в том, что метастабильные формы различных элементов могут быть получены в условиях весьма далеких от области их устойчивости. Вспомним, например, метастабильные фазы углерода⁵⁹ или кремния⁶⁰, обладающие сложными кристаллическими структурами; однако на фазовых $P - T$ -диаграммах этих элементов районы их стабильности пока еще не найдены.

То же самое относится и к гадолинию; для него метастабильная форма была получена при 40 кбар и 400° С. Рентгеновский анализ показал, что новая фаза обладает структурой типа самария, имеются также следы фазы, обладающей структурой типа лантана $A3'$ ⁵⁷.

У гадолиния Бриджмен отмечал и скачки объема, и аномалии хода кривой электросопротивления при давлении 20—25 кбар⁶¹. Однако вовсе не очевидно, что этому переходу соответствует найденная метастабильная фаза. Авторы работы⁵⁷ предлагают следующую схему смены кристаллических структур при полиморфных переходах под давлением у редкоземельных металлов: гексагональная плотноупакованная (тип $A3$) → тип самария → тип лантана ($A3'$) → куб гранецентрированный (тип $A1$). Чтобы доказать действенность этой схемы или ее несостоятельность, необходим рентгеноструктурный анализ, проведенный в условиях высоких давлений.

Редкоземельные европий и иттербий более похожи на щелочноземельные металлы; это справедливо в отношении их химической активности (они двухвалентны) и таких физических свойств, как кристаллическая структура, летучесть, тугоплавкость, тепловое расширение и сжимаемость.

Подобие свойств европия и иттербия свойствам щелочноземельных металлов объясняется стабильностью наполовину заполненного и полностью заполненного $4f$ -состояния этих элементов. Их фазовые $P - T$ -диаграммы, которые мы приводим на рис. 13

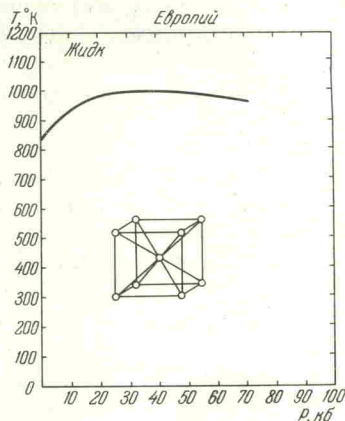


Рис. 13. $P - T$ -диаграмма Eu (по данным метода ДТА⁶⁵).

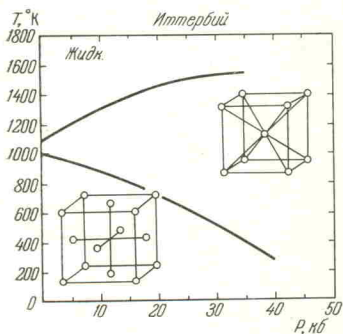


Рис. 14. Фазовая $P - T$ -диаграмма Yb (по данным метода ДТА⁶³).

и 14, весьма похожи на диаграммы щелочноземельных металлов.

Европий имеет кривую плавления с ярко выраженным максимумом подобно тому, что мы видим для бария. Как и щелочноземельный барий, европий кристаллизуется в структуре кубической объемноцентрированной (тип $A2$). Считается, что скачок электросопротивления, который наблюдается в европии при 150—160 кбар⁶², следует отнести за счет полиморфного перехода с изменением решетки кубической объемноцентрированной в гексагональную плотноупакованную типа $A3$, т. е. за счет точно такого же структурного изменения, какое имеет место в барии при 59 кбар⁶³.

Если сходство между этими двумя металлами столь велико, то в европии при давлении порядка 30 кбар кажется возможным переход

вида $A2 \rightarrow A2$ аналогично тому, что может происходить в барии при 17 кбар.

Редкоземельный иттербий по своим свойствам ближе всего к щелочноземельному стронцию, и, как это видно из рис. 6 и 14, фазовая $P - T$ -диаграмма этого элемента весьма похожа на диаграмму стронция⁶³. При обычных условиях и стронций, и иттербий кристаллизуются в решетке кубической гранецентрированной (тип A1), которая с увеличением температуры перестраивается в решетку кубическую объемноцентрированную. Как видно из $P - T$ -диаграмм, граница между α - и β -фазами этих элементов имеет отрицательный наклон, высокотемпературная фаза оказывается стабильной и при высоких давлениях. Рентгеноструктурный анализ, проведенный в условиях высоких давлений, с очевидностью подтвердил полное тождество этих двух модификаций⁶⁴.

6. МЕТАЛЛЫ III-B ГРУППЫ

Несмотря на то, что для металлов III-B группы построены достаточно полные $P - T$ -диаграммы до давлений 70 кбар, эта группа кажется наиболее трудной для каких-либо обобщений. Как будет видно ниже,

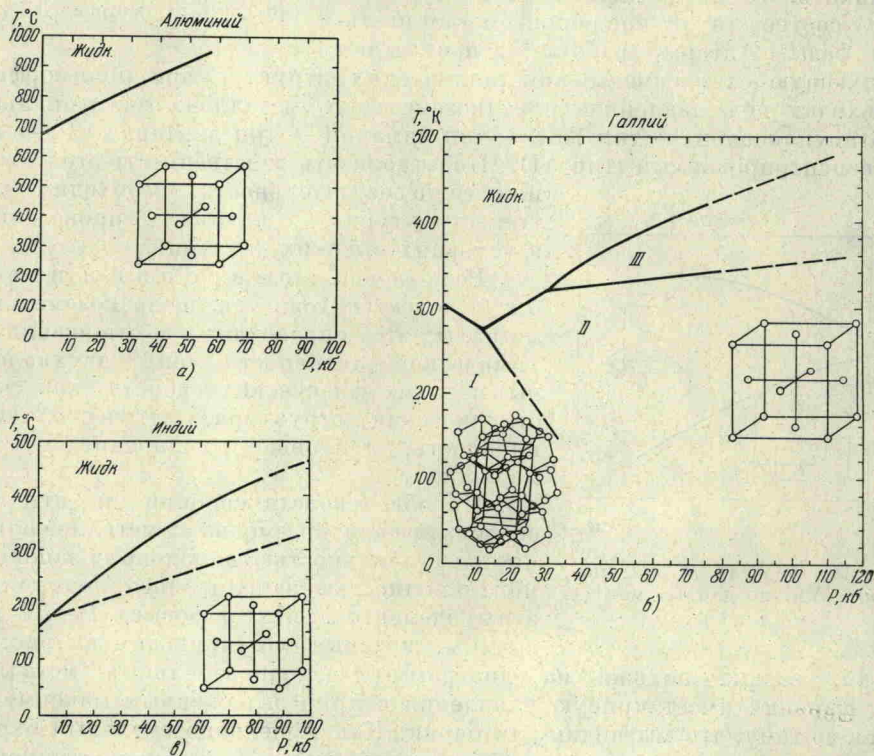


Рис. 15. Фазовые $P - T$ -диаграммы Al, Ga и In (по данным метода ДТА⁶⁵).

естественно рассмотреть вместе алюминий, галлий и индий и отдельно галлий.

А л ю м и н и й при обычных условиях имеет кубическую гранецентрированную типа A1 решетку и не обнаруживает полиморфизма ни под давлением, ни с изменением температуры. Этот металл имеет значительную электропроводность, которая слегка и монотонно увеличивается