

SEP 26 1966

Отдельный оттиск

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

EVDO VV66 0168

успехи физических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·

ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ
ЛИТЕРАТУРЫ

том 88
выпуск 1
♦
ЯНВАРЬ
1966

ТОМ 88 · ВЫПУСК 1

1966 успехи физических наук

541.12.034.2

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ P — T -ДИАГРАММ
И ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В. В. Евдокимова

1. ВВЕДЕНИЕ

Различные свойства веществ, такие, как сжимаемость, температура плавления, коэффициент термического расширения и т. д., в обычных условиях обнаруживают периодическую зависимость от атомного номера элементов.

Как показали Верещагин и Лихтер¹ и затем Рябинин², общий характер периодичности сохраняется вплоть до давлений 500 *кбар*, однако с ростом давления идет постепенное сглаживание периодической кривой, так что при очень высоких давлениях она обратится в монотонную функцию от атомного номера³. Другими словами, при столь больших давлениях элементы перестанут отличаться друг от друга по химическим и физическим свойствам.

Известно, что 2/3 элементов периодической системы имеют атомы с незаполненными внутренними уровнями и, как показали эксперименты, давление способно переводить электроны на вакантные уровни с большими энергиями. Так как для осуществления подобных электронных переходов в различных элементах требуется различная энергия, то естественно, что происходят они при различных давлениях. Наименьшее давление электронного перехода известно сейчас для церия; переход электронов из состояния $4f$ в состояние $5d$ осуществляется всего при 7 *кбар*. Скачкообразная перестройка энергетического спектра электронов сопровождается скачкообразным изменением электропроводности вещества, поэтому скачки электросопротивления под давлением могут служить индикаторами электронных переходов. Однако нужно сказать, что скачкообразное изменение электропроводности сопутствует и полиморфному переходу в веществе — изменению кристаллической решетки. Распознать электронный переход нам помогает рентгеновский анализ, позволяющий оценивать атомный объем до перехода и после него. В случае церия, например, рентгеновский анализ показал, что при давлении 7 *кбар* скачкообразное изменение объема на 7,7% вовсе не сопровождается изменением кристаллической решетки, она по-прежнему остается гранцентрированной кубической. Оценка же ионных радиусов показала, что при этом переходе ионный радиус изменяется скачком с 1,85 до 1,71 Å⁴.

Вполне вероятно, что и в цезии при давлении 42,5 *кбар* осуществляется электронный переход. Цезий занимает особое место среди других элементов тем, что $6s$ -, $5d$ - и $4f$ -состояния его электронов чрезвычайно близки энергетически. Было подсчитано, что давление 45—50 *кбар* будет достаточно, чтобы перевести его единственный внешний электрон

из состояния $6s$ в состояние $4f$ и превратить тем самым цезий из металла в изолятор. При последующем увеличении давления появляется возможность перехода этого электрона в состояние $5d$, а в этом случае цезий снова должен стать металлом⁵. Как видно из рис. 2 (стр. 98), при давлении $42,5$ *кбар* действительно наблюдается внезапный рост электро-сопротивления, который сменяется резким падением при незначительном увеличении давления.

Принципиально электронные переходы возможны для всех элементов, имеющих незаполненные уровни. Теоретические расчеты оценивают давления электронных переходов в 10 — 100 *кбар*. Очевидно, что подобная перестройка атомов приведет к полному изменению химических свойств, поскольку химизм определяется электронным строением внешних оболочек. Можно ожидать, что в условиях высоких давлений мы получим несколько иную периодическую таблицу элементов, так как изменение свойств элементов скажется на положении их в периодической таблице⁶.

Дальнейшее увеличение давления приведет к разрушению электронных оболочек, вещество перейдет в состояние плазмы с фиксированным положением («голых») ядер или ядер с остатком электронной оболочки. Различные теоретические оценки дают различные значения для давлений, при которых происходит разрушение атомов и кристаллической решетки. Сравнительно недавние расчеты Абрикосова⁷ показали, что кристаллическая решетка обязательно сохраняется до давлений $100\,000$ *кбар*, причем все элементы при столь сильном сжатии будут обладать одной кристаллической решеткой с наибольшей энергией связи. Сейчас трудно сказать, какой именно тип решетки будут иметь сильно сжатые элементы, но это будет решетка одного из наиболее симметричных типов: кубическая объемноцентрированная или гранецентрированная, либо гексагональная плотноупакованная, причем отношение осей последней должно отвечать условию максимальной энергии связи.

Итак, работая даже с максимально достигнутыми давлениями, мы имеем дело с кристаллическим веществом, веществом, обладающим кристаллической решеткой. Естественно, что выбор той единственной формы решетки, которой будет обладать сильно сжатое вещество, может быть основан на наблюдении последовательности, с которой одна кристаллическая решетка сменяет другую в каждом из рассматриваемых элементов периодической таблицы по мере роста давления.

Как известно, изменение внешних условий (давления или температуры) в определенных случаях приводит к изменению равновесного стабильного состояния вещества, соответствующего минимуму термодинамического потенциала. Дальнейшее изменение давления и температуры приведет к тому, что вещество займет состояние нового устойчивого равновесия, т. е. перейдет в другую фазу. Этот процесс происходит, скажем, при плавлении вещества либо при изменении его кристаллической структуры. Граница между двумя термодинамически устойчивыми фазами проходит по кривой равновесия, на которой они имеют равные термодинамические потенциалы. Таким образом, нанеся на плоскость кривые равновесия между различными фазами вещества в координатах: давление P и температура T , мы получаем фазовую P — T -диаграмму этого вещества.

Очевидно, что мы не можем оценить последовательность, с которой в элементах одна кристаллическая структура сменяет другую под действием давления, отвлекаясь от их P — T -диаграмм. Фазовые P — T -диаграммы сейчас построены уже для многих элементов. Рассматривая одну за другой P — T -диаграммы в той последовательности, в которой

элементы стоят в периодической системе Менделеева, можно заметить ряд интересных особенностей *).

Первое, на что мы невольно обращаем внимание, это то обстоятельство, что фазовые $P - T$ -диаграммы элементов одной и той же группы весьма сходны по внешнему виду, причем по мере роста атомного номера наблюдается их постепенное изменение. Это изменение заключается в «стягивании» диаграмм в область меньших давлений и меньших температур; в некоторых случаях, например для элементов IV-B группы, происходит смещение диаграмм в поле отрицательных давлений. Это обстоятельство, общее для всех групп периодической таблицы, дает нам основание в целом ряде случаев представить себе возможный вид $P - T$ -диаграммы какого-либо элемента в том случае, если диаграммы его соседей по группе уже построены.

Рассматривая $P - T$ -диаграммы, мы можем заметить также, что многообразию элементов отвечает и многообразие форм фазовых границ между различными модификациями. Рассмотрение причин такого многообразия, особенно причин отрицательных наклонов кривых плавления и границ между твердыми фазами, может послужить темой специального исследования, нам же хотелось бы остановиться только на одном обстоятельстве.

Характер зависимости температуры плавления от давления обсуждался очень широко. По мнению авторов работ ⁸ и ⁹, кривые плавления должны завершаться в критической точке. Кроме того, было высказано предположение, что кривые плавления будут подниматься до известного температурного максимума, а затем падать. В этом случае может оказаться, что при достаточно высоких температурах никаким, даже самым высоким, давлением не удастся заставить вещество обрести кристаллическую структуру ¹⁰.

Бриджмен на основании рассмотрения своих экспериментальных данных заключил, что нормальным видом для кривой плавления является монотонное возрастание с давлением ¹¹. Этот характер зависимости удовлетворительно описывался уравнением Симона, имеющим вид

$$P + P_0 = bT^c,$$

где b и c — постоянные величины, а P_0 — внутреннее давление, которое необходимо преодолеть, чтобы твердое вещество расплавилось при абсолютном нуле ^{12, 13}.

Мнение Бриджмена было общепринятым очень долгое время, однако за последние годы был получен значительный экспериментальный материал в более широком диапазоне давлений. Рассматривая $P - T$ -диаграммы различных элементов, можно видеть, что отрицательный наклон кривой плавления уже нельзя считать аномалией: это явление столь же закономерно, как и ее положительный наклон. Уравнение Симона справедливо лишь при малых давлениях и совсем не соответствует истине в тех случаях, когда кривые плавления имеют отрицательный наклон (как это наблюдается у висмута, сурьмы, галлия, кремния, германия и других элементов) либо проходят через максимум (как в случае цезия, бария или теллура) или минимум (как это происходит у церия).

Необходимо отметить, что, по-видимому, монотонный характер кривой плавления является принадлежностью элементов, у которых под действием давления не происходит изменения упаковки атомов в твердой или жидкой фазе.

*) Обзор фазовых $P - T$ -диаграмм охватывает работы, опубликованные по май 1965 г.

Общей тенденцией в смене полиморфных модификаций элементов с ростом давления является переход к более плотно упакованным, к более упорядоченным структурам. Этот переход сопровождается возрастанием координационного числа и увеличением коэффициента заполнения пространства. Очень часто общей для всех элементов группы является последовательность, с которой кристаллическая структура одной полиморфной модификации сменяет другую по мере роста давления. В некоторых группах, например IV-Б, V-Б, эта последовательность совпадает с той, с которой при обычных условиях изменяется кристаллическая структура при переходе от элемента к элементу внутри группы. Эти тенденции тесно связаны с наблюдающимся подобием фазовых $P - T$ -диаграмм и вместе с ним могут служить основанием для предположений об еще не изученных кристаллических структурах или вообще труднодоступных модификаций высокого давления.

В практике высоких давлений для изучения структур полиморфных модификаций используются рентгеновские камеры давления различных конструкций¹⁴⁻¹⁹. Все они основаны на применении в качестве сосуда давления, содержащего испытуемое вещество, материалов, относительно прозрачных для рентгеновских лучей; чаще всего для изготовления сосуда высокого давления рентгеновской камеры используется аморфный бор, бериллий или алмаз. В этих случаях вместе с образцом в процессе рассеяния рентгеновских лучей принимает участие и сосуд давления, что приводит к увеличению общего фона на рентгенограмме и потере ряда рефлексов от образца, особенно рефлексов слабой интенсивности. Операция рентгеновской съемки в камерах давления имеет и ряд других трудностей, которых мы не будем касаться, однако все они ставят рентгеноструктурный анализ под давлением в разряд наиболее трудных физических экспериментов современности. Этими трудностями и объясняется сейчас отсутствие результатов для многих из известных полиморфных модификаций высокого давления различных веществ.

В свете изложенного становится очевидно, насколько важны обоснованные предположения относительно кристаллических структур фаз высокого давления. Рассмотрим теперь полиморфизм элементов периодической системы на основании фактического материала.

2. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ I-A ГРУППЫ

Все щелочные металлы при обычных условиях кристаллизуются в структуре кубической объемноцентрированной, типа $A2^*$), с коэффициентом заполнения (отношение объема, занимаемого атомами, к объему всей ячейки) $\varphi = 0,68$. При охлаждении либо под действием давления их кристаллическая структура изменяется. Это хорошо видно на фазовых $P - T$ -диаграммах, которые представлены на рис. 1.

Наиболее законченный вид в области давлений до 60 кбар^{**}) имеет $P - T$ -диаграмма цезия. Изучая изменение объема цезия и его электросопротивление в зависимости от давления, Бриджмен установил существование двух полиморфных переходов—при 23 и 45 кбар^{20, 21}. Особо важными тогда казались результаты, найденные для перехода, идущего при 45 кбар, так как этот переход сопровождался удивительно большим скачком объема (12%) и изменением электросопротивления необычного вида — кривая имела вид пика. Впоследствии цезий послужил объектом

*) Здесь и далее мы используем обозначения структур, предложенные в «Strukturbericht». $A2$ — куб объемноцентрированный, тип вольфрама.

