

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

---

На правах рукописи

ДЕГТЯРЕВА Валентина Феогниевна

**Структура и устойчивость  
фаз высокого давления  
в бинарных сплавах *sp* металлов**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация  
на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Черноголовка

2002

# Содержание

|                                                                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Введение</b>                                                                                                       | <b>6</b>  |
| <b>Глава 1. Структурные превращения при высоких давлениях в элементах и бинарных соединениях: основные тенденции.</b> | <b>18</b> |
| 1.1 Давление как термодинамический параметр характеристики состояния вещества.                                        | 18        |
| 1.2 Тенденции структурных превращений под давлением для элементов В - подгрупп.                                       | 22        |
| 1.2.1 Элементы групп I - III (В - подгрупп).                                                                          | 22        |
| 1.2.2 Элементы IV В.                                                                                                  | 24        |
| 1.2.3 Элементы V В.                                                                                                   | 27        |
| 1.2.4 Элементы VI - VII В.                                                                                            | 29        |
| 1.3 Структурные превращения в металлах, связанные с электронными переходами.                                          | 31        |
| 1.3.1 Переходные металлы.                                                                                             | 31        |
| 1.3.2 Щелочные и щелочно-земельные элементы.                                                                          | 32        |
| 1.3.3 Лантаниды и актиниды.                                                                                           | 36        |
| 1.4 Сверхпроводимость элементов под давлением.                                                                        | 39        |
| 1.5. Изучение структурных превращений под давлением для соединений III-V, II-VI и некоторых бинарных систем.          | 41        |
| 1.5.1. Соединения III-V и II-VI.                                                                                      | 41        |

|                                                                                                 |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.5.2 Исследование под давлением некоторых бинарных систем.                                     | 43        |
| 1.6 Выводы по литературному обзору.                                                             | 44        |
| <b>Глава 2. Методические принципы исследования структуры фаз высокого давления.</b>             | <b>46</b> |
| 2.1 Метод закалки под давлением.                                                                | 46        |
| 2.2 Структурные исследования под давлением <i>in situ</i> .                                     | 51        |
| 2.2.1 Методика алмазных наковален.                                                              | 51        |
| 2.2.2 Измерение давления.                                                                       | 55        |
| 2.2.3 Энерго-дисперсионный метод дифракции.                                                     | 57        |
| 2.2.3 Применение метода угловой дифракции.                                                      | 58        |
| 2.3 Используемые источники рентгеновского излучения.                                            | 60        |
| 2.4 Обработка экспериментальных данных.                                                         | 62        |
| <b>Глава 3. Закономерности Т-х-Р диаграмм бинарных систем: метод закалки под давлением.</b>     | <b>64</b> |
| 3.1 Выбор объектов исследования.                                                                | 65        |
| 3. 2 Эволюция Т - х диаграмм при повышении давления.                                            | 70        |
| 3.2.1 Расширение области граничных твердых растворов со стороны металлического компонента.      | 69        |
| 3.2.2 Расширение области промежуточной фазы с плотноупакованной структурой металлического типа. | 75        |
| 3.2.3 Образование новых промежуточных фаз металлического типа.                                  | 76        |

|                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.4 Распад соединений полупроводникового типа.                              | 78        |
| 3.3 Правило гомологии бинарных систем.                                        | 81        |
| 3.4 Изоморфизм промежуточных фаз модификациям чистых элементов.               | 84        |
| 3.5 Кристаллохимические закономерности фазообразования в бинарных системах.   | 87        |
| 3.6 Сверхпроводимость бинарных фаз.                                           | 92        |
| 3.7 Выводы по Главе 3.                                                        | 95        |
| <b>Глава 4. Структурные исследования <i>in situ</i> при высоком давлении.</b> | <b>97</b> |
| 4.1. Сплавы Zn-Sb и Cd-Sb.                                                    | 97        |
| 4.2 Сплав SnBi.                                                               | 101       |
| 4.3 Сплавы Al-Ge.                                                             | 103       |
| 4.4 Сплавы на основе Sn с <i>простой гексагональной</i> фазой.                | 108       |
| 4.4.1 Превращения <i>простой гексагональной</i> фазы в сплавах In-Sn.         | 110       |
| 4.4.2 Фазовые <i>P - x</i> диаграммы In-Sn и Hg-Sn.                           | 115       |
| 4.4.3 <i>Простая гексагональная</i> фаза в сплавах Ga-Sn.                     | 119       |
| 4.5 Сплавы на основе In: превращения <i>гцк - гцт</i> под давлением.          | 121       |
| 4.5.1 Сплав In-10 ат.% Cd.                                                    | 122       |
| 4.5.2 Сплавы In - Pb.                                                         | 124       |
| 4.6 Система In-Bi: соединения InBi и In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> .        | 127       |
| 4.6.1 Соединение InBi.                                                        | 129       |
| 4.6.2 Соединение In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> .                            | 133       |
| 4.7 Фаза <i>oC16-Стса</i> в сплавах на основе висмута.                        | 136       |
| 4.8 Выводы по Главе 4.                                                        | 143       |

## Глава 5. Устойчивость кристаллических структур

### *sp* металлов и сплавов

145

5.1 Кристаллическая энергия и основные энергетические вклады. 145

5.2 Электростатическая энергия взаимодействия атомов в  
металлической решетке. 148

5.2.1 Простая гексагональная структура. 149

5.2.2 Плотноупакованная гексагональная структура. 151

5.3 Концепция зон Бриллюэна и стабильность фаз Юм-Розери. 153

5.4. Фазы высокого давления *sp* металлов - новые электронные  
фазы. 155

5.4.1. Последовательность фаз в сплавах в зависимости от  
электронной концентрации. 155

5.4.2. Устойчивость фазы *oC16-Ctca*. 157

5.5 Деформация Бейна *гцк* → *оцк* в бинарных сплавах  
на основе In и Sn под воздействием валентных электронов. 161

5.5.1 Переход *гцк* - *гцт* в сплавах In. 162

5.5.2 Фазы *оцт* в сплавах олова. 164

5.5.3 Обобщенная зависимость *c/a* от *n* для  
тетрагональных фаз в сплавах *sp* металлов. 167

5.6 Выводы по Главе 5. 173

**Заключение. 174**

**Список литературы. 187**

## **Введение.**

Давление, как и температура, является основным переменным термодинамическим параметром, который можно использовать для изменения состояния вещества. Эксперименты при высоком давлении способствуют пониманию физико-химической природы состояния вещества. С другой стороны, применение давления открывает практическую возможность синтеза новых материалов с специальными свойствами. Фундаментальной задачей физики высоких давлений является изучение  $T - P$  диаграммы вещества и установление его кристаллической структуры при определенных  $T / P$  условиях. Характеризуя экстенсивный путь развития исследований при высоком давлении (по охвату объектов), можно выделить 3 этапа:

I этап - изучение элементов;

II этап - изучение соединений, существующих при нормальном давлении;

III этап - изучение бинарных и многокомпонентных систем.

Развитие техники высоких давлений позволило к настоящему времени выполнить задачу I этапа для большинства элементов в диапазоне до 1 мегабара и выше. Задача II этапа выполнена для значительного числа соединений. Исследования на III этапе являются до настоящего времени довольно ограниченными и находятся в начальной стадии развития.

Систематические исследования бинарных систем при высоком давлении и построение Т-х-Р диаграмм были начаты около 35 лет назад в ИФТТ РАН под руководством Е. Г. Понятовского.

Данная работа включает структурную часть этих исследований, выполненных методом закалки под давлением. В последующем, структурные исследования были продолжены *in situ* под давлением с использованием алмазных наковален на лабораторной рентгеновской установке в ИФТТ РАН и на синхротроне (DESY, Германия и Daresbury, Англия).

В работе исследовано около 20 бинарных систем, определена структура более 40 новых фаз. Полученные результаты позволили установить кристаллохимические закономерности для фаз высокого давления и определить основные факторы устойчивости кристаллической структуры для бинарных систем.

Выбранные для исследований объекты представляют бинарные сплавы на основе *sp* элементов III, IV и V группы. Компоненты сплавов имеют близкие характеристики - атомный объем, сходство в электронном строении и минимальную разность в электроотрицательности. Такие сплавы удобно представлять как модельный элемент с переменной валентностью и анализировать фазовый состав от одного параметра - среднего числа валентных электронов на атом или электронной концентрации.

Фазы высокого давления в бинарных системах *sp* металлов, полученные в данной работе, представляют продолжение ряда электронных фаз Юм-Розери, известных в сплавах благородных металлов,

в область более высокой электронной концентрации. Концепция взаимодействия сферы Ферми и зон Бриллюэна, предложенная Джонсом для объяснения последовательности фаз Юм-Розери, получила новое подтверждение и дальнейшее развитие при анализе устойчивости нового семейства фаз высокого давления в сплавах *sp* металлов.

Анализ устойчивости фаз от числа валентных электронов на "модельных" элементах - бинарных сплавах - приобретает актуальность и имеет научное значение для рассмотрения превращений под давлением в таких элементах как лантаниды и актиниды. Электронные переходы, связанные с делокализацией  $f$  - электронов, приводят к переменному значению валентных электронов при изменении давления.

Для щелочных и щелочно-земельных элементов под давлением обнаружены сложные, низкосимметричные структуры, включая несоразмерные структуры, в которых атомы характеризуются различными свойствами. Такие фазы можно рассматривать как двухкомпонентные системы и применять для анализа их устойчивости подходы, развиваемые в данной работе для бинарных сплавов.

Особенность III этапа по сравнению с I и II этапами состоит в том, что для бинарных систем добавляется еще один переменный термодинамический параметр - состав компонентов. На I и II этапе в качестве переменных рассматриваются температура,  $T$ , и давление,  $P$ . Элементы являются однокомпонентными системами, а изучаемые соединения рассматриваются, как правило, как квазиоднокомпонентные системы, то-есть, как системы с неизменным составом.



Введение 3-го переменного параметра - числа компонентов - увеличивает для системы число степеней свободы,  $F$ , в соответствии с правилом фаз Гиббса

$$F = K + 2 - P,$$

где  $K$  - число компонентов,  $P$  - число фаз.

