

Но вернемся снова к фазовым P — T -диаграммам элементов V-B группы. Все они имеют много общих черт. Во-первых, это чисто внешнее сходство рисунка диаграмм, который, слегка изменяясь, повторяется от соседа к соседу. Наклон кривых плавления исходных фаз постепенно изменяется от положительного у фосфора до отрицательного у висмута; скорее всего, столь постепенно будут изменяться и наклоны границ между их твердыми фазами. С ростом порядкового номера элементов P — T -диаграммы как будто стягиваются в сторону меньших давлений и температур, так что диаграмму каждого из этих элементов можно получить, растягивая или сжимая P — T -диаграмму его соседа по группе.

Самым замечательным оказывается то обстоятельство, что последовательность в смене кристаллических структур полиморфных модификаций тоже оказывается общей: орторомбическая решетка с одной центрированной гранью (черный фосфор PI) $\rightarrow$ ромбическая типа A7 (PII, As, Sb, Bi) $\rightarrow$ куб примитивный (PIII, AsII?, SbII, BiII?) $\rightarrow$ гексагональная плотноупакованная типа A3 (SbIII, $\rightarrow$ BiIII?) $\rightarrow$ гранецентрированная кубическая типа A1 (BiV?). В соответствии с такой последовательностью структур наблюдается увеличение координационного числа при упаковке атомов, т. е. с ростом давления каждый атом получает все более тесное окружение соседними атомами (к. ч.: $3 \rightarrow 6 \rightarrow 12$).

В последовательности структур рядом с обозначением некоторых модификаций мы поставили вопросительные знаки — их структуры еще не установлены, но выйдут ли они из этого стройного ряда? Рассмотрение элементов V-B группы в работе⁹⁶ показало, что при обычных условиях для них энергетически выгодным является переход от примитивного куба к ромбоэдрической структуре типа A7 и что висмут сравнительно легко, т. е. при не слишком большом давлении, может быть переведен в металлическое состояние с кристаллической структурой кубической примитивной. Структуру A7 очень легко нарисовать себе, представив две слегка вытянутые по диагонали гранецентрированные решетки смещенными одна относительно другой на очень малую величину — позиционный параметр u . В кубической гранецентрированной решетке можно выделить элементарный ромбоэдр, имеющий угол при вершине, равный 60° . Если взятые нами две гранецентрированные решетки смещать до тех пор, пока позиционный параметр не станет равен $u = 0,250$, то в результате образуется решетка с элементарной ячейкой в виде примитивного куба. Таким образом, структура типа мышьяка A7 является лишь небольшим отклонением от примитивного куба; менее всего это отклонение для висмута и более всего для мышьяка. Высокое давление снимает искажение структуры A7, и она переходит в куб примитивный.

Итак, если висмут вписывается в общую последовательность элементов V-B группы, мы можем ожидать у него следующую смену структур: BiI — ромбоэдрический тип A7, BiII — куб примитивный, BiIII — гексагональный плотноупакованный тип A3, BiIV — куб объемноцентрированный, BiV — куб гранецентрированный.

10. ЭЛЕМЕНТЫ VI-B ГРУППЫ

Из элементов VI-B группы мы рассмотрим только селен и теллур из-за большого сходства их свойств и еще потому, что для построения их фазовых P — T -диаграмм имеется более всего данных. При обычных условиях селен имеет несколько аллотропных модификаций, но термодинамически устойчивой формой является так называемый серый селен, имеющий структуру гексагональную типа A8; в этой же структуре кристаллизуется и теллур.

В упаковке типа А8 у каждого атома ближайшими соседями оказываются один нижний атом и один верхний, лежащие на одной вертикали, так что вся структура разбивается на вертикальные спиральные цепочки.

Интересно отметить, что в основе структур типа А8 (тип селена) и А7 (тип мышьяка) лежит трехслойная кубическая упаковка, только вырождение куба для этих двух структур идет в двух противоположных направлениях. Если в нормальном кубе примитивный ромбоэдр имеет угол при вершине 60° , в структуре типа А7, как мы это уже видели в случае мышьяка, сурьмы и висмута, этот угол меньше 60° , то в структуре типа А8 он больше 60° .