***) 1 бар — 10^6 дин/см² = 1,0197 кг/см² = 0,98692 норм. атм.

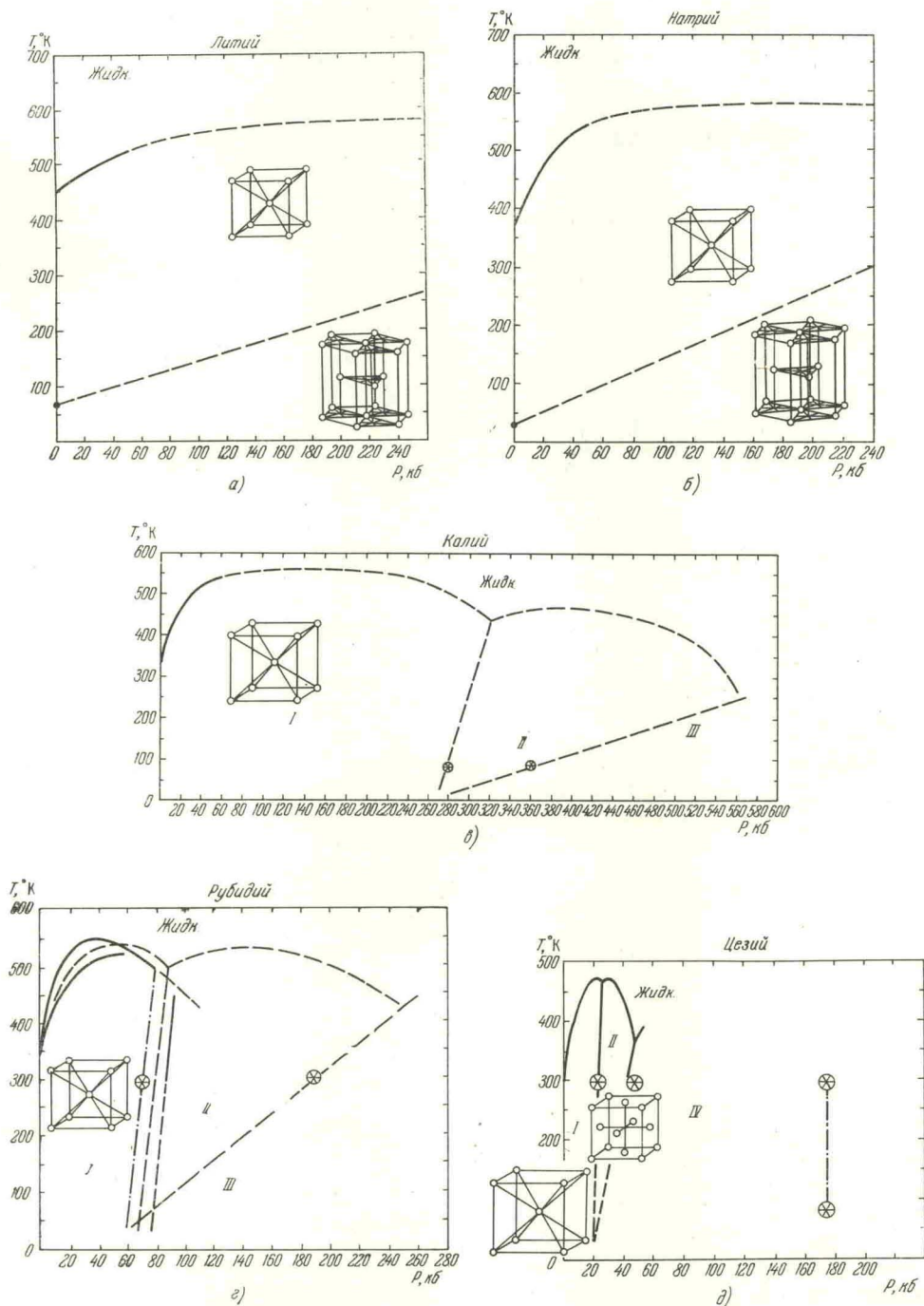


Рис. 1. Фазовые P — T-диаграммы Li, Na, K, Rb и Cs.

Кривые плавления получены методом ДТА в работе ²⁷. Точками на оси абсцисс диаграмм Li и Na отмечены температуры полиморфных переходов ²⁹, звездочками на всех диаграммах обозначены координаты полиморфных переходов, обнаруженные по скачкам электросопротивления ²⁸. По скачкам электросопротивления построена верхняя кривая плавления Rb и участок фазовой границы RbI — RbII, проведенный на диаграмме сплошной линией ³⁰. Диаграмма Cs до 60 кбар получена методом ДТА в работе ²³, полиморфные переходы при 175 кбар обнаружены по скачкам электросопротивления ²⁴. На этих диаграммах и далее предполагаемые фазовые границы нанесены пунктирными линиями.

очень многих исследований; недавно было показано, что кривая зависимости электросопротивления цезия от давления имеет скорее вид острого с плоской площадкой на вершине ²².

На рис. 2 представлена эта зависимость вместе с кривой, найденной Бриджменом. Такой вид зависимости дал возможность утверждать, что в очень узком интервале давлений (всего 0,5 кбар) существует еще одна модификация цезия CsIII.

Фазовая $P - T$ -диаграмма этого металла определена до 60 кбар и показывает границы областей стабильности трех модификаций — CsI, CsII и CsIV ²³. Штрих-пунктирной линией в районе 175 кбар

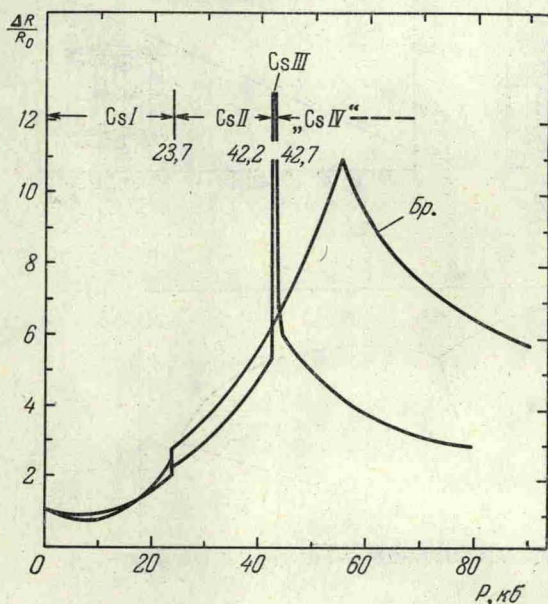


Рис. 2. Зависимость электросопротивления Cs от давления (по работе ²²).

Шкала давления должна быть поправлена для кривой Бриджмена ³¹: 100 кбар по старой шкале соответствует 80 кбар по новой.

четы показывают, что изоморфный переход в цезии с сохранением кристаллической структуры может быть результатом внутренней перестройки атомов, а именно результатом перехода валентных электронов из $6s$ -состояния в состояние $5d$ ^{5, 32}.

Электронный переход, который внешне выражается изоморфным превращением типа $A1 \rightarrow A1$, осуществляется еще у одного элемента — редкоземельного церия. В этом случае под действием давления происходит переход электронов из состояния $4f$ в состояние $5d$.

В работе ²² были получены дебаграммы и от модификации CsIV, однако в этом случае не было возможности провести уверенное индиферирование дифракционных рефлексов. Полученные рентгенограммы дают основание предполагать наличие в структуре этой модификации дефектов упаковки или структуры со сдвоенными осями с гексагональной плотноупакованной решеткой подобно тому, как это осуществляется для редких земель типа лантана (решетка типа $A3'$).

В связи с этим следует отметить, что структуры: кубическая гранецентрированная типа $A1$, гексагональная плотноупакованная типа магния

на рис. 1, δ нанесен участок границы между фазами высокого давления, намеченный по скачкам электросопротивления в работе ²⁴.

Рентгеноструктурным анализом под давлением были определены кристаллические структуры модификаций CsII и CsIII ²². Оказалось, что исходная кубическая объемноцентрированная решетка под действием давления перестраивается в решетку более плотную — кубическую гранецентрированную типа меди (тип $A1$) с постоянной решетки $a = 5,984 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (при 41 кбар). Дальнейшее увеличение давления приводит к тому, что при 42,2 кбар появляется новая модификация, имеющая ту же кристаллическую структуру — кубическую гранецентрированную типа $A1$, но с меньшим параметром ячейки: $a = 5,800 \pm 0,007$ (для 42,5 кбар). Рас-

A3 и типа лантана A3' — очень близки по упаковке слоев. Это положение будет понятно, если рассмотреть рис. 3 и 4, на которых представлены элементарные ячейки этих трех структур. Итак, для модификации высокого давления CsIV кажется вполне вероятной структура гексагональная плотноупакованная типа A3.

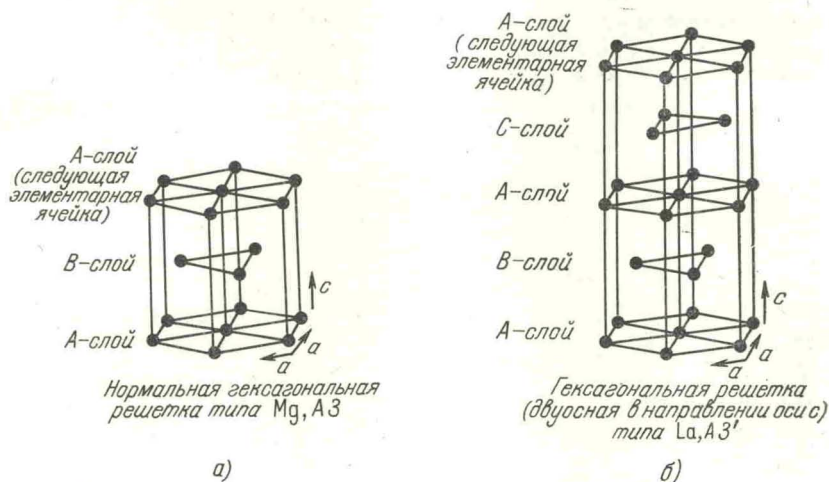


Рис. 3. Расположение атомов в структурах гексагональных плотноупакованных.

а) Тип Mg A3; б) тип La A3'.

Рубидий обладает физическими и химическими свойствами, весьма близкими к свойствам цезия, и может иметь подобную цезию фазовую $P - T$ -диаграмму. Если это положение верно, то диаграмма рубидия будет иметь вид, близкий к тому, что можно видеть на рис. 1, г. То же самое можно отнести и к калию; сейчас на его $P - T$ -диаграмме установлен лишь участок кривой плавления до 60 кбар²⁷ и две точки, где были зафиксированы скачки электропроводности²⁸. Здесь и в дальнейшем возможные фазовые границы проведены пунктирными линиями.

Литий и натрий, возможно, обнаружат более простые диаграммы, что связано с более простым строением их атомов. У лития и натрия граница между фазами I и II выходит на ось температур и низкотемпературная фаза была исследована при атмосферном давлении. Рентгеноструктурный анализ показал, что после полиморфного перехода эти металлы имеют решетку гексагональную плотноупакованную (тип A3), аналогичную решетке магния²⁹.

По сравнению с исходной кубической объемноцентрированной структурой эта структура более компактна, она имеет коэффициент заполнения $\phi = 0,74$.

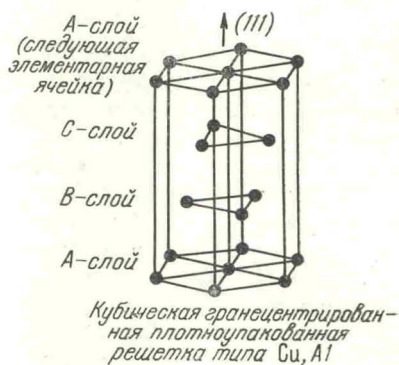


Рис. 4. Расположение атомов в структуре кубической гранцентрированной типа Cu A1.