При рассмотрении превращений при неизменной температуре в двухкомпонентной системе имеем число степеней свободы

$$F = 2 + 1 - P,$$

то-есть, возможно сосуществование в равновесии трех фаз ( $F = 0$ ,  $P = 3$ ).

На практике это означает возможность наблюдения под давлением переходов из двух фаз в одну (синтез фазы высокого давления) и обратный процесс - переход одной фазы в две фазы разного состава (распад фазы). При добавлении температуры, как переменного параметра, число степеней свободы системы возрастает.

Существующие ранее подходы к рассмотрению соединений под давлением как квазиоднокомпонентных систем применимы лишь с определенными ограничениями. Расширение диапазона давлений и температур, по-видимому, требует изменения существующего подхода и принятие дополнительной переменной - состава. Так, на Конференции по Синхротронному излучению SynCrus 2001 в Кракове обсуждался вопрос о причинах невозможности найти решение для дифракционного спектра (высокой точности) в процессе изучения превращений в соединении. Одной из причин была признана возможность двухфазного состояния образца (как было предложено автором работы). Примеры таких превращений рассмотрены в данной работе (Глава 4).

Среди работ, относимых к III этапу, следует отметить работы, проводимые в ИФВД РАН по синтезу под давлением интерметаллических соединений, предполагаемых из условия гомологии бинарных систем (работы Поповой С. В. с соавторами). Другое направление III этапа получило развитие в работах японских исследователей по определению смещения под давлением линий плавления и эвтектики для фазовых диаграмм эвтектического типа, например, Al-Ge, Pb-Sb и других бинарных систем.

Направление исследований, проводимых в данной работе, состоит в экспериментальном изучении структуры бинарных сплавов *sp* металлов при высоком давлении для изменяемого состава сплавов. Задачей исследований является установление тенденций изменения фазовых равновесий в бинарной системе под давлением и определение факторов, контролирующих структуру фаз высокого давления.

Воздействие давления вызывает переход полупроводниковых и полуметаллических элементов групп IV и V в металлическое состояние. Это приводит к изменению типа фазовых равновесий в системах с участием этих элементов и к получению новых фаз металлического типа, открывая возможность определения факторов устойчивости структур для поливалентных металлов и сплавов.

**Целью** диссертационной работы является изучение воздействия давления на структуру сплавов бинарных систем *sp* элементов и анализ факторов, контролирующих устойчивость фаз высокого давления. При выполнении работы были поставлены следующие задачи:

1. Установление кристаллической структуры фаз высокого давления в бинарных системах при изменении фазовых равновесий от исходного типа металл-полупроводник к типу металл-металл при высоком давлении.

2. Установление последовательности фаз высокого давления в бинарных системах в зависимости от состава сплава, характеризуемого средним числом валентных электронов на атом - электронной концентрацией.

3. Определение факторов, контролирующих устойчивость кристаллической структуры фаз высокого давления, и привлечение для анализа устойчивости фаз концепции зон Бриллюэна.

**Методы исследования** включают:

1. Рентгеноструктурный анализ поликристаллических сплавов, получаемых "закалкой под давлением", с использованием низкотемпературной камеры и дифрактометра. Структурный анализ закаленных сплавов проводился, как правило, параллельно с измерением сверхпроводящих свойств.

2. Структурный анализ *in situ* под давлением в алмазных наковальнях на лабораторном источнике рентгеновского излучения и на синхротронном излучении. Используются схемы энерго-дисперсионной дифракции и угловой дифракции (детектор *image plate*).

3. Компьютерная обработка экспериментальных данных с привлечением стандартных программ и созданием программы ZONE для построения зон Бриллюэна, анализа их формы и объема.

**Объектами исследования** в данной работе выбраны сплавы на основе элементов III-V групп (В-подгрупп) Периодической системы, которые близки по своим кристаллохимическим характеристикам (атомный объем, электронное строение, электроотрицательность). Бинарные сплавы таких компонентов можно рассматривать как "модельный элемент" с варьируемой валентностью и анализировать структурные состояния в зависимости от одного параметра - числа валентных электронов на атом.

Выбранные для изучения системы имеют при нормальном давлении, как правило, диаграммы равновесия простого эвтектического типа. Компоненты сплавов - элементы IV и V групп имеют под давлением многократные превращения. Давление приводит к изменению фазовых равновесий и образованию новых промежуточных фаз, коррелирующих с составом, определяемым числом валентных электронов.

**На защиту выносятся** следующие основные результаты и положения:

1. Экспериментально установлена направленность эволюции фазовых равновесий в бинарных системах при повышении давления. Показаны следующие тенденции:

- расширение области твердых растворов на основе компонентов с плотноупакованными металлическими структурами;
- расширение областей фаз нормального давления с металлическим типом связи;
- деструкция фаз полупроводникового типа и фаз стехиометрических составов;
- образование новых промежуточных фаз высокого давления с металлическим типом связи.

2. Воздействием давления получено свыше 40 новых фаз в 20 исследованных бинарных системах; определена кристаллическая структура этих фаз, в числе которых:

- орторомбическая *oC16-Cmca* /Bi-In, Bi-Pb, Bi-Sn/;
- плотноупакованная гексагональная /Al-Ge, Pb-Sb, Pb-Sn, In-Sn/;
- объемцентрированная кубическая /Pb-Sb, Sn-Bi, In-Bi/;
- объемцентрированная тетрагональная /In-Sn, Hg-Sn, In-Pb, In-Bi/;
- простая гексагональная /Al-Ge, In-Bi, Zn-Sb, Cd-Sb, Pb-Sn, Sn-Ga/;
- простая кубическая /In-Sb/ и ряд других фаз.

3. Определена последовательность кристаллических структур в фазах *sp* металлов и сплавов, получаемых воздействием давления, в зависимости от состава сплава - электронной концентрации сплава, *n*.

При возрастании  $n$  понижается плотность упаковки структуры и координационное число:

*гцк, гпу(12) → оцк(8) → простая гекс(~8) → белое олово(~6) → простая куб(6).*

4. Основным фактором, контролирующим структуру фаз и область стабильности является среднее число валентных электронов на атом или электронная концентрация. Полученное семейство фаз следует рассматривать как продолжение фаз Юм-Розери в сплавах благородных металлов.

5. Устойчивость фаз высокого давления в сплавах *sp* металлов определяется концепцией взаимодействия зоны Бриллюэна и сферы Ферми. Стабильность фаз со структурами неплотной упаковки и низкой симметрии, как, например,  $\beta$ -Sn, простая гексагональная, *oC16-Ctca*, связана с образованием высокосимметричных зон Бриллюэна, аккомодирующих сферу Ферми, аналогично фазам Юм-Розери в бинарных сплавах благородных металлов (типа  $\gamma$  - латуни).

6. Установлена последовательность тетрагональных фаз в сплавах на основе In и Sn, которая соответствует структурному переходу *гцк* → *оцк*, известному как деформация Бейна. Изменение осевого отношения  $c/a$  для этих фаз коррелирует с составом сплавов - электронной концентрацией. Показано, что баланс вкладов электростатической энергии и энергии зонной структуры смещается под давлением в пользу  $E_{зон.стр.}$ , вызывая стабилизацию тетрагонально искаженных структур.

### **Научная новизна работы.**

Работа характеризуется новой постановкой задачи исследования и новыми подходами. Структурные исследования под давлением проводятся, как правило, для однокомпонентных или квазиднокомпонентных объектов. В данной работе исследования проводились в бинарных системах с введением дополнительного переменного параметра - состава компонентов. При таком подходе учитывается увеличение числа степеней свободы системы в соответствии с правилом фаз Гиббса, что позволяет правильно трактовать результаты экспериментов.

Новой является постановка изучения фазовых превращений и устойчивости фаз в зависимости от переменных параметров давление - состав и рассмотрение устойчивости фаз в бинарной системе как в "модельном" элементе с варьируемой валентностью. Определена последовательность фаз в бинарных сплавах в зависимости от одного переменного параметра - электронной концентрации.

Новый подход к анализу деформации в тетрагональных структурах, развитый с учетом взаимодействия зон Бриллюэна и сферы Ферми, позволил дать физическое обоснование экспериментально наблюдаемой зависимости степени тетрагональности от электронной концентрации.

### **Научная и практическая ценность результатов работы.**

Результаты и выводы данной работы вносят существенный вклад в установление основных тенденций воздействия давления на фазовые превращения в бинарных системах. Полученное семейство фаз высокого давления расширяет область существования интерметаллических фаз для поливалентных *sp* металлов. Составлена обобщенная диаграмма устойчивости фаз в зависимости от факторов: атомный объем и электронная концентрация.

Применяемый в работе подход к анализу устойчивости фаз расширяет и углубляет концепцию взаимодействия зон Бриллюэна и сферы Ферми для известных фаз Юм-Розери. Получены новые доказательства справедливости этой концепции, которые показывают универсальность такого подхода для фаз *sp* металлов и сплавов.

Развиваемая концепция устойчивости низкосимметричных структур может быть использована для понимания фаз высокого давления других веществ, например, щелочных, щелочно-земельных металлов, лантанидов и актинидов. Для этих элементов под давлением происходит перекрытие электронных уровней, приводящее к переменному (дробному) числу валентных электронов, как и в сплавах *sp* металлов.

Открытие сложных фаз высокого давления для элементов, в том числе - несоразмерных фаз, показывает, что в этих структурах атомы одного элемента занимают разные позиции и характеризуются различными свойствами, что сближает их с фазами в бинарных системах.



Разработана компьютерная программа ZONE для построения зон Бриллюэна заданных структур и определения объема зон Бриллюэна. Это позволяет определить число электронных состояний, вмещаемых в зону Бриллюэна, и оценить эффективное число валентных электронов, участвующих в металлической связи. Такой метод можно применять для качественной оценки эффективного электронного вклада при образовании структуры в случае металлов с переменной валентностью и со сложной конфигурацией валентных электронных оболочек.

