

Как было показано для циркония, переход между этими фазами идет без скачка объема и не имеет гистерезиса; граница между фазами параллельна оси давлений. Возможно, что и для титана граница между аналогичными фазами тоже пойдет параллельно оси давлений.

Итак, сейчас можно сказать, что фазовые диаграммы титана и циркония имеют много общего, и хотя кривые плавления их еще не сняты (они лежат довольно высоко по температуре), однако скорее всего и они будут идти подобным образом. У элементов этой подгруппы последовательно от  $Ti$  к  $Hf$  растут температуры плавления и температуры перехода  $\alpha - \beta$ , а давления, при которых происходят переходы  $\alpha - \omega$ , уменьшаются. Следует отметить, однако, что в связи с такой последовательностью можно было бы ожидать у гафния полиморфизм при давлениях, меньших 60 *кбар*, но скачков объема или электросопротивления у этого металла не было найдено, а рентгеновский анализ под давлением не показал изменения структуры. Вопрос этот будет решен, конечно, с построением границ между полиморфными модификациями гафния в поле  $P - T$ .

#### 8. ЭЛЕМЕНТЫ IV-B ГРУППЫ

С ростом порядкового номера элементов группы углерода наблюдается постепенное изменение их физических свойств от металлоидных у углерода, полупроводниковых у кремния и германия до металлических у олова и свинца, которые при низких температурах являются уже сверхпроводниками. Также постепенно от элемента к элементу изменяется и их кристаллическая структура. При обычных условиях углерод имеет гексагональную слоистую структуру в графите (тип А9), кремний и германий — кубическую алмазную (тип А4), белое олово ( $\beta$ -Sn) имеет решетку тетрагональную объемноцентрированную (тип А5), а свинец — кубическую гранецентрированную (тип А1). Схематически эту последовательность структур в группе углерода можно записать так:  $A9 \rightarrow A4 \rightarrow A5 \rightarrow A1$ . Все элементы этой группы под воздействием давления или с изменением температуры испытывают полиморфные переходы. При этом оказывается, что модификации высокого давления обнаруживают ту же последовательность в смене структур, которая наблюдается в группе при переходе от элемента к элементу. Это явление легко понять, если рассмотреть в той же последовательности фазовые  $P - T$ -диаграммы.

На рис. 18, *a* сплошной линией мы воспроизводим фазовую диаграмму углерода по работе <sup>76</sup>. Стабильной формой углерода при обычных условиях является графит, а метастабильной — алмаз. Граница между этими двумя фазами по данным работы <sup>76</sup> выходит на кривую плавления при 130 *кбар* и 4100° К, а для кривой плавления алмаза предполагается значительный отрицательный наклон, так как скачки объема в графите, найденные в ударных волнах <sup>78</sup>, приняты соответствующими плавлению. Вторая тройная точка на диаграмме (след выхода на кривую плавления границы между фазами алмаз — графит-II) лежит при 630 *кбар* и 1300° К. По данным другой работы <sup>77</sup> эта точка лежит при 600 *кбар* и 2900° К, а граница между графитом и алмазом выходит на кривую плавления при 150 *кбар* и 3300° К. Позже эти авторы, рассмотрев подробно свойства элементов IV-B группы и изоэлектронных с ними соединений, образованных элементами III и V групп, предположили, что  $P - T$ -диаграмма углерода должна иметь несколько иной вид <sup>79</sup>. На рис. 18, *a* гипотетические границы между фазами, предложенные этими авторами, проведены штрих-пунктирными линиями. В данном случае скачки объема графита, найденные в ударных волнах <sup>78</sup>, будут соответствовать полиморфному переходу алмаза в графит-II.