Элементарная ячейка изображена в гексагональных осях.

3. ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ ГРУППЫ II-A

Элементы II-A группы рассмотрим в той последовательности, в которой они стоят в периодической таблице. Металлический бериллий при обычных условиях кристаллизуется, как и его сосед магний, в решетке гексагональной плотноупакованной (тип АЗ). Нужно отметить, что в группе II таблицы еще два элемента — цинк и кадмий — имеют подобную решетку, и если идеальное отношение осей для этого типа структур $c/a = 1,63$, то бериллий и магний имеют чуть сплюснутую по оси c ячейку, а цинк и кадмий имеют ячейку, ненормально вытянутую по этой оси.

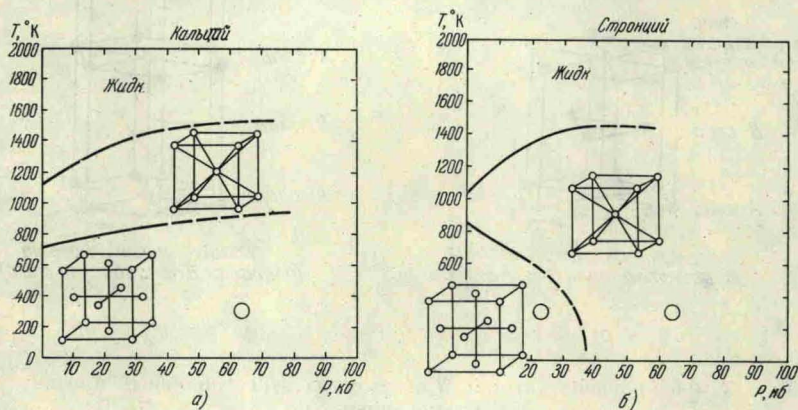


Рис. 5. $P - T$ -диаграммы Ca и Sr (по данным метода ДТА ³⁶).

Кружками отмечены условия, при которых Бриджмен наблюдал скачки объема ³⁷.

Бериллий обладает несколько необычным высокотемпературным полиморфизмом — при 1254°C его кристаллическая структура изменяется в структуру кубическую объемноцентрированную (тип А2) ³³, причем высокотемпературная фаза обладает большей плотностью. Возможно, что эта фаза является устойчивой и при высоких давлениях. В этом случае граница между двумя фазами со структурами АЗ и А2 пойдет с отрицательным наклоном и при комнатной температуре пересечет ось давлений в районе 93 кбар, где наблюдался резкий скачок электросопротивления, приписываемый полиморфному переходу ³⁴.

У магния не было найдено полиморфизма ни с ростом температуры, ни под давлением. Вплоть до 500 кбар электросопротивление магния изменяется монотонно, показывая лишь несколько легких максимумов и минимумов ³⁵. Кривые плавления этих металлов еще не получены.

Фазовые $P - T$ -диаграммы кальция и стронция построены до давлений 40 кбар ³⁶; они показаны на рис. 5, а и б. Кристаллизующиеся при обычных условиях в решетке кубической гранцентрированной (тип А1), эти металлы с нагреванием испытывают полиморфный переход с изменением структуры на кубическую объемноцентрированную (тип А2). Из фазовых диаграмм следует, что высокотемпературные фазы этих элементов устойчивы и при высоких давлениях. Нужно отметить, что на материалах, имеющих значительные примеси, наблюдались устойчивые фазы со структурой гексагональной (тип АЗ), однако очистка Ca и Sr позволила установить, что материалы без примесей имеют лишь две описанные выше фазы ³⁸. Возможно, что скачки объема, наблюдаемые Бриджменом в кальции и стронции (на $P - T$ -диаграммах они обозначены кружками), обусловлены именно примесями. Рентгеновский анализ фазы высокого давления стронция, проведенный при 40 кбар и комнатной

температуре, убедительно доказал ее идентичность высокотемпературной модификации³⁹. Тожественное сходство кривых зависимости электросопротивления от давления стронция и кальция позволяет предполагать, что переходы в стронции при 35 кбар и в кальции при 375 кбар³⁵ имеют одинаковую природу; эти кривые можно увидеть на рис. 6 и 7. В этом случае граница между твердыми фазами кальция пойдет вначале параллельно кривой плавления, повернет в сторону оси давления, минуя координату $P = 375$ кбар, $T = 20^\circ\text{C}$ и пересечет ось давлений в области абсолютного нуля температур под прямым углом. В этом случае, как это было и для щелочных металлов, $P - T$ -диаграмма стронция будет «сжатым» вариантом $P - T$ -диаграммы своего предыдущего соседа — кальция.

Металлический барий по своим свойствам гораздо ближе к элементам группы I-A, да и кристаллизуется он при обычных условиях в решетке кубической объемноцентрированной. Его фазовая $P - T$ -диаграмма, показанная на рис. 8, тоже весьма напоминает $P - T$ -диаграммы щелочных металлов. Построена фазовая диаграмма бария по данным нескольких работ: кривая плавления до 70 кбар найдена дифференциально-термическим анализом (методом ДТА), а для границ между твердыми

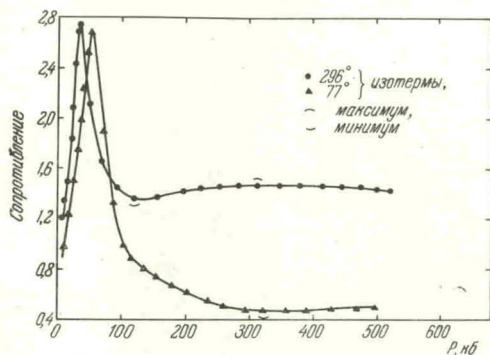


Рис. 6. Зависимость электросопротивления Sr от давления (по работе³⁵).

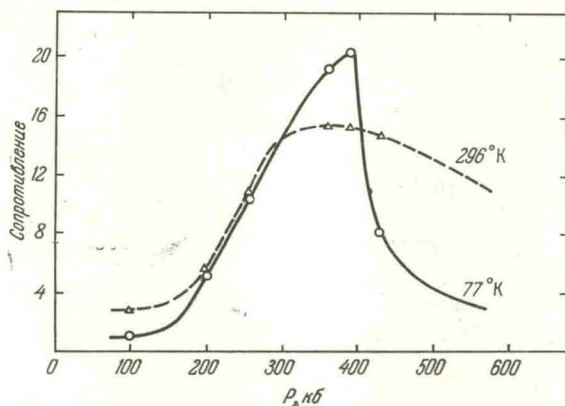


Рис. 7. Зависимость электросопротивления Ca от давления (по работе³⁵).

фазами BaI — BaII получены разноречивые данные. Дифференциально-термический анализ дает границу с положительным наклоном⁴⁰, а метод скачков электросопротивления — фазовую границу с отрицательным наклоном⁴¹. Участок кривой плавления и фазовая граница BaI — BaII, построенные по этим данным, на рис. 8 обозначены штрихпунктирными линиями. Продолжение кривой плавления и фазовая граница BaII — BaIII в районе давлений от 140 до 400 кбар тоже найдены по скачкам электросопротивления³⁵. Участок границы между твер-

дыми фазами в районе 15—20 кбар получен Бриджменом из измерений скачка объема при полиморфном переходе⁴². Рентгеновский анализ, проведенный при комнатной температуре до давлений 60 кбар, не обнаружил каких-либо изменений структуры вплоть до 59 кбар, когда

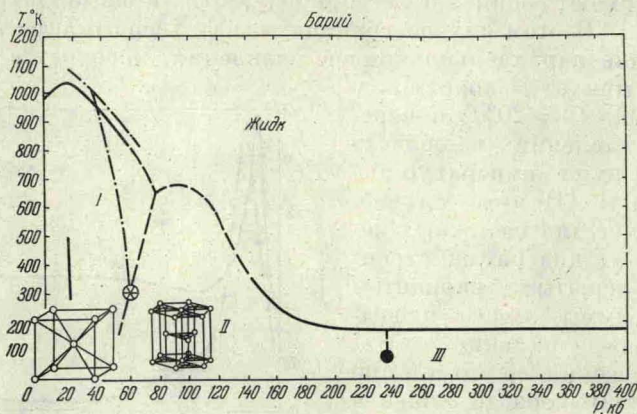


Рис. 8. Фазовая $P - T$ -диаграмма Ва.

Кривая плавления и участок фазовой границы в районе 60 кбар, проведенные сплошной линией, построены по данным метода ДТА⁴⁰. Участок границы в области 15—20 кбар найден Бриджменом по скачкам объема⁴². Штрих-пунктирной линией проведены кривая плавления и фазовая граница, полученные методом скачков сопротивления в работе⁴¹; этим же методом найден участок диаграммы от 140 до 400 кбар³⁸.

дифракционная картина изменялась, сопровождаясь резким возрастанием электросопротивления⁴³. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что модификация ВаII имеет структуру гексагональную плотноупакованную типа АЗ.

4. МЕТАЛЛЫ ГРУППЫ II-B

Как мы уже упоминали, цинк и кадмий имеют структуру гексагональную плотноупакованную типа АЗ, сильно вытянутую по оси c . Отношение осей для цинка $c/a = 1,86$, а для кадмия $c/a = 1,89$, т. е. межатомные связи в гексагональных слоях сильнее, чем вдоль оси c между слоями. У ртути силы связи в кристаллической решетке еще слабее и при обычных условиях она существует в виде жидкости. При затвердевании ртуть кристаллизуется в α -модификации с решеткой ромбической типа А10 с одним атомом в ячейке. Эту структуру тоже можно описать в гексагональных осях; тогда оказывается, что в этом случае отношение осей $c/a = 1,94$.

Итак, металлы группы II-B обладают весьма рыхлой структурой с большой анизотропией физических свойств; так, для кадмия, например, сжимаемость по оси c в семь раз больше сжимаемости по оси a .

На поликристаллических образцах кадмия и цинка полиморфизм не был обнаружен до 100 кбар³⁷. Однако на монокристаллах кадмия Бриджмен наблюдал отчетливые скачки объема в области до 10 кбар⁴⁴; он даже построил участки фазовых границ, предполагая здесь полиморфные переходы. На фазовой диаграмме кадмия, показанной на рис. 9, б, данным Бриджмена соответствуют короткие ветви в районе 10 кбар. Рентгеновский анализ был проведен на поликристаллических образцах кадмия и не показал каких-либо изменений структуры до давлений 16 кбар⁴⁶; возможно, что Бриджмен наблюдал двойникование моно-

кристаллов под давлением, тем более, что двойникование в кадмии идет чрезвычайно легко⁴⁷.

Фазовая $P - T$ -диаграмма ртути показана на рис. 10; видно, что граница между твердыми фазами α и β идет почти параллельно

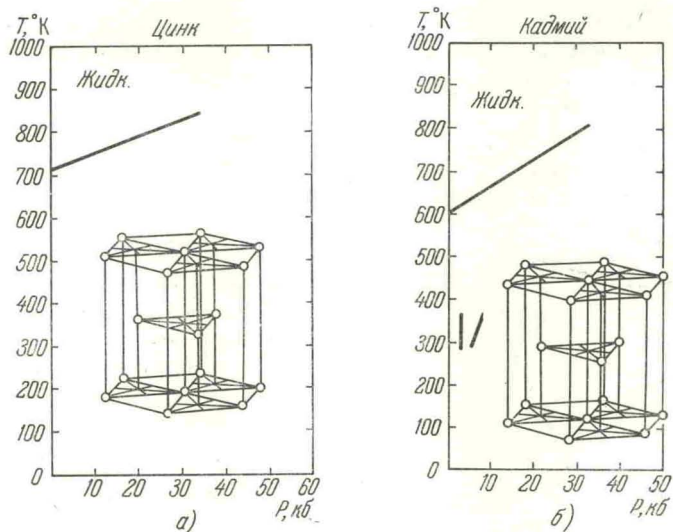


Рис. 9. $P - T$ -диаграммы Zn и Cd.