Установленные в работе закономерности структурных превращений в бинарных системах при изменении состава и давления позволяют прогнозировать получение определенных фаз под давлением, выбирая необходимые компоненты и составы. Примеры реализации такого прогнозирования осуществлены в данной работе. Например, получена под давлением в системе Ga-Sn простая гексагональная фаза, аналогичная фазам нормального давления в системах In-Sn и Hg-Sn.

## **Глава 1.**

# **Структурные превращения при высоких давлениях в элементах и бинарных соединениях: основные тенденции.**

### **1.1 Давление как термодинамический параметр характеристики состояния вещества.**

Устойчивость состояния вещества при переменных термодинамических параметрах – давлении,  $P$ , и температуре,  $T$ , определяется условием минимума термодинамического потенциала Гиббса,  $G$ :

$$G = U + PV - TS,$$

где  $U$  – внутренняя свободная энергия и  $S$  – энтропия.

Изменение энергии Гиббса определяется соотношением

$$dG = -SdT + VdP;$$

следовательно, энтропия  $S = -(dG/dT)_P$  и объем  $V = (dG/dP)_T$ . Это означает, что энергия Гиббса есть характеристическая функция в переменных  $P$  и  $T$ .

Фазовые переходы в системе при повышении давления определяются принципом Ле-Шателье [1]:

"внешнее воздействие, выводящее тело из равновесия, стимулирует в нем процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия".

Повышение внешнего давления вызывает уменьшение объема тела, что приводит к уменьшению воздействия давления. В соответствии с этим

условием, направленность превращений в веществе определяется переходом вещества в более плотное состояние. При рассмотрении вещества как кристаллического тела, образованного атомами в виде несжимаемых сфер, способ уменьшения объема возможен путем повышения плотности упаковки атомов в кристаллической структуре (отношения объема, занимаемого атомами в ячейке, к объему ячейки).

В Таблице 1.1 приведены значения плотности упаковки атомов для некоторых структур. Наибольшим значением характеризуются плотнейшие упаковки кубическая и гексагональная (при идеальном осевом отношении  $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.633$ ), которые образуются плотнейшими шаровыми укладками в слое и различаются чередованием слоев:

ABCA... – *гцк*

ABABA... – *гпу*

ABACA... – *дв. гпу*

ABABCBCACA... – *тип Sm*.

Шаровая укладка слоев AAA... образует простую гексагональную структуру, *нг*, с осевым отношением  $c/a \approx 1$  и плотностью упаковки  $\sim 0.60$ , которая значительно ниже, чем для плотнейших упаковок. Такая структура реализуется при нормальном и высоком давлении в некоторых поливалентных металлах и сплавах.

Классическим примером повышения координационного числа и плотности упаковки атомов в структуре при повышении давления является последовательность структур для элементов IV группы в ряду



*графит*  $\rightarrow$  *алмаз*  $\rightarrow$  *белое олово*  $\rightarrow$  *нг*  $\rightarrow$  *гпу*, *гцк*.

Наряду с приведенными простыми структурами с высокой симметрией в этой последовательности наблюдаются более сложные,

низкосимметричные структуры, являющиеся искаженными вариантами данного ряда структур. Возможные причины их образования рассматриваются ниже при обсуждении экспериментальных результатов полученных в данной работе.

В Таблице 1.1 для кристаллических структур приведена также постоянная Маделунга [2], которая характеризует электростатическую энергию взаимодействия атомов (атомных остовов) в структуре:

$$E_{\text{эл.стат.}} = -\alpha \frac{(Ze)^2}{2r_0}$$

где  $Ze$  – заряд иона,  $r_0$  – межатомное расстояние. Постоянная  $\alpha$  является константой, характерной для данного структурного типа, и ее возрастание соответствует минимизации  $E_{\text{эл.-стат.}}$  при переходе к плотноупакованным, симметричным структурам.

Тенденция структурных переходов под давлением с повышением координационного числа, плотности упаковки и симметрии справедлива для элементов IV, V и VI В - подгрупп с заполненными внутренними электронными оболочками.

Наблюдаемые под давлением переходы изоморфного типа, а также переходы с понижением координационного числа и с понижением симметрии происходят вследствие электронных переходов, как, например, в связи с  $s \rightarrow d$  переходом в Cs. Условие уменьшения объема при повышении давления достигается переходом электронов между близкими энергетическими уровнями, относительное расположение которых изменяется с давлением. При таком превращении значительное уменьшение объема (коллапс) достигается изменением ионного радиуса вследствие электронного перехода.

Известное изоморфное  $гцк \rightarrow гцк$  превращение в Се при  $P = 0.7$  ГПа связывается с переходом  $4f$ -электрона в зону проводимости и сопровождается скачком объема  $\Delta V = 14.5\%$  [3].

Таблица 1.1.

Характеристика некоторых кристаллических структур элементов.

| Кристаллическая структура             |                                       |                | Координационное число | Коэффициент заполнения кристалла атомами | Постоянная Маделунга |
|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------|-----------------------|------------------------------------------|----------------------|
| Название                              | Обозначение                           | Символ Пирсона |                       |                                          |                      |
| Кубическая<br>гранецентрированная     | $гцк$<br>( $fcc$ )                    | $cF4$          | 12                    | 0.74                                     | 1.791747             |
| Гексагональная<br>плотнейшая упаковка | $гпу$<br>( $hcp$ )                    | $hP2$          | 12                    | 0.74                                     | 1.791676             |
| Объемоцентрированная<br>кубическая    | $оцк$<br>( $bcc$ )                    | $oI2$          | 8                     | 0.68                                     | 1.791858             |
| Простая<br>гексагональная             | $нг$<br>( $sh$ )                      | $hP1$          | 2+6                   | $\sim 0.60$                              | 1.774639             |
| Тетрагональная,<br>тип белого олова   | $\beta\text{-}Sn$<br>( $white\ tin$ ) | $tI4$          | 4+2                   | $\sim 0.55$                              | 1.773118             |
| Простая<br>кубическая                 | $нк$<br>( $sc$ )                      | $cP1$          | 6                     | 0.52                                     | 1.7601119            |
| Кубическая,<br>тип алмаза             | $алмаз$<br>( $diamond$ )              | $cF8$          | 4                     | 0.34                                     | 1.670856             |

## 1.2 Тенденции структурных превращений под давлением для элементов В - подгрупп.

Направленность структурных превращений под давлением рассмотрена ниже подробно для элементов I B-V B групп, которые являются компонентами исследуемых сплавов. Данные о кристаллической структуре элементов при нормальном давлении приведены по справочникам Pearson [4,5], Wyckoff [6], Donohue [7]. Данные о структуре элементов при высоком давлении получены из справочников Young [8], Cannon [9], Тонков [3,10], из обзора [11] и из оригинальных статей, опубликованных в научной периодике. Необходимость такого обзора связана с тем, что в течение последнего десятилетия произошел качественный прорыв в области анализа сложных, низкосимметричных структур благодаря развитию методики регистрации дифракции с помощью двухкоординатного детектора *image plate* и соответствующих компьютерных программ.

### 1.2.1 Элементы групп I - III (В - подгрупп).

Элементы I B группы Cu, Ag, Au – благородные металлы – кристаллизуются при нормальном давлении в *гцк* структуре и не обнаруживают превращений при высоких давлениях. Сжимаемость этих элементов хорошо изучена, и они используются как реперные вещества для определения давления в экспериментах [12]. Теоретическими расчетами предсказывается превращение в Au при очень высоких давлениях [13,14].

Элементы II В группы цинк и кадмий имеют при нормальном давлении *гпу* структуру с аномально высоким осевым отношением  $c/a$ , равным 1.856 для Zn и 1.886 для Cd. При повышении давления в Zn и Cd не обнаружено структурных превращений, но происходит уменьшение  $c/a$  [15,16]. Значение  $c/a$  непрерывно понижается под давлением до 1.59, испытывая перегиб при  $c/a \approx \sqrt{3} \approx 1.73$  [16], что было связано с особой симметрией структуры при этом значении  $c/a$ . Более поздние исследования в условиях лучшей гидростатики не подтвердили наличия перегиба [18]. Показано, что *гпу* структура устойчива в Zn и Cd до высоких давлений  $\sim 126$  ГПа и  $\sim 174$  ГПа, соответственно, достигнутых в работе [17]. Особенности поведения Zn и Cd при высоком давлении привлекают внимание теоретиков [18,19], обсуждается возможность электронных топологических переходов под давлением.

Более тяжелый элемент II В – ртуть – имеет при нормальном давлении ромбоэдрическую (искаженную *гцк*) структуру при  $T \leq 227$  К, а при  $T < 79$  К происходит переход в *оцт*,  $tI2$ , которая стабилизируется также давлением [3]. При давлении свыше 35 - 40 ГПа Hg принимает *гпу* структуру [20] с осевым отношением  $c/a \approx 1.71$ , которое понижается с повышением давления, приближаясь к идеальному значению.

Таким образом, для II В элементов характерной структурой является *гпу* с  $c/a$  выше идеального; давление приводит к понижению  $c/a$  до значений, типичных для *гпу* металлов.

Элементы III В проявляют тенденцию к образованию *гцк* структуры, а также тетрагонально искаженной *гцт* структуры. Так, Al имеет *гцк* структуру при нормальном и высоком давлении вплоть до 220 ГПа [21]. Галлий при  $P = 0$  имеет низкосимметричную орторомбическую структуру

и переходит при  $P > 3$  ГПа в *гцт* фазу, аналогичную In, с  $c/a \sim 1.1$ . [22] Осевое отношение  $c/a$  понижается с давлением [23], и Ga переходит при  $P \approx 120$  ГПа [24] в *гцк* фазу, которая стабильна до  $P = 150$  ГПа, достигнутого в эксперименте.

Индий кристаллизуется при  $P = 0$  в *гцт* структуре с  $c/a = 1.076$ . При повышении давления  $c/a$  слегка повышается с пологим максимумом  $c/a \approx 1.10$  около 10 ГПа [22], однако структурных переходов не обнаружено до 66 ГПа [25]. В работе [26] указывается на расщепление линий *гцт* и предполагается образование орторомбической структуры в интервале давлений 45 – 93 ГПа.