При этом было сделано предположение, что кривая плавления алмаза будет иметь гораздо меньший отрицательный наклон и заканчиваться в тройной точке с координатами 600 кбар и 2700° К; модификация графит-II будет иметь структуру типа белого олова тетрагональную объемноцентрированную (тип А5) и обладать кривой плавления с положительным наклоном<sup>77</sup>. Если со временем эти предположения оправдаются, то

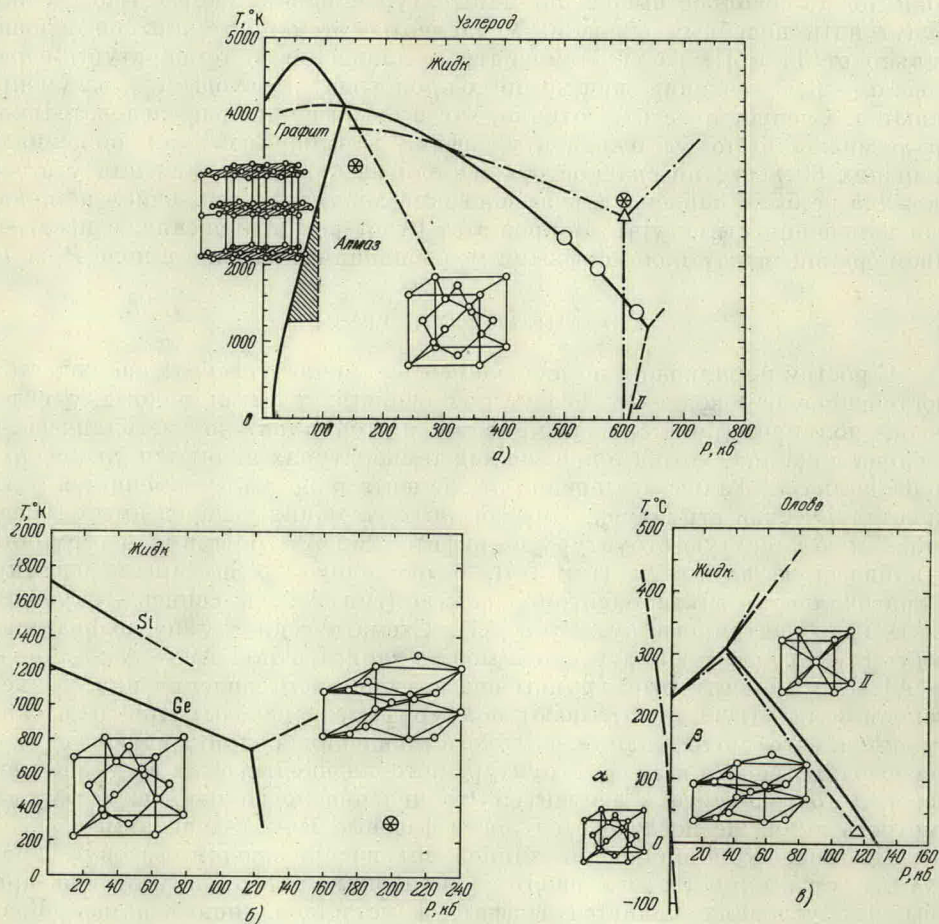


Рис. 18. а) Фазовая  $P - T$ -диаграмма С (по данным<sup>76</sup>). Звездочками отмечены тройные точки диаграммы, найденные в работе<sup>77</sup>, кружками — координаты скачков объема, полученных в ударных волнах<sup>78</sup>. Штрих-пунктирными линиями нанесены фазовые границы и треугольником — координаты тройной точки, предложенные в работе<sup>79</sup>. Заштрихована область практического получения искусственных алмазов; б)  $P - T$ -диаграммы Si и Ge, полученные методом ДТА<sup>79</sup>. Звездочкой отмечены условия полиморфного перехода в Si<sup>81</sup>.  $P - T$ -диаграмма Sb получена методом ДТА<sup>79</sup> (сплошная линия); пунктиром обозначены фазовые границы  $\alpha - \beta$ , найденные расчетным путем<sup>79</sup>, штрих-пунктиром — границы, обнаруженные с помощью рентгеноструктурного анализа под давлением<sup>25</sup>.

это будет лучшим доказательством правомочности выводов, сделанных на основании аналогий  $P - T$ -фазовых диаграмм элементов периодической системы.

На рис. 18, б приводятся  $P - T$ -диаграммы кремния и германия, найденные методом дифференциально-термического анализа<sup>79</sup>. Полупроводниковые кремний и германий под давлением 200