Кривые плавления получены методом ДТА⁴⁵. Участки границ между твердыми фазами Cd найдены по скачкам объема на монокристаллах⁴⁴.

кривой плавления. Так как модификация β -Hg устойчива при низких температурах и атмосферном давлении, ее исследовали с помощью низкотемпературной рентгеновской техники⁴⁹. Анализ показал, что фаза высокого давления β -Hg обладает структурой тетрагональной объемноцентрированной с двумя атомами в ячейке и отношением осей $c/a = 0,706$. В этой структуре каждый атом имеет двух ближайших соседей в направлении оси c , тем самым атомы как бы связываются в узкие вереницы, вытянутые вдоль этой оси. При исследовании электросопротивления у β -модификации ртути до 100 кбар полиморфизма³⁷ не было отмечено.

5. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Редкоземельные элементы отличаются большой близостью физических и химических свойств, что является следствием особенностей их электронного строения. Обычно эти металлы разделяют на две подгруппы — цериевую (от Ce до Gd) и иттриевую (от Tb до Lu); в пределах этих подгрупп свойства лантанидов сходны еще более. Мы рассмотрим лишь одно из этих свойств — полиморфизм.

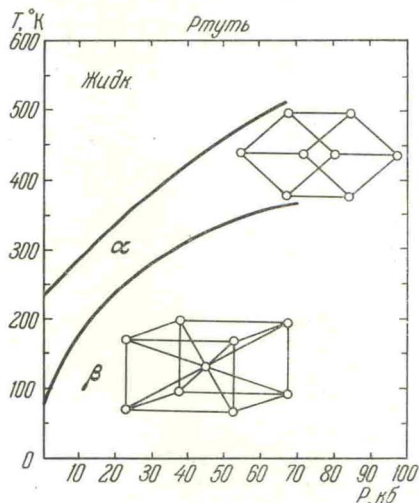


Рис. 10. Фазовая $P - T$ -диаграмма Hg (по данным работы⁴⁸).

При обычных условиях все элементы иттриевой подгруппы кристаллизуются со структурой гексагональной плотноупакованной типа магния (тип АЗ) с отношением осей $c/a = 1,6$. Исключение здесь составляет лишь иттербий, обладающий кубической гранецентрированной решеткой.

Среди элементов цериевой подгруппы наблюдается большее разнообразие кристаллических структур. α -лантан, α -празеодим и α -неодим имеют решетку гексагональную плотноупакованную (тип лантана АЗ') с отношением осей $c/a = 3,2$. Эта структура характеризуется сменой

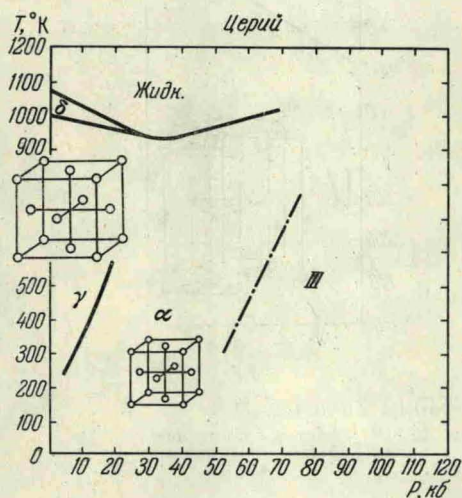


Рис. 11. Фазовая $P - T$ -диаграмма Ce (по работам ⁵¹ и ⁵³).

Граница $\gamma \rightarrow \alpha$ получена методом скачков объема, возможная граница фаз α -CeIII (штрих-пунктир) получена из кривых зависимости электросопротивления от давления.

Сейчас для всех лантанидов за весьма малым исключением установлен температурный полиморфизм, причем все высокотемпературные модификации имеют кубическую объемноцентрированную структуру. Для многих лантанидов известен полиморфизм и под действием высокого давления. Кажется весьма вероятным, что имеющие сходные свойства лантаниды будут обладать сходным полиморфизмом и проявят большое подобие в $P - T$ -диаграммах. К сожалению, мы располагаем сейчас слишком скудными сведениями относительно $P - T$ -диаграмм редких земель.

На рис. 11 показана $P - T$ -диаграмма церия. Превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ в церии — одно из самых примечательных хотя бы потому, что является изоморфным переходом; этот переход при комнатной температуре сопровождается значительным скачкообразным изменением объема, в то время как структура модификации высокого давления остается по-прежнему кубической гранецентрированной ⁴.

Обратный переход $\alpha \rightarrow \gamma$ с понижением давления идет с некоторым запозданием, гистерезисом, причем с ростом температуры этот гистерезис уменьшается. Уменьшается также ΔV (скачок объема при переходе) и ΔQ (теплота перехода). Это обстоятельство в свое время дало повод для предположения о том, что фазовая граница между α - и γ -модификациями закончится критической точкой с координатами 280°C , $18,5 \text{ кГ/см}^2$ ⁵⁰. Нужно сказать, что несколько позже увеличение точности эксперимента позволило продлить границу до координаты 400°C , 20 кГ/см^2 и дало возможность думать, что эта фазовая граница все же

Самарий также обладает гексагональной плотноупакованной решеткой, но с иной упаковкой слоев — АВАВВСАСА... — и отношением осей $c/a = 7,25$; однако истинной структурой самария является ромбоэдрическая. Металлический церий при обычных условиях имеет две стабильные фазы: одна из них — γ -церий с решеткой кубической гранецентрированной, другая — метастабильная фаза β -церий с гексагональной плотноупакованной типа АЗ, область стабильности которой на $P - T$ -диаграмме еще не определена. Европий обладает структурой кубической объемноцентрированной.

выходит на кривую плавления⁵. Однако недавние рентгеновские исследования показали, что при движении вдоль фазовой границы с увеличением температуры можно наблюдать постепенное сближение рефлексов (111) обеих фаз. Экстраполяция дала для координаты их полного слияния, т. е. для параметров возможной критической точки, значения $350-400^\circ\text{C}$ и $20-22 \text{ кбар}$ ⁵².

В случае $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода в церии мы имеем пока единственный пример, когда граница между двумя твердыми фазами заканчивается критической точкой.

Интересно отметить, что экстраполяция фазовой границы в этом случае приводит к широкому минимуму на кривой плавления, существование которого наблюдается только для церия.

На рис. 11 штрих-пунктирной линией обозначена граница между фазами α и CeIII; она замечена в работе⁵¹ по нерегулярностям зависимости электросопротивления церия от давления. Можно предположить, что структура модификации CeIII будет компактной, скорее всего гексагональной плотноупакованной.

Весьма близкими свойствами обладают лантан, празеодим и неодим. Как мы уже говорили, при обычных условиях они имеют кристаллическую структуру типа лантана ($A3'$) — гексагональную плотноупакованную с отношением осей $c/a = 3,2$, т. е. приблизительно вдвое большим, чем у обычных металлов, обладающих решеткой типа $A3$. При нагревании решетка типа $A3'$ изменяется в кубическую объемноцентрированную, как это чаще всего и наблюдается для металлов. У лантана при атмосферном давлении отмечена еще одна модификация β -La, имеющая структуру кубическую гранецентрированную типа $A1$. Высокотемпературная модификация, как это можно видеть из фазовой $P - T$ -диаграммы, которая дается на рис. 12, *a*, устойчива и при высоких давлениях. Исследование ее кристаллической структуры еще раз подтвердило идентичность высокотемпературной фазы фазе высокого давления и показало, что структура типа лантана ($A3'$) под давлением перестраивается в структуру кубическую гранецентрированную типа $A1$ ⁵⁵.

Точно таким же полиморфизмом обладают соседи лантана — празеодим и неодим. Полиморфизм празеодима ранее был установлен по скачку напряжения сдвига⁵⁶ и по скачку электросопротивления²¹ при 50 кбар , а у неодима никаких аномалий в свойствах не было найдено до 100 кбар ²⁰. Рентгеновская дифракция позволила с очевидностью показать, что у обоих этих металлов под давлением осуществляется перестройка кристаллической структуры по схеме $A3' - A1$, как и у лантана⁵⁵. К сожалению, $P - T$ -диаграмм для этих металлов не построено, но нам кажется весьма вероятным, что эти близкие аналоги лантана будут иметь очень сходные с ним $P - T$ -диаграммы. Эти гипотетические диаграммы с фазовыми границами, проведенными пунктирными линиями, мы приводим на рис. 12, *b* и *c*. Вполне вероятно, что отрицательный наклон между фазами $A3' - A1$ сохранится, но будет изменяться от элемента к элементу, и поэтому, если тройную точку между фазами $A3' - A2 - A1$ у лантана можно вообразить себе в поле отрицательных давлений, аналогичные тройные точки у Pr и Nd будут лежать уже в поле реальных давлений, причем у последнего — при больших давлениях. Такой вид $P - T$ -диаграмм может объяснить нам, почему у празеодима и неодима при атмосферном давлении не наблюдается модификация со структурой кубической гранецентрированной.

Далее встает вопрос: будет ли в этих металлах осуществляться изоморфный переход, аналогичный тому, который происходит в церии

при давлении всего 7 кбар и который сопровождается перестройкой решетки типа А1 в решетку гранцентрированную кубическую — сокращенную? Пока для подтверждения такого предположения нет данных, хотя осуществление такого перехода у La, Pr и Nd кажется вполне возможным.

В последнее время появились сообщения о полиморфизме под давлением у гадолиния⁵⁷ и самария⁵⁸. Как мы уже упоминали,

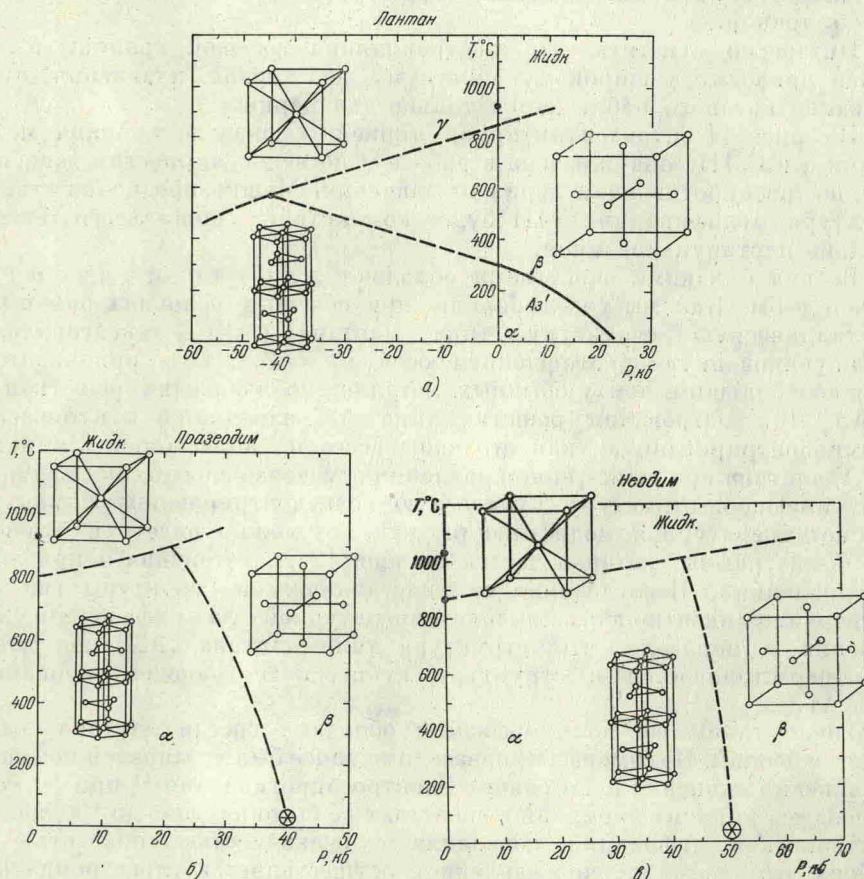


Рис. 12. $P - T$ -диаграммы La, Pr и Nd.