Тяжелый элемент III В таллий с *гпу* структурой при  $P = 0$  переходит в *гцк* при  $P > 4$  ГПа и остается *гцк* до давления 68 ГПа [23]. Характерной структурой для элементов III В является гцк и ее тетрагональное искажение.

Существование тетрагонально искаженной гранецентрированной структуры у In и Ga вызывает интерес теоретиков [27,28] и обсуждается далее в связи с результатами, полученными в наших исследованиях по сплавам индия под давлением.

### 1.2.2 Элементы IV В.

В ряду элементов IV В группы  $C \rightarrow Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$  наблюдается смена структур *графит*  $\rightarrow$  *алмаз*  $\rightarrow$  *белое олово*, с повышением координационного числа  $3 \rightarrow 4 \rightarrow \sim 6$ . Такая последовательность характерна и при повышении давления, что нашло отражение в правиле "гомологии": структура элемента под давлением изоморфна структуре более тяжелого элемента той же группы.



Фазовые диаграммы Т - Р элементов одной группы оказываются подобными, но сдвинутыми по шкале давлений (в сторону больших Р для легких элементов).

Развитие техники высоких давлений и исследования в диапазоне более высоких давлений позволили получить новые данные, как подтверждающие правило гомологии, так и отклоняющиеся от него. Структурные последовательности для элементов IV В группы, установленные к настоящему времени, представлены в Таблице 1.2.

Легкие элементы Si и Ge имеют идентичный структурный ряд, который соответствует правилу повышения под давлением координационного числа и плотности упаковки. Структурный переход *алмаз* → *белое олово* был установлен еще в 60-х годах [29,30], позднее для кремния были получены фазы *пк* и *гну* [31,32], а также фаза *гцк* [33]. Для Ge образование фаз *пк* и *гну* происходит при более высоких давлениях [34], чем для Si.

Наряду с простыми, высокосимметричными структурами в цепочку встроены более сложные структуры, как, например, орторомбические *Imma* [35,36] и *Cmca-oC16* [37-39]. Установление этих структур стало возможным недавно, с применением высокоразрешающей техники *image plate* методом угловой дифракции.

Для олова установлен другой ряд, в котором следующим за  $\beta$ -Sn звеном является структура *оцт* – тетрагональное искажение *оцк* с осевым отношением  $c/a < 1$ , возрастающим с давлением от 0.912 до 0.955. Переход к  $c/a = 1$ , то есть переход *оцт* → *оцк*, совершается скачком при  $P > 35$  ГПа

[40,41]. Структурой для Sn, стабильной при давлениях до 1 мегабара, является *оцк* [40,42]

Тяжелый элемент IV В, свинец, занимает особое положение в ряду IV В, образуя при  $P = 0$  типично металлическую структуру *гцк*, которая переходит под давлением в *гну* и затем в *оцк* [43]. Структура *оцк* оказывается общей формой высокого давления для тяжелых элементов IV В Sn и Pb.

Таблица 1.2. Элементы IV В группы.

|    |                                                                                                                                                                                    |    |     |     |     |    |  |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-----|-----|-----|----|--|
| Si | 10                                                                                                                                                                                 | 13 | 15  | 36  | 42  | 80 |  |
|    | <i>diamond</i> $\rightarrow$ $\beta$ -Sn $\rightarrow$ <i>Imma</i> $\rightarrow$ <i>sh</i> $\rightarrow$ <i>oC16</i> $\rightarrow$ <i>hcp</i> $\rightarrow$ <i>fcc</i> $< 250$ GPa |    |     |     |     |    |  |
| Ge | 11                                                                                                                                                                                 | 75 | 85  | 102 | 160 |    |  |
|    | <i>diamond</i> $\rightarrow$ $\beta$ -Sn $\rightarrow$ <i>Imma</i> $\rightarrow$ <i>sh</i> $\rightarrow$ <i>oC16</i> $\rightarrow$ <i>hcp</i> $< 180$ GPa                          |    |     |     |     |    |  |
| Sn | 0                                                                                                                                                                                  | 8  |     | 44  |     |    |  |
|    | <i>diamond</i> $\rightarrow$ $\beta$ -Sn $\rightarrow$ <i>bct</i> $\rightarrow$ <i>bcc</i> $< 120$ GPa                                                                             |    |     |     |     |    |  |
| Pb | 13                                                                                                                                                                                 |    | 109 |     |     |    |  |
|    | <i>fcc</i> $\rightarrow$ <i>hcp</i> $\rightarrow$ <i>bcc</i> $< 270$ GPa                                                                                                           |    |     |     |     |    |  |

Особенности превращений элементов IV В будут обсуждаться при рассмотрении результатов, полученных в данной работе. Для понимания причин этих особенностей были инициированы некоторые эксперименты с бинарными сплавами на основе Sn и Pb. В частности, известно, что легирование Sn приводит к образованию простой гексагональной структуры при  $P = 0$ . Это позволяет поставить вопрос о соответствии эффектов легирования и давления, о влиянии на устойчивость структуры фактора электронной концентрации.

### 1.2.3 Элементы V В.

Элементы V В группы As, Sb и Bi кристаллизуются в ромбоэдрической структуре  $hR2$ , которую можно рассматривать как искажение простого куба с координационным числом  $3 + 3$ . Под давлением это искажение уменьшается, и образование  $hk$  предполагается у Sb в некоторых работах, но не подтверждается в других [3]. Для As переход в  $hk$  обнаружен при  $P = 25$  ГПа [44].

Эти три элемента проявляют под давлением общий характер превращений с некоторыми различиями, как показано в Таблице 1.3. Структура Bi II установлена как моноклинная  $C2/m$ , близкая к белому олову [3]. Следующая фаза Bi III, имеет сложную структуру, для которой было предпринято ранее несколько попыток расшифровки [45,46]. Установлено, что Bi III переходит при нагревании выше  $210^{\circ}\text{C}$  в другую сложную фазу – Bi IV. Этот переход изучался ранее нейтронографически [47], были предложены варианты расшифровки структуры, однако точность была недостаточна для полного описания структуры. Применение синхротронного излучения и угловой дифракции позволило японским авторам [48] предложить моноклинную ячейку. Однако интерпретация данных возможна на основе структуры  $oC16$ , аналогичной Si VI, что будет рассмотрено при изложении экспериментальных результатов данной работы по сплавам на основе Bi.

Следующей фазой высокого давления для As, Sb, Bi является типично металлическая структура –  $oцк$ , которая стабильна до максимально достигнутых давлений [49-51].

Таблица 1.3. Элементы V В группы.

|                         |                   |   |                    |   |                            |   |                          |           |                  |   |                      |
|-------------------------|-------------------|---|--------------------|---|----------------------------|---|--------------------------|-----------|------------------|---|----------------------|
| P                       | 5<br><i>orth</i>  | → | 10<br><i>hR2</i>   | → | 103<br><i>sc</i>           | → | 137<br><i>complex(?)</i> | →         | 262<br><i>sh</i> | → | <i>bcc</i> < 280 GPa |
| As                      | 25<br><i>hR2</i>  | → | 48<br><i>sc</i>    | → | 97<br><i>(host- guest)</i> | → | <i>bcc</i>               | < 122 GPa |                  |   |                      |
| Sb                      | 7<br><i>hR2</i>   | → | ~8<br><i>(sc?)</i> | → | 28<br><i>(host-guest)</i>  | → | <i>bcc</i>               | < 43 GPa  |                  |   |                      |
| Bi                      | 2.5<br><i>hR2</i> | → | 2.7<br><i>mC4</i>  | → | 7.7<br><i>(host-guest)</i> | → | <i>bcc</i>               | < 220 GPa |                  |   |                      |
| <i>oC16 (&gt;210°C)</i> |                   |   |                    |   |                            |   |                          |           |                  |   |                      |

Для легкого элемента V В – фосфора – сложные структуры при нормальном и низком давлении [3] сменяются при более высоком давлении (>5 ГПа) структурой типа As и при P>10 ГПа – металлическими структурами. Для фосфора был установлен переход между двух простых структур: *простая кубическая* – *простая гексагональная*. Фаза *пк* стабильна при давлении от 10 до 103 ГПа, фаза *пг* образуется свыше 137 ГПа и наблюдается до 150 ГПа [52,53]. Промежуточная фаза имеет сложную структуру, которая в настоящее время еще не установлена. Следует отметить, что для самого легкого элемента V В – азота – установлен переход из молекулярного состояния в полупроводниковое состояние [54].

Структура Bi III была установлена только в 2000 году группой McMahon *et al.* [55] с применением синхротронного излучения, техники *image plate* и монокристалльной методики.

Структура Bi III была определена как несоразмерная, состоящая из двух встроенных подрешеток *host* и *guest*. Такая же структура установлена и для Sb и As, но при более высоких давлениях.

Обнаружение несоразмерных структур у элементов V В последовало за открытием несоразмерности у щелочно-земельных элементов Ba и Sr [Nelmes *et al.* [56,57]/. Недавно опубликовано о несоразмерной фазе для щелочного элемента рубидия - Rb IV [58]. До этих публикаций явление несоразмерности было известно лишь в бинарных и многокомпонентных соединениях. Обнаружение этого явления в элементах – монокомпонентных системах – позволяет предположить расслоение атомов элемента в этих фазах на различные состояния (прежде всего – по энергетическому состоянию электронов) и указывает на сходство поведения элементов в этих фазах с бинарными сплавами. Это делает актуальным изучение под давлением бинарных сплавов с компонентами, различающимися по электронному строению.

#### 1.2.4 Элементы VI - VII В.

Элементы VI В группы образуют при нормальном давлении структуры с координационным числом 2 в соответствии с правилом  $8 - N$  (где  $N$  – номер группы), что приводит к заполнению внешней *sp* электронной оболочки. Элемент в таком состоянии является диэлектриком. Давление вызывает повышение координационного числа и переход в металлическое состояние. Для элементов S, Se и Te под давлением наблюдается общая последовательность структур, со сдвигом по шкале давлений в сторону уменьшения для более тяжелых элементов [59-63]. В Таблице 1.4 приведены давления переходов (ГПа).