Как видно из рис. 20, а, P — T -диаграмма селена изучена очень мало. Кривая плавления определена всего до 10 кбар⁹⁷, а о полиморфизме под давлением свидетельствует излом на кривой зависимости декремента

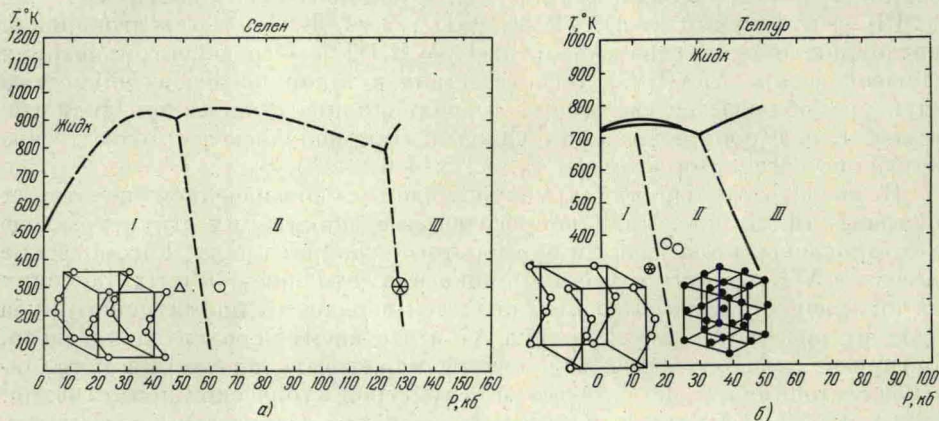


Рис. 20. а) Возможная P — T -диаграмма Se. Кривая плавления определена по скачкам объема⁹⁷; отмечены координаты полиморфных переходов: кружком — излом на кривой зависимости декремента объема от давления³⁷, звездочками — скачки электросопротивления^{21, 98}. б) Фазовая P — T -диаграмма теллура, построенная методом ДТА^{99, 100}. Звездочкой обозначена координата полиморфного перехода $\text{TeI} \rightarrow \text{TeII}$, найденная рентгеновским методом¹⁰². Кружки и участок фазовой границы $\text{TeII} \rightarrow \text{TeIII}$ — результат исследований декремента объема под давлением⁶⁸.

объема от давления при 63 кбар³⁷ и скачки электросопротивления при 46 кбар²¹ и 128 кбар⁹⁸. Можно думать, что первые два скачка относятся к одному и тому же переходу $\text{SeI} \rightarrow \text{SeII}$, тогда границу между этими фазами можно провести так, как мы провели ее пунктирной линией. Столь же предположительный характер имеет кривая плавления фазы SeII и фазовая граница $\text{SeII} \rightarrow \text{SeIII}$.

Фазовая P — T -диаграмма теллура определена гораздо полнее; она представлена на рис. 20, б. В работе⁹⁹ определена его кривая плавления до 50 кбар с одним глубоким минимумом при 30 кбар, который является местом выхода на кривую плавления границы равновесия между фазами TeII и TeIII , а в работе¹⁰⁰ на кривой плавления Te найден максимум. Переход $\text{TeI} \rightarrow \text{TeII}$ сопровождается очень небольшим скачком объема, столь небольшим, что, уже построив фазовую границу между модификациями TeI и TeII , Бриджмен просил не принимать его результаты слишком всерьез⁶⁸. При дальнейшем увеличении давления в теллуре было зафиксировано еще два перехода при 45 и 70 кбар; эти переходы сопровождалась уже вполне отчетливыми скачками объема³⁷ и электросопротивления¹⁰¹. Здесь интересно отметить, что рентгеновский анализ позволил «увидеть» полиморфный переход при 15 кбар¹⁰². Оказалось, что