Граница между фазами α и β лантана найдена по скачкам электросопротивления⁵⁴. $P - T$ -диаграммы Pr и Nd — гипотетические. Достоверными являются $T_{\text{пл}}$, температуры перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ и координаты перехода из фазы α в фазу высокого давления⁵⁵.

самарий при обычных условиях обладает весьма примечательной кристаллической структурой. Если ее рассматривать в гексагональных осях, то эта ячейка оказывается очень сильно вытянутой в направлении оси c ; ее заполняют атомы, расположенные в десяти чередующихся слоях. Авторы работы⁵⁸ получили при давлении 40 кбар и температуре 300°C новую фазу, которая в метастабильном состоянии сохранилась и после снятия давления и была исследована с помощью рентгеновских лучей. Анализ дебаеграммы показал, что новая форма имеет структуру гексагональную плотноупакованную типа лантана АЗ'.

Однако вопрос о стабильности этой модификации самария под давлением будет разрешен окончательно только тогда, когда при данных

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 гранцентрированный (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

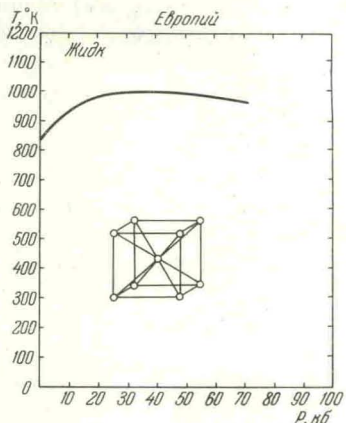


Рис. 13. $P - T$ -диаграмма Eu (по данным метода ДТА⁶⁵).

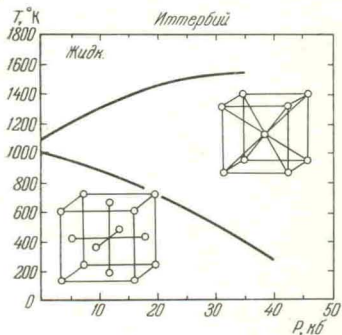


Рис. 14. Фазовая $P - T$ -диаграмма Yb (по данным метода ДТА⁶³).

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,

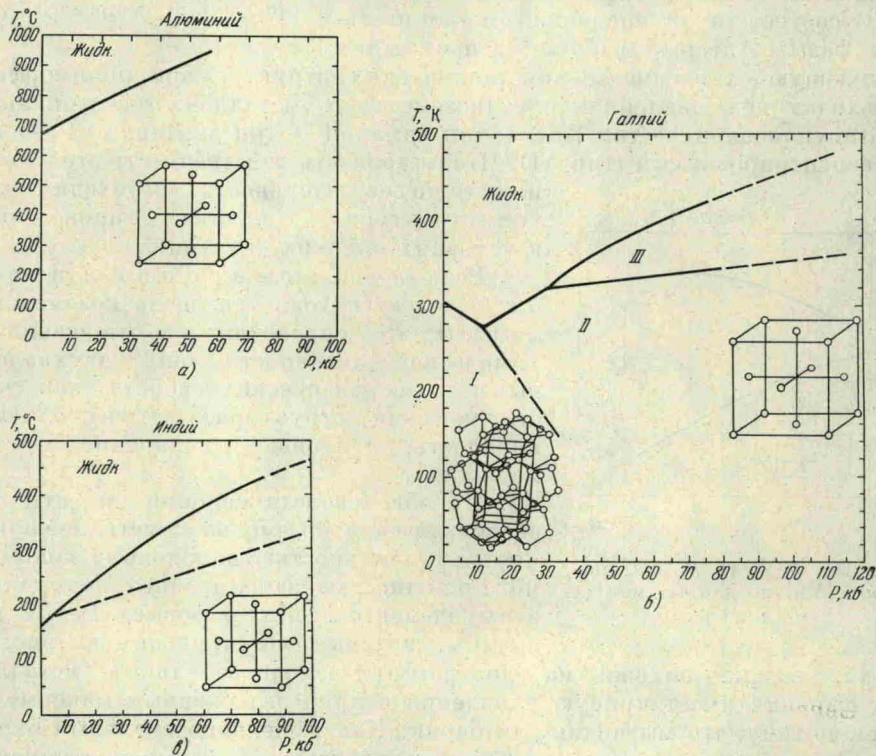


Рис. 15. Фазовые $P - T$ -диаграммы Al, Ga и In (по данным метода ДТА⁶⁵).

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

Алюминий 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

под действием давления до 100 кбар²⁰. Кривая плавления алюминия, найденная методом дифференциально-термического анализа в работе⁶⁵, показана на рис. 15, а.

Галлий в области давлений до 100 кбар имеет три модификации; его фазовая $P - T$ -диаграмма представлена на рис. 15, б. Фаза, существующая в области низких давлений, имеет орторомбическую структуру с восемью атомами в элементарной ячейке. Каждый атом в этой структуре имеет лишь одного ближайшего соседа (координационное число (к. ч.) равно 1), т. е. атомы собраны парами — «молекулами». Связь между такими парами в решетке довольно мала, и металл в этой структуре имеет низкую температуру плавления. С увеличением давления происходит изменение кристаллической структуры, модификация GaII, как показал рентгеноструктурный анализ под давлением⁶⁶, обладает решеткой тетрагональной гранецентрированной (к. ч. = 4,8) с весьма малым отличием оси c от оси a , так что отношение $c/a = 1,104$ при 30 кбар; примечательно, что именно такую структуру имеет при обычных условиях металлический индий — тип A6.

В работе⁶⁵ делается предположение, что структура фазы GaIII будет кубической объемноцентрированной (тип A2); это предположение вполне правдоподобно, так как большая часть высокотемпературных фаз металлов имеет именно такую структуру. Нам кажется, что вероятно также и другая возможность — структура кубическая гранецентрированная типа A1, ибо структура тетрагональная типа индия имеет столь малое отличие от куба гранецентрированного, что легко может перестраиваться в гранецентрированный куб под действием давления. Тетрагональная гранецентрированная решетка индия (тип A6, 4 ат/яч, к. ч. = 4) при обычных условиях имеет еще меньшую разницу между осями, $c/a = 1,077$.

Переход A6 → A1, как показал рентгеновский анализ, осуществляется у металлического индия при атмосферном давлении с увеличением температуры⁶⁷. Поэтому, казалось бы, граница между твердыми фазами может пойти так, как идет пунктирная линия на рис. 15, в. Конечно, указать место выхода ее на кривую плавления сейчас невозможно.

Итак, рассматривая элементы III-B группы, можно видеть у них общую тенденцию к гранецентрированной кубической структуре.

Следующий за индием в этой подгруппе таллий имеет $P - T$ -диаграмму (она представлена на рис. 16), отличную от диаграмм соседей по группе и весьма напоминающую $P - T$ -диаграммы циркония и титана.

Как видно из диаграммы, в области до 60 кбар таллий имеет три модификации. Фаза, стабильная при обычных условиях, обладает структурой гексагональной плотноупакованной типа A3, высокотемпературная фаза — структурой кубической объемноцентрированной. Подобно титану и цирконию высокотемпературная фаза таллия имеет большую плотность, чем низкотемпературная фаза, т. е. с ростом температуры происходит полиморфный переход с отрицательным скачком объема — удельный объем на атом уменьшается.

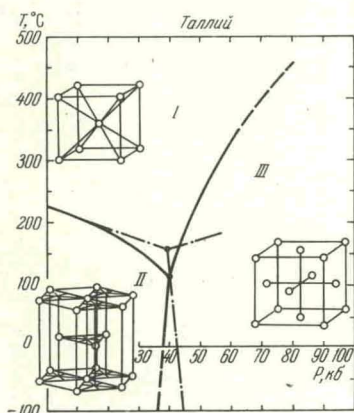


Рис. 16. Фазовая $P - T$ -диаграмма Tl (по данным метода ДТА⁶⁵).

Штрих-пунктиром показаны границы между фазами, найденные Бриджменом методом скачков объема⁶⁵.

Давление понижает температуру перехода $A3 \rightarrow A2$; граница между этими фазами имеет отрицательный наклон. При дальнейшем увеличении давления обе эти фазы претерпевают изменение; атомы перестраиваются в решетку кубическую гранецентрированную. Возможная структура фазы ТIII обсуждалась и с точки зрения термодинамических данных⁶⁹ и на основе концепции заполнения пространства атомами⁷⁰; авторы обеих работ пришли к заключению, что эта модификация будет иметь структуру кубическую гранецентрированную типа А1. Рентгеноструктурный анализ этой фазы под давлением доказал справедливость этих предложений¹⁶.

7. МЕТАЛЛЫ IV-A ГРУППЫ

Полиморфизмом совершенно особого рода обладают титан, цирконий и гафний. Существующие при обычных условиях их α -фазы с решеткой гексагональной плотноупакованной (тип А3) претерпевают изменение и с увеличением температуры (в β -форму), и с ростом давления (в ω -форму). Для титана и циркония методом дифференциально-термического анализа найдены границы между α - и β -модификациями, а для

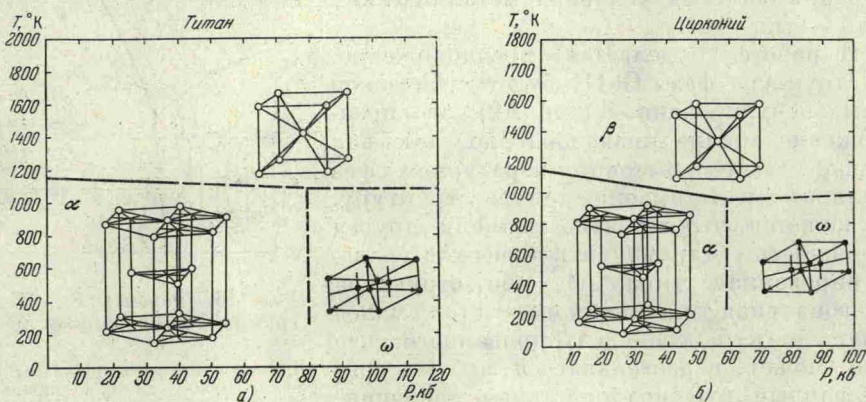


Рис. 17. Фазовые диаграммы Ti и Zr (по данным метода ДТА⁷¹).

циркония, вдобавок, определены участки границы между фазой высокого давления ω и модификациями α и β . Мы приводим на рис. 17, а $P - T$ -диаграмму титана, а на рис. 17, б $P - T$ -диаграмму циркония (по работе⁷¹).

Высокотемпературные β -фазы этих металлов обладают структурой объемноцентрированной кубической, как и у большинства металлов. Однако все же эти переходы являются аномальными, так как сопровождаются скачкообразным уменьшением объема, после чего высокотемпературная β -модификация имеет плотность большую, чем у α -фазы.

Это обстоятельство могло бы служить основанием для предположения о том, что фаза высокого давления будет иметь ту же структуру. К такому же выводу привело и рассмотрение фазы высокого давления с точки зрения термодинамических данных⁷². И на самом деле, рентгеноструктурный анализ этих металлов, проведенный при давлениях больше давлений перехода, показал, что фазы высокого давления у титана и циркония обладают структурой кубической объемноцентрированной⁷³. Фаза давления титана и циркония была названа ω -фазой по аналогии со структурой, встречающейся у сплавов титана и циркония^{74, 75}. Высокотемпературная β -фаза этих металлов и фаза высокого давления, ω -фаза, не подобны тождественно, однако их можно считать изоморфными.