Таблица 1.4. Давление перехода (ГПа) и структуры элементов VI В [61].

| Element | <i>bco</i> | $\beta$ - Po | <i>bcc</i>       |
|---------|------------|--------------|------------------|
| S       | 84         | 162          | 700* (estimated) |
| Se      | 28         | 60           | 140              |
| Te      | 6          | 11           | 27               |

Самый тяжелый VI В элемент – полоний имеет две модификации:  $\alpha$  – Po со структурой простого куба, и  $\beta$  – Po со структурой *hR1*, ромбоэдрическим искажением *пк*. Структура  $\beta$  – Po с координационным числом  $\sim 6$  относится к металлическому типу и является общей для элементов VI группы, и переходит в *оцк* структуру, как это наблюдалось экспериментально у Se и Te. Для самого легкого элемента VI В – кислорода – предполагается под давлением металлизация в молекулярном состоянии [64].

Элемент VII В йод проявляет при повышении давления переход от молекулярного типа связи к металлическому типу с образованием типичной для металлов *гцк* структуры [65,66]:

molecular  $\rightarrow$  (21 GPa) metallic *bco*  $\rightarrow$  (43 GPa) *bct*  $\rightarrow$  (55 GPa) *fcc* < 276 GPa.

Более легкий элемент Br переходит из молекулярного в моноатомное состояние при 80 ГПа с орторомбической структурой, как у йода [67].

В завершение обзора по элементам IV - VII В-подгрупп следует отметить общую тенденцию превращений под давлением для этой части Периодической таблицы: переход от структур с ковалентными и направленными химическими связями с невысокими координационными числами в структуры с металлическим типом связи - с повышением плотности упаковки и координационного числа.

### **1.3 Структурные превращения в металлах, связанные с электронными переходами.**

#### **1.3.1 Переходные металлы.**

Переходные металлы в трех периодах в группах с V по VIII, как правило, не проявляют превращений под давлением (V — Ni, Nb — Pd, Ta — Pt). Структуры этих металлов являются плотноупакованными (*гцк*, *гпу*, *оцк*) и имеют низкие атомные объемы. Для Fe наблюдается переход *оцк* в *гпу*, которая устойчива до 304 ГПа [68]. При высоких давлениях и высоких температурах у Fe наблюдается *дв.гпу* [69].

Особую структуру при  $P = 0$  имеет Mn – сложную кубическую с 58 атомами в ячейке, *cI58*,  $I\bar{4}3m$ . Эта сложная структура оказалась устойчивой до давления ~165 ГПа, при котором наблюдался переход в другую фазу (*оцк*) [70]. Устойчивость подобных сложных структур имеет, по-видимому, причины в минимизации кристаллической энергии за счет электронного вклада. Обсуждение этих причин проводится при рассмотрении устойчивости сложных структур в сплавах, полученных в данной работе.

Переходные металлы в начале периодов обнаруживают превращения под давлением, которые связаны с электронными переходами между  $s$  и  $d$  уровнями, близкими по энергии. Так у элементов IV группы Ti, Zr и Hf наблюдается превращение под давлением из  $o_{цк}$  в  $\omega$ -фазу с гексагональной структурой, 3 атома в ячейке ( $hP3$ ). Недавними исследованиями для Ti обнаружены при высоких давлениях две новые фазы с низкосимметричными структурами [71,72].

Для элементов III группы Sc и Y с  $гпу$  структурой при  $P=0$  обнаружены под давлением превращения, которые, по-видимому, также связаны с электронными переходами. У Sc выше 20 ГПа, зафиксирована сложная структура, не установленная к настоящему времени, но явно имеющая большие параметры ячейки [73]. Иттрий проявляет в превращениях под давлением сходство с лантанидами, переходя в тип Sm и затем в  $дв.гпу$  [74].

### 1.3.2 Щелочные и щелочно-земельные элементы.

Щелочные и щелочно-земельные элементы кристаллизуются при нормальном давлении в типичных металлических структурах  $o_{цк}$  (I – Li, Na, Rb, Cs, II – Ba) или  $гцк$  (II – Ca, Sr). Эти элементы при повышении давления проявляют высокую сжимаемость из-за слабо связанных внешних  $s$ -электронов. Для щелочных металлов высокое давление приводит к необычным превращениям, как показывает Таблица 1.5.

Щелочные металлы, традиционно называемые “простыми” металлами, в условиях сильного сжатия до  $V/V_0 \leq 0.3$  проявляют неожиданные свойства, показывающие отклонение от поведения



“простых” металлов. Теоретические расчеты показывают возможность “спаривания”  $s$  электронов при сильном сжатии [75].

Структурные исследования показали образование в Li и Na под давлением сложной структуры  $cI16$  с образованием цепочечных связей [76-78].

Таблица 1.5. Элементы I группы.

|    |       |      |               |       |     |               |            |           |               |                |          |               |        |    |               |        |           |
|----|-------|------|---------------|-------|-----|---------------|------------|-----------|---------------|----------------|----------|---------------|--------|----|---------------|--------|-----------|
| Li | $bcc$ | 7.5  | $\rightarrow$ | $fcc$ | 26  | $\rightarrow$ | $hR1$      | 39        | $\rightarrow$ | $cI16$         | < 60 GPa |               |        |    |               |        |           |
| Na | $bcc$ | 60   | $\rightarrow$ | $fcc$ | 100 | $\rightarrow$ | $cI16$ (?) | < 165 GPa |               |                |          |               |        |    |               |        |           |
| K  | $bcc$ | 11.6 | $\rightarrow$ | $fcc$ | 23  | $\rightarrow$ | III (?)    | < 51 GPa  |               |                |          |               |        |    |               |        |           |
| Rb | $bcc$ | 7    | $\rightarrow$ | $fcc$ | 13  | $\rightarrow$ | $oC58$     | 17        | $\rightarrow$ | $(host-guest)$ | 20       | $\rightarrow$ | $tI4$  | 48 | $\rightarrow$ | $oC16$ | < 70 GPa  |
| Cs | $bcc$ | 2.4  | $\rightarrow$ | $fcc$ | 4.2 | $\rightarrow$ | $oC84$     | 4.3       | $\rightarrow$ | $tI4$          | 10       | $\rightarrow$ | $oC16$ | 72 | $\rightarrow$ | $dhcp$ | < 180 GPa |

Для K, Rb и Cs после превращений  $o_{цк} \rightarrow g_{цк}$ , наблюдаются сложные структуры [79], расшифровка которых стала возможна в последние 2 - 3 года в связи с усовершенствованием методики угловой дифракции и применения детекторов *image plate*. Cs IV имеет тетрагональную сложную структуру [80], а Cs V – орторомбическую структуру  $oC16-Cmca$  [81,82]. Такая же структура установлена для Rb VI [83].

Для фазы Rb IV структура была первоначально установлена как сложная тетрагональная [84], но недавно группой Nelmes *et al.* эта структура была уточнена как несоразмерная [58].

Для щелочно-земельных элементов установленная структурная последовательность показана в таблице 1.6. Превращение *оцк* → *пк* в Ca сопровождается уменьшением объема  $\Delta V \approx 8\%$ . Для Sr фаза, следующая за *оцк*, была установлена только с использованием угловой дифракции и детектора *image plate* [85]. Эта методика позволила установить однозначно для Sr III структуру белого олова в присутствии фазы Sr IV, для которой структура еще не определена. Фаза Sr V изоморфна Ba IV. Структура этих фаз была расшифрована недавно и оказалась необычной для элементов – несоразмерной структурой [56,57].

Таблица 1.6. Элементы II группы.

|    |                      |                                |                               |                                        |                                                                                       |
|----|----------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Be | <i>hcp</i> < 180 GPa |                                |                               |                                        |                                                                                       |
| Mg | <i>hcp</i>           | <sup>57</sup><br>→             | <i>bcc</i>                    | < 71 GPa                               |                                                                                       |
| Ca | <i>fcc</i>           | <sup>24</sup><br>→             | <i>bcc</i>                    | <sup>36</sup><br>→                     | <i>sc</i> < 120 GPa                                                                   |
| Sr | <i>fcc</i>           | <sup>1.5</sup><br>→            | <i>bcc</i>                    | <sup>28</sup><br>→                     | <sup>38</sup><br><i>β-Sn</i> → IV (?) → <sup>56</sup><br><i>(host-guest)</i> <117 GPa |
| Ba |                      | <sup>5.5</sup><br><i>bcc</i> → | <sup>12</sup><br><i>hcp</i> → | <sup>40</sup><br><i>(host-guest)</i> → | <i>hcp</i> < 105 GPa                                                                  |

Заслуживают внимания две *гну* фазы, наблюдаемые у бария в фазах II и V. Для Ba II при повышении давления наблюдается уменьшение  $c/a$  до 1.50 [86]. Это значение – самое низкое для известных *гну* фаз. У *гну* фазы Ba V осевое отношение  $c/a \approx 1.58$ , что является характерным для *гну* металлов при  $P = 0$ . Для самого легкого элемента группы не обнаружено превращений до 180 ГПа [87]. Особенности осевого отношения  $c/a$  для *гну* фаз обсуждаются в Главе 5.

Недавно появились публикации о необычайно сложных структурах для Cs III и Rb III, определенных группой Nelmес *et al.* [88,89]. Эти щелочные металлы переходят под давлением из *оцк* в *гцк* и затем образуют орторомбические структуры с пространственной группой  $C222_1$  и числом атомов в ячейке 84 и 58, соответственно.

Таким образом, высокое сжатие в щелочных и щелочно-земельных металлах приводит к превращениям типично-металлических структур *оцк*, *гцк* и *гну* в сложные структуры, в которых равные и симметричные межатомные расстояния сменяются связями неэквивалентными по длине и обособленными по некоторым направлениям. Эти превращения привлекают внимание теоретиков, в расчетах рассматривается возможность электронных переходов, в частности  $s \rightarrow d$  перехода для Cs, Ba и их легких гомологов.

