

и 120 кбар соответственно переходят в металлическое состояние ⁸¹. Как показал опыт, наклон кривой плавления фазы высокого давления германия положителен, такой же знак наклона предполагается и для кривой плавления фазы высокого давления кремния. Структура фаз высокого давления этих элементов исследовалась рентгенографически, и анализ показал, что они обладают решеткой типа белого олова (тип А5) — тетрагональной объемноцентрированной ⁸².

Как мы уже упоминали, металлическое, или белое, олово имеет структуру тетрагональную объемноцентрированную (тип А5) с отношением осей $c/a = 0,545$. С понижением температуры до $13,5^\circ \text{C}$ происходит перестройка этой решетки, модификация $\alpha\text{-Sn}$ — серое олово — имеет решетку кубическую типа алмаза и все свойства полупроводника. На рис. 18, *e* приведена фазовая $P - T$ -диаграмма олова (по работе ⁷⁹). Область стабильности серого олова лежит в поле отрицательных давлений, фазовые границы между α - и $\beta\text{-Sn}$ и кривая плавления $\alpha\text{-Sn}$ рассчитаны. Под действием давления $\beta\text{-Sn}$ претерпевает переход в модификацию SnII ⁸³, которая, как показали рентгеновские исследования, имеет структуру тетрагональную объемноцентрированную ²⁵, близкую к кубической объемноцентрированной (тип А2). Возможность перехода от решетки объемноцентрированной тетрагональной типа А5 к объемноцентрированной кубической в олове была рассмотрена теоретически на основе концепции заполнения пространства ⁸⁴ и, как мы видим, подтвердилась.

С в и е ц при атмосферном давлении до самого глубокого охлаждения сохраняет решетку кубическую гранецентрированную типа А1. Под давлением полиморфный переход у свинца был обнаружен при 161 кбар ⁸⁵, причем изучение ряда сплавов Pb — Bi дает основание предполагать, что фаза высокого давления свинца будет иметь структуру гексагональную плотноупакованную типа А3 ⁸⁶.

Итак, рассматривая фазовые $P - T$ -диаграммы элементов группы углерода, мы можем отметить ряд характерных особенностей. Во-первых, это чисто внешнее сходство в очертании диаграмм. После сильно растянутой диаграммы углерода следуют уже более сжатые диаграммы в случае кремния и германия и уже совсем компактная диаграмма олова; сокращение идет как по оси давлений, так и по оси температур. Поле стабильности модификации со структурой графита лежит в случае кремния и германия в области отрицательных давлений; то же произошло и с фазой, имеющей структуру типа алмаза ($\alpha\text{-Sn}$) у олова. Можно заметить также, что фазы, имеющие одинаковые структуры, имеют один и тот же знак наклона кривой плавления, меняется лишь угол наклона кривой. Казалось бы, диаграмму каждого элемента можно получить, «растянув» диаграмму соседа, следующего за ним в периодической таблице.

Итак, рассмотрев фазовые диаграммы элементов группы углерода, можно сказать, что с ростом давления полиморфные модификации сменяют друг друга в следующей последовательности: гексагональная слоистая А9 (графит) → алмазная А4 (алмаз, SiI, GeI, $\alpha\text{-Sn}$) → тетрагональная объемноцентрированная А5 (графит-II, SiII, GeII, $\beta\text{-Sn}$) → псевдокубическая объемноцентрированная (SnII) → кубическая гранецентрированная А1 (Pb) → гексагональная плотноупакованная А3 (PbII).

Смена кристаллических структур под действием давления сопровождается ростом к. ч. или, можно сказать, что при смене структур под действием давления увеличивается коэффициент заполнения ϕ (отношение объема, занимаемого атомами, к объему всей элементарной ячейки). Это отчетливо видно из таблицы.

Последовательная смена кристаллических структур элементов IV-B группы с ростом давления сопровождается ростом к. ч. и коэффициента заполнения пространства ϕ

Тип решетки	A9	A4	A5	A2	A1	A3
К. ч.	3	4	6	6,2	6÷6	12
ϕ	0,171	0,340	0,535	0,680	0,740	0,740

Существующая последовательность фазовых диаграмм дает основание предполагать, что в таком же порядке будут сменять друг друга модификации высокого давления у всех элементов группы углерода, т. е. у олова, кремния, германия и углерода можно ожидать существования фазы со структурой кубической гранецентрированной и гексагональной плотноупакованной типа A3.

9. ЭЛЕМЕНТЫ V-B ГРУППЫ

Фазовые диаграммы элементов этой группы тоже обнаруживают вполне отчетливую последовательность с ростом порядкового номера; это можно видеть уже сейчас даже на весьма неполных диаграммах.

Фосфор при обычных условиях имеет несколько аллотропных форм — белый, желтый, красный фосфор, но наибольший интерес представляет полупроводниковая модификация — черный фосфор, проявляющая свойства, близкие к элементам V-B группы. Орторомбическая с одной центрированной гранью (8 атомов в ячейке, к. ч. = 3) кристаллическая структура черного фосфора характерна также и для одной из аллотропных модификаций мышьяка.

Устойчивой формой мышьяка является так называемый металлический мышьяк, имеющий ромбоэдрическую структуру типа A7. В этой же структуре кристаллизуются и остальные члены V-B группы — сурьма и висмут.

На рис. 19, а показан участок $P - T$ -диаграммы черного фосфора. Его кривая плавления определена до 20 кбар⁸⁷, а границы между модификациями намечены лишь точками при комнатной температуре. Переход в фазу PII найден по скачку объема при 50 кбар²⁰ и с помощью рентгеноструктурного анализа при 80 кбар⁸⁸; переход этот вялый и сопровождается большим гистерезисом. Как показало рентгеновское исследование, орторомбическая слоистая структура черного фосфора PI в этом случае переходит в структуру типа мышьяка A7. При дальнейшем сжатии при 124 кбар происходит новая перестройка атомов, и модификация PIII имеет структуру кубическую примитивную⁸⁸.

Фазовая $P - T$ -диаграмма мышьяка представлена на рис. 19, б. Здесь достоверно известно тоже немного элементов. Кривая плавления построена до 60 кбар методом дифференциально-термического анализа⁸⁹, а полиморфный переход в фазу AsII зафиксирован при 100 кбар, причем при исследовании этого вещества под давлением Бриджмен не видел резких скачков объема, хотя и отмечал аномальное поведение декремента объема при давлениях, предельных для его установки — 100 кбар²⁰. На кривой электросопротивления он отметил очень быстрый спад при 100 кбар, что дало возможность предположить, что в данном случае наблюдается полиморфный переход²¹. Возможная граница между обычным мышьяком и фазой высокого давления приведена нами на рис. 19, б