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 A9), кремний и германий — кубическую алмазную (тип A4), белое олово (β -Sn) имеет решетку тетрагональную объемноцентрированную (тип A5), а свинец — кубическую гранецентрированную (тип A1). 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, а сплошной линией мы воспроизводим фазовую диаграмму углерода по работе ⁷⁶. Стабильной формой углерода при обычных условиях является графит, а метастабильной — алмаз. Граница между этими двумя фазами по данным работы ⁷⁶ 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 ⁷⁸, 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 ⁷⁷ 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 ⁷⁹. На рис. 18, а гипотетические границы между фазами, предложенные этими авторами, проведены штрих-пунктирными линиями. В данном случае скачки объема графита, найденные в ударных волнах ⁷⁸, 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 наклоном⁷⁷. Если со временем эти предположения оправдаются, то

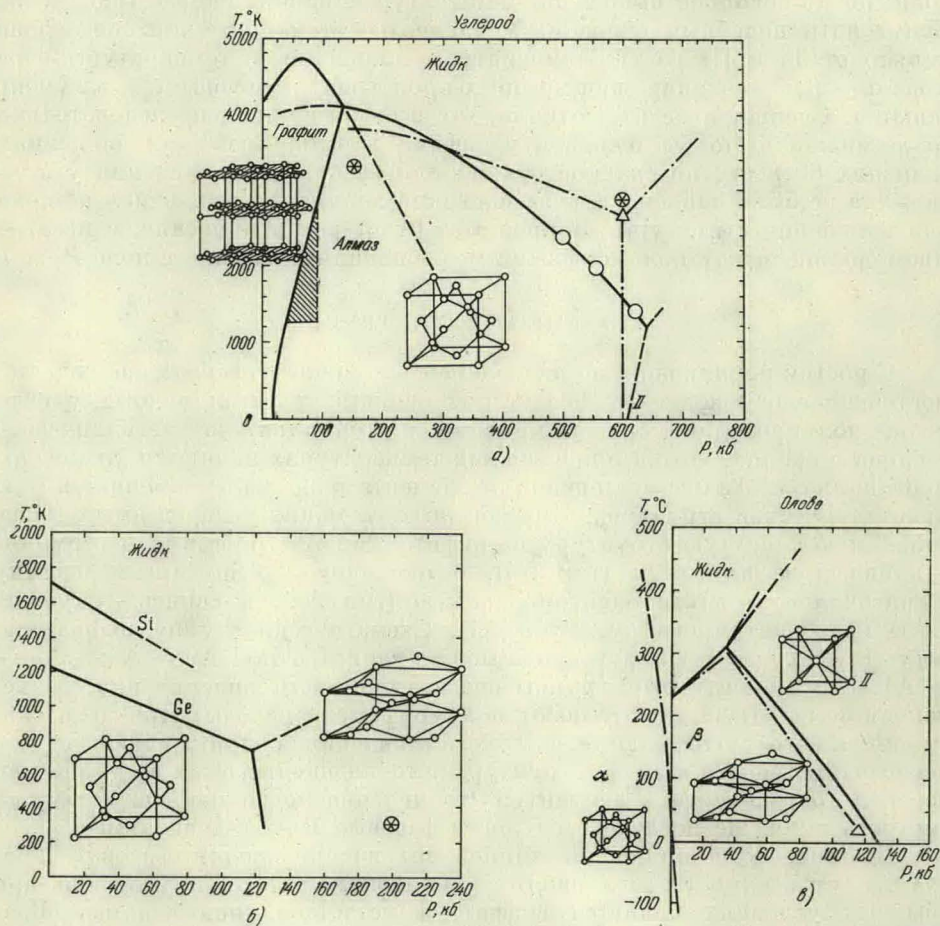


Рис. 18. а) Фазовая $P - T$ -диаграмма С (по данным⁷⁶). Звездочками отмечены тройные точки диаграммы, найденные в работе⁷⁷, кружками — координаты скачков объема, полученных в ударных волнах⁷⁸. Штрих-пунктирными линиями нанесены фазовые границы и треугольником — координаты тройной точки, предложенные в работе⁷⁹. Заштрихована область практического получения искусственных алмазов; б) $P - T$ -диаграммы Si и Ge, полученные методом ДТА⁷⁹. Звездочкой отмечены условия полиморфного перехода в Si⁸¹. $P - T$ -диаграмма Sb получена методом ДТА⁷⁹ (сплошная линия); пунктиром обозначены фазовые границы $\alpha - \beta$, найденные расчетным путем⁷⁹, штрих-пунктиром — границы, обнаруженные с помощью рентгеноструктурного анализа под давлением²⁵.

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 анализа⁷⁹. Полупроводниковые кремний и германий под давлением 200

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° С происходит перестройка этой решетки, модификация α -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 β -Sn и кривая плавления α -Sn рассчитаны. Под действием давления β -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 (α -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, α -Sn) → тетрагональная объемноцентрированная А5 (графит-II, SiII, GeII, β -Sn) → псевдокубическая объемноцентрированная (SnII) → кубическая гранецентрированная А1 (Pb) → гексагональная плотноупакованная А3 (PbII).

Смена кристаллических структур под действием давления сопровождается ростом k . 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

пунктирной линией. Мы склонны думать, что структура фазы AsII скорее всего кубическая примитивная; убедиться в этом нам поможет рассмотрение фазовых $P - T$ -диаграмм сурьмы и висмута.

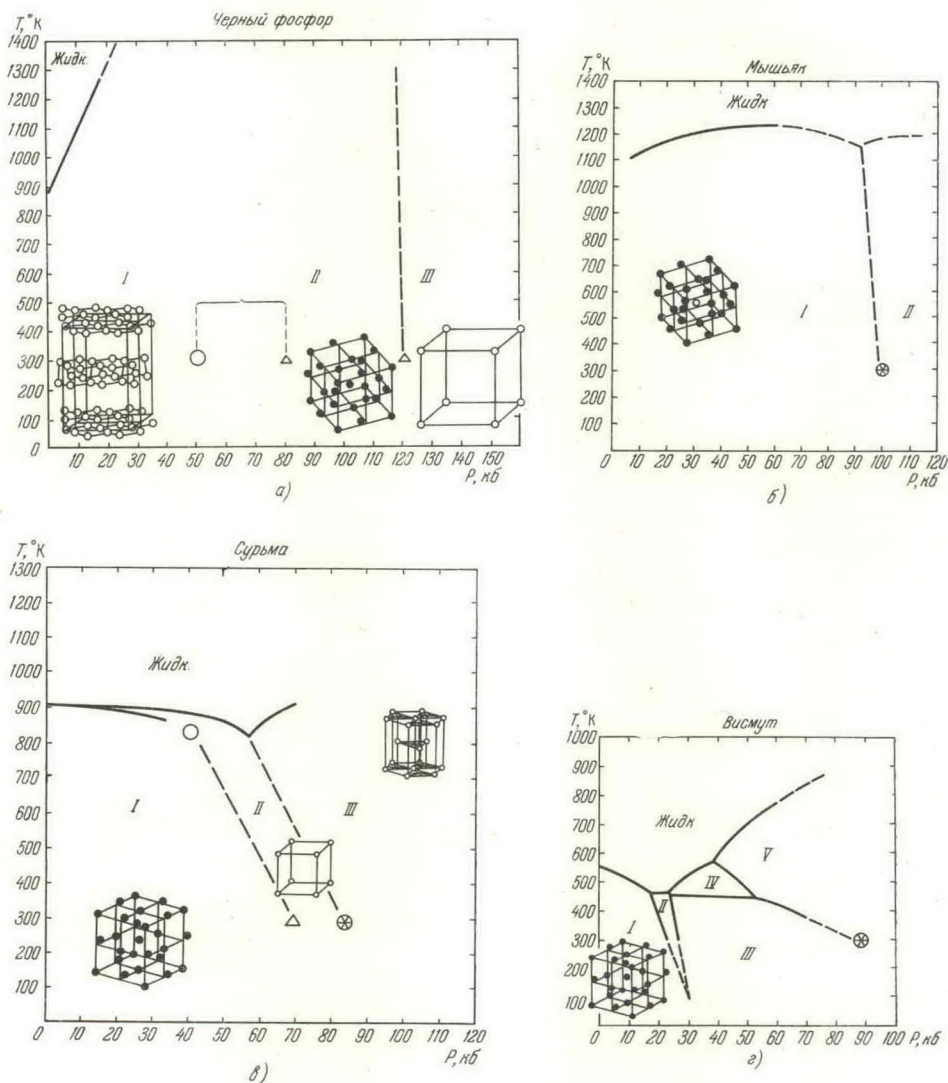


Рис. 19. а) $P - T$ -диаграмма черного фосфора. Кривая плавления найдена методом ДТА 87; кружком отмечены условия, где были обнаружены скачок объема 20, треугольником — координаты переходов, зафиксированных методом рентгеновской дифракции 88. б) $P - T$ -диаграмма As. Кривая плавления определена методом ДТА в работе 89; звездочкой обозначены координаты полиморфного перехода, отмеченного по скачку электросопротивления 21; в) $P - T$ -диаграмма сурьмы. Верхняя кривая плавления найдена в работе 89, нижняя — в работе 87. Кружком обозначена предполагаемая тройная точка 87, треугольником — координата полиморфного перехода, найденного рентгеноструктурным анализом 90, звездочкой — координата перехода, отмеченного по скачку электросопротивления в работе 91. г) $P - T$ -диаграмма висмута по данным метода ДТА 89.

Металлическая сурьма, имеющая структуру типа A7, является аналогом своих соседей по группе — мышьяка и висмута; сейчас известны

три модификации сурьмы. Ее кривая плавления найдена до 70 *кбар*, и, как это можно видеть из рис. 19, *в*, для первых двух фаз кривая плавления имеет отрицательный наклон, для третьей — положительный. В работе⁸⁹ на кривой плавления обнаружен один минимум — выход границы между двумя твердыми фазами SbII и SbIII. Кривая плавления, идущая на рис. 19, *в* ниже первой, определена в работе⁸⁷. Интересно отметить, что в этой работе было сделано предположение о том, что на *P* — *T*-диаграмме сурьмы должна существовать еще одна тройная точка, имеющая координаты 37 *кбар* и 840° К. Вероятнее всего, эта предполагаемая тройная точка существует на самом деле и является местом выхода на кривую плавления границы между твердыми фазами SbI и SbII. Полиморфный переход SbI — SbII сопровождается очень малым скачком объема, поэтому не обнаруживается в аппаратах со «свободным поршнем», фиксирующим скачки объема при полиморфных переходах. Однако существование этой модификации было с очевидностью показано в результате рентгеноструктурного исследования⁹⁰. При увеличении давления до 70 *кбар* дифракционная картина от обычной модификации SbI исчезала и появлялись рефлексy от фазы высокого давления SbII. Анализ результатов показал, что эта модификация имеет структуру кубическую примитивную. Рентгеновский анализ дал возможность установить структуру и третьей фазы сурьмы — SbIII, появляющейся при 85 *кбар*; она оказалась гексагональной плотноупакованной типа A3 с отношением осей $c/a = 1,58$.

Подробнее всего исследована фазовая *P* — *T*-диаграмма висмута. Мы воспроизводим ее на рис. 19, *г* по работе⁸⁹. Судя по этой диаграмме, в интервале давлений до 100 *кбар* сосуществуют пять полиморфных модификаций. Нужно заметить, что Бриджмен видел все восемь модификаций в этом интервале давлений³⁷. Кристаллическая структура известна лишь для обычного висмута ViI — она ромбоэдрическая типа A7. В последнее время делалось несколько попыток получить рентгенограммы от фаз высокого давления висмута, однако все они не увенчались успехом^{16, 92-94}. Это связано, во-первых, с весьма узкой областью устойчивости модификации ViII. Полученные дебаграммы, вероятно, явились результатом съемки сразу трех модификаций висмута, ViI, ViII, ViIII, потому что в рентгеновских камерах давления обычно существует некоторый градиент давления. Кроме того, рентгеновские съемки этого элемента под давлением затрудняются его слишком малой рассеивающей способностью, так что на полученных рентгенограммах вполне возможна потеря рефлексов со слабой интенсивностью.