Однако многообразие превращений в этом классе элементов (например, 6 фаз у Cs) и сходство структур элементов I и II групп под давлением со структурами поливалентных *sp* элементов (IV и V В-групп) вызывает необходимость поставить вопрос о возможности перекрытия внутренних (core) электронных оболочек и вовлечения внутренних электронов в валентную зону.

В таком случае элементы под давлением следует рассматривать с варьируемым числом валентных электронов. Такой подход эквивалентен рассмотрению сплавов как модельных элементов с варьируемой валентностью, который развивается в настоящей работе.

### 1.3.3 Лантаниды и актиниды.

Лантаниды и актиниды занимают особое место в Периодической таблице вследствие постепенного заполнения в ряду этих элементов внутренних  $f$ -электронов [90]. В ряду лантанидов, Ln, происходит смена структур в последовательности:

$$g_{цк} \rightarrow дв. g_{пу} \rightarrow тип Sm \rightarrow g_{пу}.$$

Такая же последовательность (в обратном порядке) наблюдается для Ln под давлением. При более сильном сжатии возникают структуры, нехарактерные для обычных металлов, – с низкой симметрией и меньшей плотностью упаковки [91-99]:

- искаженная  $g_{цк}$  (La, Pr, Nd);
- тип  $\alpha$ -U,  $oC4$  (Ce, Pr, Nd);
- $o_{цт}$ ,  $tI2$  (Ce, Sm) и другие структуры.

Структура  $o_{цт}$  стабильна в Ce до 208 ГПа [96]. Эти превращения связываются с делокализацией  $f$ -электронов и сопровождаются скачкообразным уменьшением объема.

Такие нетипичные для металлов, низкосимметричные структуры характерны для актинидов в начале ряда (Pa – Pu) и соответствуют делокализованному состоянию  $f$ -электронов. Устойчивость такого типа

структур при нормальном (актиниды) и высоком (лантаниды) давлении поднимает вопросы о роли валентных (нелокализованных) электронов в энергетическом балансе кристаллической структуры для поливалентных элементов, моделью которых могут служить бинарные сплавы. Здесь уместно вспомнить  $\sigma$ -фазу в системе Fe-Cr со структурой  $\beta$ -U,  $tP30$ , которая образуется при эквиатомном составе сплава с компонентами, имеющими *оцк* структуру.

Для Am – элемента в ряду актинидов, занимающего положение за границей перехода к локализованному состоянию  $f$ - электронов, под давлением наблюдается превращение *дв.гну*  $\rightarrow$  *гцк*, как для лантанидов. При более высоком давлении Am переходит в сложные низкосимметричные структуры (орторомбические *оF8* и *оP4*) со скачками объема 2% и 7%, соответственно [100]. Это свидетельствует также о делокализации  $f$ - электронов под давлением.

Следует отметить устойчивость “нетипичных для металлов” структур под давлением, как, например  $\alpha$ -U -  $tC4$  и Pa -  $tI2$ . Причины стабильности этих структур обсуждаются в разделе об электронном вкладе в устойчивость кристаллической структуры.

На Рис. 1.1 представлена структура элементов при нормальном и высоком давлении (по данным Young [8] и последних публикаций). Показана смена под давлением структур открытого типа плотноупакованными структурами для элементов в правой части Периодической таблицы и обратный процесс - для элементов в левой части, связанный с электронными переходами.

|           |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|---|----|----|
| P = 0 GPa |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
| H         |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |   |   |    |    |
| X         |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |   |   |    |    |
| Li        | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N | O | F  | Ne |
| X         | X  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | O  | O  | O | O | O  | X  |
| Na        | Mg |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| X         | X  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  | O  | O | O | O  | X  |
| K         | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |   |   |    |    |
| X         | X  | X  | X  | X  | X  | O  | X  | X  | X  | X  | X  | O  | O  | O  | O  | O  | X  |   |   |    |    |
| Rb        | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |   |   |    |    |
| X         | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | O  | O  | O  | O  | O  | X  |   |   |    |    |
| Cs        | Ba | La | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |   |   |    |    |
| X         | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | O  | X  | X  | O  | O  | —  | —  |   |   |    |    |
| Fr        | Ra | Ac |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
| —         | X  | X  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
|           |    |    | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |    |   |   |    |    |
|           |    |    | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  |   |   |    |    |
|           |    |    | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |    |   |   |    |    |
|           |    |    | X  | O  | O  | O  | O  | X  | X  | X  | X  | X  | —  | —  | —  | —  |    |   |   |    |    |

|             |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|---|----|----|
| P = 100 GPa |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
| H           |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |   |   |    |    |
| X           |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |   |   |    |    |
| Li          | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N | O | F  | Ne |
| O           | X  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | O  | O  | O | O | O  | X  |
| Na          | Mg |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| O           | X  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  | X  | O | O | O  | X  |
| K           | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |   |   |    |    |
| O           | O  | O  | O  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | O  | X  |   |   |    |    |
| Rb          | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |   |   |    |    |
| O           | O  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | O  | X  | X  | X  | X  | X  |   |   |    |    |
| Cs          | Ba | La | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |   |   |    |    |
| O           | O  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | —  | —  | —  |   |   |    |    |
| Fr          | Ra | Ac |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
| —           | —  | —  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
|             |    |    | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |    |   |   |    |    |
|             |    |    | O  | O  | O  | —  | O  | O  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  |   |   |    |    |
|             |    |    | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |    |   |   |    |    |
|             |    |    | O  | O  | O  | O  | O  | O  | O  | O  | O  | —  | —  | —  | —  | —  |    |   |   |    |    |

Рис.1.1. Структура элементов при нормальном и высоком давлении (по данным Young [8] и последних публикаций).

X - плотноупакованные структуры;

O - структуры "открытые", некомпактные.

## 1.4 Сверхпроводимость элементов под давлением.

Давление вызывает переход элементов в правой части Периодической системы в металлическое состояние и приводит к появлению сверхпроводимости. В качестве примером можно привести кремний, для которого при переходе в фазу  $\beta$ -Sn возникает сверхпроводимость и для следующей фазы -  $n\alpha$  -  $T_c$  достигает 8 К [10]. Интересно, что резкий подъем  $T_c$  наблюдается для *post- $n\alpha$*  фазы *oC16* [101], связанный, по-видимому, с особенностями электронного вклада для этой фазы и ее особой устойчивостью, обсуждаемой в Главе 5.

Следует отметить возникновение под давлением сверхпроводимости у йода [102], бора [103] и у халькогенидов [104]. Для серы получено  $T_c \sim 17$  К при 160 ГПа [105].

Для элементов в левой части Периодической системы характерно появление индуцированная давлением сверхпроводимость, связанная с электронными переходами. В работах Wittig [106,107] сверхпроводимость наблюдалась для Ba, Cs, Sr. Высокое значение  $T_c$  до 15 К получено для Ca при 150 ГПа [108].

Данные по сверхпроводимости элементов нормальном и высоком давлении представлены на Рис. 1.2 с использованием результатов работы Wittig [106,107] и последних публикаций в периодических журналах.





## **1.5 Изучение структурных превращений под давлением для соединений III-V, II-VI и некоторых бинарных систем.**

### **1.5.1 Соединения III-V и II-VI.**

Наибольший интерес вызывает как у экспериментаторов, так и у теоретиков, поведение под давлением соединений III-V и II-VI, изоэлектронных элементам IV группы. Как правило, эти соединения имеют при нормальном давлении алмазоподобную структуру с тетраэдрической координацией типа ZnS (сфалерит или вюртцит). За экспериментами в начале 60-х, показавшими для Ge и Si переход полупроводник-металл, с превращением структуры алмаз  $\rightarrow$  белое олово, последовали аналогичные работы по соединениям III-V [Jamieson [109]]. Были обнаружены переходы из полупроводниковой фазы (сфалерита или вюртцита) в металлическую фазу типа  $\beta$ -Sn или NaCl со скачком объема 16 - 20%.

Экспериментами при более высоком давлении, до 1 Мегабара и выше [110-112] были установлены фазы высокого давления, приведенные в Таблице 1.7 (слева). С развитием высокоразрешающей методики (*image plate*) структуры соединений при высоких давлениях были уточнены. Основной вклад в эти исследования был сделан группой McMachon & Nelmес [113], данные приведены в Таблице 1.7 (справа).

Таблица 1.7. Структура соединений III-V и II-VI: последовательность фаз под давлением.

|      |          |                        |              |                   |          |      |       |                                  |        |        |          |     |
|------|----------|------------------------|--------------|-------------------|----------|------|-------|----------------------------------|--------|--------|----------|-----|
| Si   | Diam     | $\beta$ -tin           | SH           | mono hcp          | fcc      | Si   | Diam  | $\beta$ -tin                     | Imma   | SH     | mono hcp | fcc |
| Ge   | Diam     | $\beta$ -tin           | SH           | dhcp              |          | Ge   | Diam  | (BC8 $\leftarrow$ ) $\beta$ -tin | Imma   | SH     | dhcp     |     |
| AlN  | Wurtz    | NaCl                   |              |                   |          | AlN  | Wurtz | NaCl                             |        |        |          |     |
| AlP  | ZB       | fcc                    |              |                   |          | AlP  | ZB    | NiAs                             |        |        |          |     |
| AlAs | ZB       | NiAs                   |              |                   |          | AlAs | ZB    | NiAs                             |        |        |          |     |
| AlSb | ZB       | $\beta$ -tin/NaCl/orth |              |                   |          | AlSb | ZB    | Cmcm                             | d-Cmcm |        |          |     |
| GaN  | Wurtz    | NaCl                   |              |                   |          | GaN  | Wurtz | NaCl                             |        |        |          |     |
| GaP  | ZB       | $\beta$ -tin           |              |                   |          | GaP  | ZB    | Cmcm                             |        |        |          |     |
| GaAs | ZB       | Pmm2                   | Imm2         | SH                |          | GaAs | ZB    | SC16                             | (Cinn) | Cmcm   |          |     |
| GaSb | ZB       | $\beta$ -tin           | SH           | unknown           |          | GaSb | ZB    | Imma                             | bcc*   |        |          |     |
| InN  | Wurtz    | NaCl                   |              |                   |          | InN  | Wurtz | NaCl                             |        |        |          |     |
| InP  | ZB       | NaCl                   | $\beta$ -tin |                   |          | InP  | ZB    | NaCl                             | Cmcm   |        |          |     |
| InAs | ZB       | NaCl                   | $\beta$ -tin |                   |          | InAs | ZB    | NaCl                             | Cmcm*  |        |          |     |
| InSb | ZB       | $\beta$ -tin/Pmm2      | unknown      | hex/orth          | SH bcc   | InSb | ZB    | (P2) (Immm)                      | s-Cmcm | (Imma) | Immm     | bcc |
| ZnO  | Wurtz    | NaCl                   |              |                   |          | ZnO  | Wurtz | NaCl                             |        |        |          |     |
| ZnS  | ZB       | NaCl                   |              |                   |          | ZnS  | ZB    | NaCl                             | d-NaCl |        |          |     |
| ZnSe | ZB       | NaCl                   |              |                   |          | ZnSe | ZB    | NaCl                             | Cmcm   | d-Cmcm |          |     |
| ZnTe | ZB       | unknown                | unknown      |                   |          | ZnTe | ZB    | Cinn.                            | Cmcm   | d-Cmcm |          |     |
| CdO  | NaCl     |                        |              |                   |          | CdO  | NaCl  |                                  |        |        |          |     |
| CdS  | ZB/Wurtz | NaCl                   | Pmmn         |                   |          | CdS  | Wurtz | NaCl                             | Cmcm*  |        |          |     |
| CdSe | Wurtz    | NaCl                   |              |                   |          | CdSe | Wurtz | NaCl                             | Cmcm   | d-Cmcm |          |     |
| CdTe | ZB       | NaCl                   | $\beta$ -tin | Pmm2              | unknown  | CdTe | ZB    | Cinn                             | NaCl   | Cmcm   | d-Cmcm   |     |
| HgO  | orth     | NaCl                   |              |                   |          | HgO  | orth  | tetr                             | NaCl   |        |          |     |
| HgS  | Cinn     | NaCl                   |              |                   |          | HgS  | Cinn  | NaCl                             | d-NaCl |        |          |     |
| HgSe | ZB       | Cinn                   | NaCl         | $\beta$ -tin/orth |          | HgSe | ZB    | (d-ZB)                           | Cinn   | NaCl   | Cmcm     |     |
| HgTe | ZB       | Cinn                   | NaCl         | $\beta$ -tin/orth | dist-bcc | HgTe | ZB    | (d-ZB)                           | Cinn   | NaCl   | Cmcm     | bcc |

(слева) до 1990; (справа) к 1998 /по данным Nelmcs &amp; McMahon [113] /

Обозначения:

Diam - алмаз

ZB - сфалерит

Wurtz - вюртцит

Cinn - киноварь

d - искажение

S - сверхструктура

\* - вероятная структура

Как показано в Таблице 1.7 (справа), основными представителями для этой группы соединений являются низкосимметричные структуры с переменными координатами атомов. Следует отметить, что для соединений InSb и HgTe при наивысшем достигнутом давлении установлена *оцк* структура (без упорядочения атомов), типичная для тяжелых изоэлектронных элементов IV группы – свинца и олова. Таким образом, воздействие на “тяжелые” III-V соединения вызывает переход исходных полупроводниковых соединений в типичную металлическую структуру *оцк*, как у Pb и Sn под давлением.

### **1.5.2 Исследование под давлением некоторых бинарных систем.**

Воздействие давления на фазовые равновесия в бинарных системах изучались Бриджменом изменением электросопротивления и объема. Из анализа данных были сделаны выводы об образовании новых промежуточных фаз, например, в сплавах на основе висмута [114]. Последующие исследования бинарных систем развивались в направлении исследований по изменению линий фазового равновесия под давлением (Clark *et al.* [115-117], Fujinaga *et al.*, Kagaya *et al.* [118-121]).

В работах С.В. Поповой с сотрудниками в ИФВД РАН получило развитие направление по синтезу под давлением в бинарных системах соединений, для которых существуют гомологичные соединения в родственных системах при нормальном давлении [122,123]. Синтез соединений под давлением был поставлен задачей в работах японских исследователей [124].

В ряде случаев при исследовании соединения под давлением наблюдалась аморфизация, что указывало на метастабильность образующихся состояний и являлось свидетельством диссоциации соединения.

Так, например, молекулярное соединение  $\text{SnI}_4$  переходит под давлением в аморфное состояние, а при  $P > 60$  ГПа в образце наблюдается *гцк* фаза, которую авторы этого исследования трактуют как металлический твердый раствор Sn в *гцк* структуре йода [125].

## 1.6 Выводы по литературному обзору.

Обзор исследований структуры элементов под давлением показывает, что намеченная ранее тенденция переходов под давлением в структуры более компактные и более высокосимметричные имеет ограничения и требует пересмотра.

Результаты исследований за последние 1.5 – 2 десятилетия при расширении диапазона давлений до 2 – 3 Мбар и в связи с применением высокоразрешающих детекторов позволили установить для элементов новые сложные, низкосимметричные структуры, в том числе – несоразмерные. Показана устойчивость некоторых низкосимметричных структур в мегабарном диапазоне давлений. Эти результаты делают актуальным вопрос о причине устойчивости этих структур.

Переходы в структуры с низкой симметрией происходят для определенных групп элементов в связи с перекрытием электронных оболочек, как, например, для щелочных и щелочно-земельных металлов, лантанидов и актинидов. Это сближает данные группы элементов по структурным свойствам с бинарными системами и делает актуальным изучение бинарных систем под давлением.

С другой стороны, анализ литературы по изучению вещества под давлением показывает, что исследования сфокусированы главным образом на таких объектах, как элементы и соединения, существующие при атмосферном давлении. Последние традиционно рассматриваются как квазиоднокомпонентные системы, и такой подход имеет определенные ограничения. В условиях возрастающего диапазона давлений и температур следует учитывать возможность распада соединения и поведения как бинарной (многокомпонентной) системы.

Создается необходимость изучения бинарных (многокомпонентных) систем с учетом переменного параметра - состава компонентов. Такая задача была поставлена в данной работе с выбором в качестве объектов бинарных систем *sp* элементов, которые представляют удобные модельные системы для исследований под давлением.

## **Глава 2.**

# **Методические принципы исследования структуры фаз высокого давления.**

### **2.1 Метод закалки под давлением.**

Состояние вещества в ряде случаев сохраняется после снятия давления и существует длительное время при атмосферном давлении в метастабильном состоянии. Примером такого состояния является алмаз, образуемый из графита при высоких давлениях и температурах. Еще один пример сохранения фазы высокого давления при  $P = 0$  – омега-фаза в Ti и Zr. Специальная методика “закалки под давлением” была разработана в ИФТТ РАН под руководством Е. Г. Понятовского. Эта методика оказалась эффективной для изучения фаз высокого давления в бинарных сплавах.

Закалка является традиционным методом исследования высокотемпературных фаз в сплавах при нормальном давлении. Возможность применения этого метода связана с кинетическим торможением процессов диффузии, необходимых для распада высокотемпературных фаз, в условиях быстрого охлаждения.

Метод закалки с давних пор используется как технологический процесс получения особых свойств (например, прочностных) в сталях и сплавах. В последнее время при достижении высоких скоростей закалки

( $\sim 10^6$  град/сек) этот метод стал особой отраслью технологии для получения материалов (в виде фольги путем литья на барабан) в аморфном состоянии.

Метод закалки под давлением состоит в термобарической обработке образца при заданных  $P$  и  $T$  с выдержкой по времени, достаточной для синтеза новой фазы и быстрого охлаждения ( $\sim 10^2$  град/сек) до температуры жидкого азота. После охлаждения давление снимается, и камера высокого давления разбирается. Образец между измерениями хранится в дьюаре с жидким азотом. Рентгеноструктурный анализ проводится в низкотемпературном криостате при  $T < 100$  К (Рис. 2.1).

При необходимости проводится съемка в процессе нагрева образца до комнатной температуры. Этот метод дает возможность на одних и тех же образцах проводить изучение структуры и измерения сверхпроводящих свойств, что позволяет установить однозначное соответствие фазового состава и  $T_c$ . Описание метода закалки под давлением и изложение основных полученных этим методом результатов дано в обзорной работе [126].

Камера высокого давления представляет собой профилированные наковальни из твердосплавного материала типа "тороид", конструкция которых разработана в ИФВД РАН [127]. Образцы закладываются в ампулу, в которой обеспечиваются квазигидростатические условия. Система нагревательных проводов, вставляемых в ампулу, позволяет нагревать образец в условиях сжатия. Закалка образца производится предварительным охлаждением камеры с поддержкой температуры образца и затем отключением электропитания нагревательных элементов.

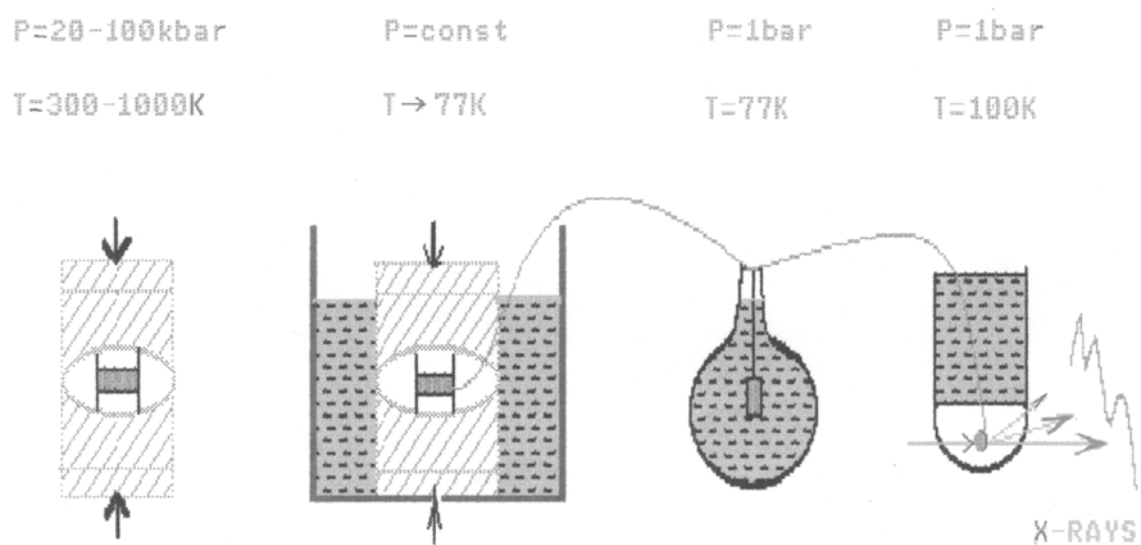


Рис. 2.1. Схема использования метода  
закалки под давлением в ИФТТ РАН.