Не имея результатов рентгеновского анализа фаз высокого давления висмута, мы можем сейчас только строить различные предположения относительно их структур. Например, в работе⁸⁹ делается заключение, что структура модификации ViII близка к гексагональной с тремя атомами в ячейке, потому что в сплавах Vi — Ti имеется фаза, построенная по типу твердых фаз замещения, которая обладает гексагональной неупорядоченной структурой. Другие авторы⁹⁴ полагают, что решетка фазы ViII будет весьма близкой к кубической объемноцентрированной, потому что вблизи кривой плавления в жидком висмуте обнаружена восьмикратная координация, т. е. каждый атом имеет восемь ближайших соседей⁹⁵, а сейчас уже можно перечислить несколько примеров, когда структура фазы высокого давления вещества имеет ту же координацию, что и жидкость вблизи кривой плавления.

В работе⁹⁴ делаются предположения относительно кристаллических структур и других модификаций висмута: ViII → A2, ViIII → A3, ViIV → A2, ViV → A1.

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

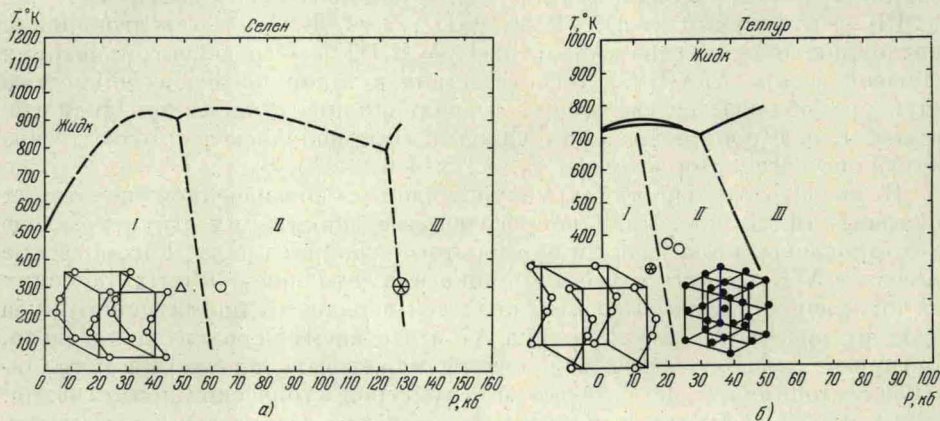


Рис. 20. а) Возможная $P - T$ -диаграмма Se. Кривая плавления определена по скачкам объема⁹⁷; отмечены координаты полиморфных переходов: кружком — излом на кривой зависимости декремента объема от давления³⁷, звездочками — скачки электросопротивления^{21, 98}. б) Фазовая $P - T$ -диаграмма теллура, построенная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

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 $TeI \rightarrow TeII$ 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

цепочечная структура исходного теллура типа А8 под давлением переходит в слоистую структуру типа мышьяка А7; было показано, что переход этот не сопровождается ни скачком объема, ни изменением плотности.

Возможно, фазовая граница $TeI - II$ выходит на максимум кривой плавления. Дальнейшее изменение структуры происходит при 45 кбар; это видно из дебаеграммы, которая была получена от фазы $TeIII$ под давлением, однако расшифровать ее пока еще не удается¹⁰². Если сравнить теперь фазовые $P - T$ -диаграммы селена и теллура, то будет ясно, что они не являются исключением из общего правила — диаграмма теллура является сжатым вариантом диаграммы селена. Это обстоятельство позволяет думать, что селен будет обладать точно таким же полиморфизмом, а именно $A8 \rightarrow A7$.

Следует отметить также, что у этих двух элементов также можно ожидать появления модификации со структурой кубической примитивной, так как полоний, следующий в этой группе за теллуrom, обладает структурой примитивной кубической.

11. ГРУППА ЖЕЛЕЗА

Фазовая $P - T$ -диаграмма железа изучена в очень широком диапазоне давлений и температур. При атмосферном давлении до температуры 1179° К стабильна модификация α -Fe со структурой кубической объемноцентрированной, которая затем сменяется фазой γ -Fe с решеткой кубической гранецентрированной. При дальнейшем нагреве ($T = 1674^\circ K$)

за фазой с гранецентрированной кубической решеткой следует высокотемпературная форма δ -Fe, которая, как и большинство высокотемпературных модификаций, имеет структуру типа А2—куб объемноцентрированный.

На рис. 21 показана фазовая $P - T$ -диаграмма — результат обработки данных очень многих авторов¹⁰³. Большое количество работ посвящено изучению равновесной кривой между α - и γ -фазами. Она определялась dilatометрически¹⁰⁴, по скачкам электросопротивления^{105, 106}, по теплотам перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ ¹⁰⁷, по скачкам теплопроводности¹⁰⁶ и в ударных волнах^{108, 109}.

Резкое изменение наклона этой границы дало основание предполагать, что здесь на фазовой диаграмме находится тройная точка и что, кроме α - и γ -фаз, существует еще одна модификация железа; она была названа ϵ -Fe по аналогии с ϵ -фазой кобальта.

Справедливость этого предположения доказал рентгеноструктурный анализ, с помощью которого было показано, что ϵ -Fe имеет структуру гексагональную плотноупакованную типа А3^{103, 17}.

Фазовые границы $\gamma - \delta$ и $\gamma - \epsilon$ экспериментально не определялись, они вычислены в работе¹⁰³, а кривая плавления определена с помощью дифференциально-термического анализа¹¹⁰. ϵ -фаза железа, вероятно, устойчива до весьма высоких давлений; во всяком случае в ударных

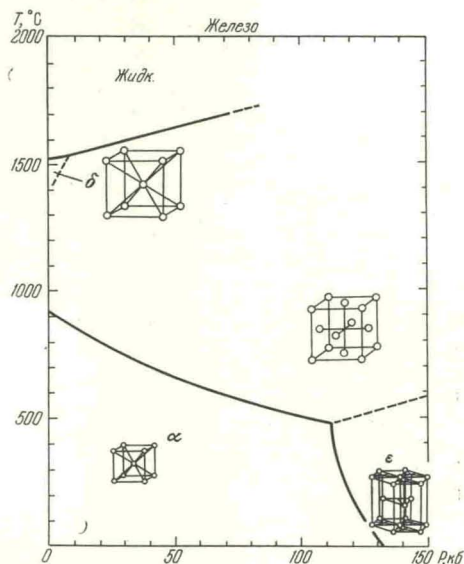


Рис. 21. Фазовая $P - T$ -диаграмма железа.

Кривая плавления определена методом ДТА¹¹⁰. Границы $\alpha - \gamma$ и $\alpha - \epsilon$ построены по данным различных методов, фазовые границы $\gamma - \delta$ и $\gamma - \epsilon$ вычислены в¹⁰³.

волнах до 4000 *кбар* не было обнаружено каких-либо скачкообразных изменений плотности исследуемого вещества ¹¹¹.

Обратимся теперь к соседям железа — к о б а л ь т у и н и к е л ю. Кобальт при обычных условиях имеет две модификации: гексагональная типа АЗ (ϵ -Со) стабильна до 755° К, после чего появляется высокотемпературная γ -фаза со структурой кубической гранецентрированной (тип А1), существующая вплоть до плавления. У никеля полиморфизма не найдено, он обладает структурой кубической гранецентрированной типа А1.

Как и во всех рассмотренных ранее случаях, мы можем сказать, что в группе железа с увеличением порядкового номера происходит смещение фазовых $P - T$ -диаграмм в сторону меньших давлений и температур. Кубическая гранецентрированная и гексагональная фазы, сосуществующие в железе в условиях высоких давлений, сменяют друг друга в кобальте уже при атмосферном давлении; температура перехода при этом ниже, чем у железа.

Практическим выводом из такого рассмотрения может быть заключение о том, что у никеля при некотором давлении можно ожидать существование ϵ -фазы со структурой гексагональной плотноупакованной типа АЗ.

Фазовые $P - T$ -диаграммы построены далеко не для всех элементов периодической системы, и потому, делая попытку обобщить уже известные факты, мы были вынуждены оставить без внимания много интересных веществ.

Знание $P - T$ -диаграмм позволяет нам оценить те процессы, которые приводят к смене кристаллических структур; кроме того, опираясь на существующие последовательности в смене полиморфных модификаций внутри каждой группы таблицы, мы можем уже сейчас строить предположения о структурах не исследованных еще рентгенографически или вообще труднодоступных модификаций высокого давления. Кроме того, знание кристаллических структур фаз высокого давления веществ или хотя бы предположения о них помогут нам в поисках новых веществ под давлением с заранее заданными свойствами.

* * *

Итак, рассмотрев фазовые $P - T$ -диаграммы некоторых элементов периодической таблицы, мы могли убедиться в том, что свойства периодичности распространяются и на фазовые диаграммы. Мы могли убедиться и в том, что $P - T$ -диаграммы элементов одной и той же группы имеют весьма схожий общий вид, однако они постепенно изменяются, стягиваясь в области меньших давлений и температур по мере роста порядкового номера. Многообразие элементов соответствует многообразию форм фазовых границ. Общей тенденцией при полиморфизме элементов под действием давления является смена более рыхлых кристаллических структур структурами более плотными, обладающими большим координационным числом. На фоне общего правила можно указать ряд случаев, когда по мере роста давления за структурой с большим коэффициентом заполнения пространства следует структура с меньшим значением ϕ . Электронные переходы в ряде случаев сопровождаются также сохранением структуры, как это происходит, например, с цезием при 7 *кбар*, с цезием при 42,5 *кбар* и, возможно, с барием при 17 *кбар*. Примечательно, что последовательность в смене кристаллических структур одинакова для всех элементов группы и, кроме того, для ряда групп она совпадает с последовательностью, в которой одна структура следует за другой в группе по мере роста порядкового номера элементов.

В некоторых случаях оказывается, что $P - T$ -диаграмма элемента имеет больше сходства с диаграммами элементов соседней группы, например диаграмма бария похожа на диаграммы щелочных металлов.

Следует отметить также, что для предположений о виде кристаллической структуры модификации высокого давления могут быть учтены такие моменты, как существование подобных структур у твердых растворов этих элементов, величина скачка объема при переходе и вид кривой электросопротивления в районе давления перехода; важно также и то обстоятельство, что в ряде случаев координационное число фазы высокого давления равно координационному числу жидкой фазы вблизи кривой плавления.

Все это вместе взятое послужило основанием для ряда предположений о возможных структурах модификации высокого давления некоторых элементов. Возможно, что бериллий после перехода при 93 кбар будет кубическим объемноцентрированным, кальций при 375 кбар будет иметь переход также в структуру кубическую объемноцентрированную. У ртути возможна структура гексагональная плотноупакованная типа магния, а у галлия и индия вполне вероятен переход в структуру кубическую гранецентрированную без скачка объема. У всех элементов IV-A группы могут существовать фазы со структурой гексагональной плотноупакованной, включая и углерод. У элементов V-A и VI-A групп можно ожидать появление модификаций со структурой кубической примитивной, а у никеля при высоких давлениях должна существовать фаза со структурой гексагональной плотноупакованной.

Аналогичные закономерности можно наблюдать не только на фазовых $P - T$ -диаграммах простых элементов, но и на диаграммах некоторых простых соединений, в частности галогенидов щелочных металлов, соединений типа АВ, окислов и тому подобных соединений.

Институт физики высоких давлений АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Верещагин, А. И. Лихтер, ДАН СССР 86, 745 (1952).
2. Ю. Н. Рябинин, ДАН СССР 104, 721 (1955).
3. П. Гамбош, Статистическая теория атома и ее применение, М., ИЛ, 1951.
4. A. Lawson, Ting Yuan Tang, Phys. Rev. 76 (2), 325 (1949).
5. R. Sternheimer, Phys. Rev. 78, 235 (1950).
6. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 427 (1956).
7. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ 36 (6), 1797 (1960).
8. J. H. Poynting, Phil. Mag. 12, 32, 232 (1881).
9. A. Eucken, F. M. Müller-Poilleits, Lehrbuch der Physik, Bd. 3 (4), Braunschweig, Vieweg, 1926, стр. 492.
10. G. Tammann, Ann. d. Phys. 37, 975 (1912).
11. P. W. Bridgman, Phys. Rev. 6, 1 (1915).
12. C. Domb, Nuovo cimento 9, Suppl. 9 (1958).
13. F. E. Simon, Farnas Memorial Volume, Research Council of Israel, No. 1, Special Publ., Jerusalem, 1952, стр. 37.
14. Дж. Джемисон, А. Лоусон, в сб. «Современная техника сверхвысоких давлений», под ред. Р. Венторфа, М., Изд-во «Мир», 1964, стр. 118.
15. Л. Ф. Верещагин, в кн.: К. Свенсон, Физика высоких давлений, М., ИЛ, 1963, стр. 325.
16. G. J. Piermarini, C. E. Weir, J. Res. Nat. Bur. Stand. A66, 325 (1962).
17. J. C. Jamieson, A. W. Lawson, J. Appl. Phys. 33 (3), 776 (1962).
18. E. A. Perez-Albuerne, K. F. Forsgren, H. G. Drickamer, Rev. Sci. Instrum. 35 (1), 29 (1964).
19. J. D. Barnett, H. T. Hall, Rev. Sci. Instrum. 35 (2), 175 (1964).
20. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 76 (3), 71 (1948).
21. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 81, 165 (1952).

22. H. T. Hall, L. Merrill, J. D. Barnett, *Science* **146** (No. 3649), 1297 (1964).
23. G. C. Kennedy, A. Jayaraman, R. C. Newton, *Phys. Rev.* **126** (4), 1363 (1962).
24. R. A. Stager, H. G. Drickamer, *Phys. Rev. Letts.* **12** (1), 19 (1964).
25. J. D. Barnett, R. B. Bennion, H. T. Hall, *Science* **141** (No. 3585), 1041 (1963).
26. J. C. Jamieson, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, Horston Meeting, November 1962.
27. G. C. Kennedy, A. Jayaraman, R. C. Newton, *J. Geophys. Res.* **67** (6), 2559 (1962).
28. R. A. Stager, H. G. Drickamer, *Phys. Rev.* **132** (1), 124 (1963).
29. C. S. Barrett, *Acta Crystallogr.* **9**, 671 (1956).
30. F. P. Bundy, *Phys. Rev.* **115**, 274 (1959).
31. G. C. Kennedy, P. N. La Mori, в сб. *Progress in Very High Pressure Research* (ed. by F. P. Bundy), John Wiley and Sons, New York, 1962, стр. 304.
32. Е. С. Алексеев, Р. Г. Архипов, *ФТТ* **4** (5), 1077 (1962).
33. A. J. Martin, A. Moore, *J. Less-common Metals* **1**, 85 (1959).
34. A. R. Marder, *Science* **142** (No. 3593), 664 (1963).
35. R. A. Stager, H. G. Drickamer, *Phys. Rev.* **131** (6), 2524 (1963).
36. A. Jayaraman, W. Klement, Jr., G. C. Kennedy, *Phys. Rev.* **132** (4), 1620 (1963).
37. P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **74**, 425 (1942).
38. J. F. Smith, O. N. Carlson, R. W. Vest, *J. Electrochem. Soc.* **103**, 409 (1956).
39. D. B. McWhan, A. Jayaraman, *Appl. Phys. Letts.* **3** (8), 129 (1963).
40. A. Jayaraman, W. Klement, Jr., G. C. Kennedy, *Phys. Rev. Letts.* **10** (9), 387 (1963).
41. B. C. Deaton, D. E. Bowen, *Appl. Phys. Letts.* **4**(6), 97 (1964).
42. P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **72** (5), 207 (1938).
43. J. D. Barnett, R. B. Bennion, H. T. Hall, *Science*, No. 3580, 534 (1963).
44. P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **60**, 346 (1925).
45. В. П. Бутузов, Е. Г. Понятовский, Г. И. Шаховский, *ДАН СССР* **109** (3), 519 (1956).
46. J. C. Jamieson, *J. Geol.* **65** (3), 334 (1957).
47. N. Thompson, D. J. Millard, *Phil. Mag.* **43**, 422 (1952).
48. W. Klement, Jr., A. Jayaraman, G. C. Kennedy, *Phys. Rev.* **131** (1), 1 (1963).
49. M. Atoji, J. E. Schirber, C. A. Swenson, *J. Chem. Phys.* **31** (6), 1628 (1959).
50. Е. Г. Понятовский, *ДАН СССР* **120**(5), 1021 (1958).
51. Л. Д. Лившиц, Ю. С. Геншафт, В. К. Марков, *ЖЭТФ* **43** (4) 1262, (1962).
52. B. L. Davis, L. H. Adams, *Solid State Comm.* **1**(7), 241 (1963).
53. A. Jayaraman, *Phys. Rev.* **A137** (1), 179 (1965).
54. D. McWhan, P. W. Montgomery, H. D. Stromberg, G. Jura, *J. Phys. Chem.* **67** (11), 2308 (1963).
55. G. J. Piermarini, C. E. Weir, *Science* **144** (No. 3614), 69 (1964).
56. P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **71**, 387 (1936).
57. A. Jayaraman, R. C. Sherwood, *Phys. Rev. Letts.* **12** (1), 22 (1964).
58. A. Jayaraman, R. C. Sherwood, *Phys. Rev. Letts.* **12** (10), 3 (1964).
59. R. B. Aust, H. G. Drickamer, *Science* **140** (No. 3568), 817 (1963).
60. R. H. Wentorf, J. S. Kasper, *Science* **139** (No. 3552), 338 (1963).
61. P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **82**, 95 (1953).
62. R. A. Stager, H. G. Drickamer, *Phys. Rev.* **133**, 830 (1964).
63. A. Jayaraman, *Phys. Rev.* **A135** (4), 1056 (1964).
64. H. T. Hall, J. D. Barnett, L. Merrill, *Science* **139**, 111 (1963).
65. A. Jayaraman, W. Klement, Jr., G. C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Sol.* **24**, 7 (1963).
66. Л. Ф. Верещагин, С. С. Кабалкина, З. Д. Троицкая, *ЖЭТФ* **43** (5), 1265 (1964).
67. W. B. Pearson, в сб. *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, New York, 1958, стр. 692.
68. P. W. Bridgman, *Phys. Rev.* **48**, 893 (1935).
69. L. Kaufman, *Acta Met.* **9**, 896 (1961).
70. E. Parthe, *Zs. Kristallogr.* **115**, 52 (1961).
71. A. Jayaraman, W. Klement, Jr., G. C. Kennedy, *Phys. Rev.* **131**(2), 644 (1963).
72. L. Kaufman, *Acta Met.* **7**, 575 (1959).
73. J. C. Jamieson, *Science* **140** (No. 3562), 72 (1963).

74. Ю. А. Богарядский, Г. И. Розова, В. В. Саганова, ДАН СССР 105 (6), 1225 (1955).
75. B. A. Hatt, J. A. Roberts, Acta Met. 8, 575 (1960).
76. F. P. Bundy, Science 137, 1057 (1962).
77. A. Jayaraman, R. C. Newton, G. C. Kennedy, International Conference on Diamonds, Paris, 1962.
78. B. J. Alder, R. H. Christian, Phys. Rev. Letts. 7, 367 (1961).
79. A. Jayaraman, W. Klement, Jr., G. C. Kennedy, Phys. Rev. 130 (2), 540 (1963).
80. G. A. Samara, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 37, 471 (1962).
81. S. Minomura, H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids 29, 451 (1962).
82. J. C. Jamieson, Science 139 (No. 3556), 762 (1963).
83. R. A. Stager, A. S. Balchan, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 37 (5), 1154 (1962).
84. M. J. P. Musgrave, J. Phys. Chem. Solids 4, 557 (1963).
85. A. S. Balchan, H. G. Drickamer, Rev. Sci. Instrum. 32, 308 (1961).
86. W. Klement, Jr., J. Chem. Phys. 38, 298 (1963).
87. В. П. Бутузов, Кристаллогр. 2, 536 (1957).
88. J. C. Jamieson, Science 139 (No. 3561), 1291 (1963).
89. W. Klement, Jr., A. Jayaraman, G. C. Kennedy, Phys. Rev. 131 (2), 632 (1963).
90. С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, В. П. Мылов, ДАН СССР 152 (3), 585 (1963).
91. Л. Ф. Верещагин, А. А. Семерчан, Н. Н. Кузин, С. В. Попова, ДАН СССР 136, 32 (1961).
92. Л. Ф. Верещагин, И. В. Брандт, ДАН СССР 108 (3), 423 (1956).
93. J. C. Jamieson, A. W. Lawson, N. D. Nachtrieb, Rev. Scient. Instr. 30 (11), 1016 (1959).
94. J. C. Jamieson, A. W. Lawson, в сб. Modern Very High Pressure Technique (ed. by R. H. Wentorf, Jr.), Butterworths Scient. Publ., London, 1962, стр. 70.
95. P. C. Sharragh, J. I. Petz, R. F. Kruch, J. Chem. Phys. 32, 241 (1960).
96. А. А. Абрикосов, Л. А. Фальковский, ЖЭТФ 43, 1089 (1962).
97. S. E. Vabb, Jr., J. Chem. Phys. 37 (4), 922 (1962).
98. A. S. Balchan, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 34 (6), 1948 (1961).
99. G. C. Kennedy, R. C. Newton, в сб. Solids under Pressure (ed. by W. Paul and D. M. Warschauer), McGraw-Hill, New York, 1963, стр. 171.
100. Н. А. Тихомирова, С. М. Стишов, ЖЭТФ 43, 2321 (1962).
101. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 81, 233 (1952).
102. С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, Б. М. Шуленин, ЖЭТФ 45 (6), 2073 (1963).
103. T. Takachashi, W. A. Bassett, Science 145 (No. 3631), 483 (1964).
104. F. Birch, Amer. J. Sci. 238, 192 (1940).
105. L. Kaufman, A. Leyenaar, J. S. Harvey, в сб. Progress in Very High Pressures Research (ed. by F. P. Bundy), John Wiley and Sons, New York, 1962, стр. 90.
106. E. V. Clougherty, L. Kaufman, в сб. High Pressure Measurement (ed. by Giardini and Lloyd), Butterworths, Washington, 1963, стр. 152.
107. G. C. Kennedy, R. C. Newton, в сб. Solids under Pressure (ed. by W. Paul and D. M. Warschauer), McGraw-Hill, New York, 1963, стр. 163.
108. J. D. Barnett, E. C. Peterson, S. Minshall, J. Appl. Phys. 27, 291 (1956).
109. P. C. Johnson, B. A. Stein, R. S. Davis, J. Appl. Phys. 33, 557 (1962).
110. H. M. Strong, в сб. High Pressure Research (ed. by F. P. Bundy), John Wiley and Sons, New York, 1961, стр. 182.
111. Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников, В. Н. Леденев, В. И. Щучихин, М. И. Бражник, ЖЭТФ 34, 874 (1958).
112. И. С. Болгов, Ю. Н. Смирнов, В. А. Финкель, ФММ 17, 877 (1964).

ИНДЕКС
71004