Сплавы готовили сплавлением чистых компонентов в эвакуированных стеклянных или кварцевых ампулах. Во избежание ликвации сплавы резко охлаждали в воду или масло из расплавленного состояния. Исследования фазовых превращений при высоких давлениях проводили методами дифференциального термического анализа (ДТА) и резистометрии. Давления до 20 кбар создавали в гидростатических камерах высокого давления типа поршень-цилиндр. Диаметр внутреннего канала - 16 мм. Передающая давление среда - силиконовые масла или бензин. Термопара - хромель-алюмель. Датчик давления - манганиновый манометр сопротивления.

Давления до 70 кбар получали в квазигидростатических камерах типа "тороид". Передающая давление среда - катленит. Давление определяли по калибровочным кривым "усилие пресса - давление". Калибровку проводили по реперным фазовым переходам в висмуте, таллии, олове, барии. Закалку фаз высокого давления производили следующим образом. Квазигидростатическую камеру высокого давления охлаждали снаружи жидким азотом до требуемой температуры. После достижения необходимых параметров (давления и температуры) внутри камеры и установления фазового равновесия в сплаве, соответствующего этим параметрам, выключали электропитание нагревателя и образец под давлением быстро охлаждали до температуры камеры ( $-170^{\circ}\text{C} \div -190^{\circ}\text{C}$ ). Затем, продолжая охлаждать камеру азотом, давление снижали до атмосферного, образец быстро извлекали из камеры и помещали в дьюар с жидким азотом.

Во всех без исключения исследованных нами сплавах полученные таким образом замороженные метастабильные состояния могли

сохраняться при температуре жидкого азота неопределенно долгое время без каких-либо заметных изменений фазового состава. Температуру перехода образцов в сверхпроводящее состояние определяли индукционным методом. Нижний предел измерений 2 К, точность  $\pm 0.1$  К.

Кристаллическую структуру образцов при атмосферном давлении исследовали на рентгеновской установке типа ДРОН-1 с использованием специально изготовленной низкотемпературной приставки, которая обеспечивала возможность быстрого переноса образца из дьюара в охлаждаемый азотом держатель без промежуточного отогрева. Дифракционный спектр записывали при  $T \approx -180^\circ \text{C}$ .

Низкотемпературная приставка позволяла проводить плавный отогрев образца от азотной температуры до  $+40^\circ \text{C}$  и производить длительные изотермические выдержки для рентгеновской съемки во всем указанном интервале температур. Наряду с записью дифракционной картины с помощью счетчика применялся также и фотометод: диаметр специальной кассеты, размещенной вокруг криостата, составлял 229.2 мм. Съемка осуществлялась с плоской поверхности поликристаллического цилиндрического образца диаметром 4 - 10 мм и высотой 2 мм.

Разработанные в лаборатории Е. Г. Понятовского в ИФТТ РАН методы дифференциального термического анализа (ДТА) резистометрии и дилатометрии *in situ* под давлением позволяют установить линии фазовых превращений в сплавах и построить границы областей новых фаз. Для структурного анализа проводится закалка после термической обработки при заданных параметрах  $P$  и  $T$ .

## **2.2 Структурные исследования под давлением *in situ*.**

Для изучения кристаллической структуры вещества непосредственно при высоком давлении необходимо поместить исследуемое вещество в камеру высокого давления с окнами, прозрачными для рентгеновского излучения. Первые конструкции таких камер состояли из твердосплавных наковален, между которыми помещалась таблетка из аморфного бора, смешанного с эпоксидной смолой. В центре таблетки делалось отверстие, в которое помещалось исследуемое вещество. Такие камеры успешно применялись для исследований в ряде зарубежных лабораторий и Институте Физики Высоких Давлений АН СССР [22,45].

### **2.2.1 Методика алмазных наковален.**

Развитие методики алмазных наковален позволило существенно повысить диапазон давлений (до 30-50 ГПа). В настоящей работе основная часть исследований при высоких давлениях выполнена на камерах высокого давления типа Syassen - Holzapfel [128]. Схематическое изображение камеры представлено на Рис. 2.2. Основной частью ячейки высокого давления являются алмазные наковальни - два алмаза с отшлифованными плоскостями, помещаемые в устройство, обеспечивающее юстировку параллельности плоскостей.

Для создания давления обеспечивается возможность перемещения алмазов с помощью механического устройства. Между алмазными наковальнями помещается поддержка из нержавеющей стали (или другого высокопрочного материала), предварительно обдавленная алмазами от исходной толщины ~400 мкм до толщины ~100 - 70 мкм.

В центре полученного отпечатка делается отверстие  $\sim 200 - 100$  мкм. Исследуемое вещество помещается в отверстие поддержки вместе с передающей давление жидкостью и веществом - индикатором давления. Достигаемое в камере давление зависит от рабочей площади алмазов и составляет 40 - 50 ГПа при площади 600 кв. мкм. Более высокие давления до 70 ГПа в данной работе было получено в ячейках с рабочей площадью 300 кв. мкм.

В настоящее время техника алмазных наковален усовершенствована путем применения наковален с дополнительной огранкой в виде скоса под углом (около 7 град.). Диапазон измерений расширен до давлений, соответствующих давлениям в центре Земли (свыше 300 ГПа или 3 Мбар). В качестве примера таких исследований можно привести работы с использованием алмазных наковален рабочей площадью 50 - 25 кв. мкм [129].

В наших исследованиях в ИФТТ РАН использована камера высоких давлений конструкции Института Геологии и Геофизики Сибирского отделения РАН (Рис. 2.3).

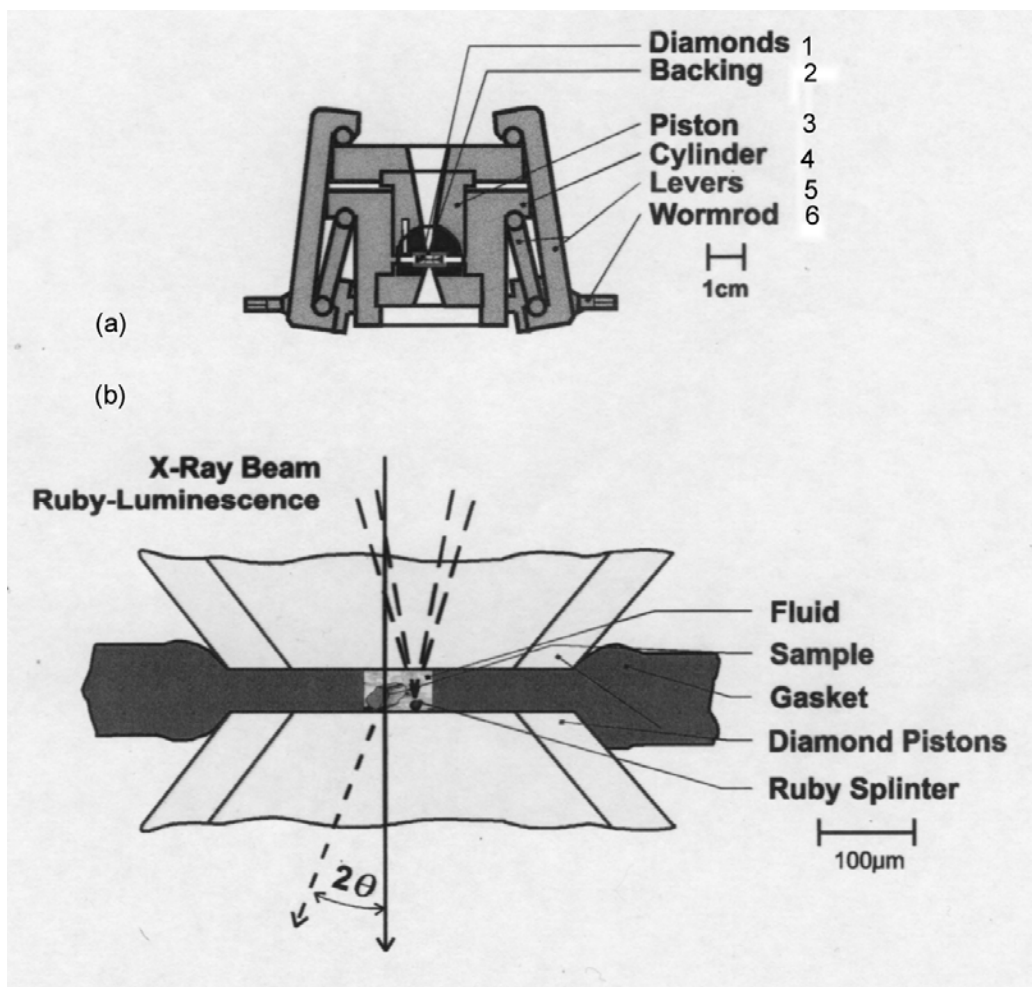


Рис. 2.2.

(а) Алмазная ячейка высокого давления типа Syassen - Holzapfel:

1 - алмазные наковальни; 2 - опора; 3 - поршень;  
4 - шток; 5 - рычаг; 6 - силовой винт.

(б) Схема расположения образца в отверстии в прокладке между алмазными наковальнями вместе с передающей средой и реперным веществом для калибровки давления.

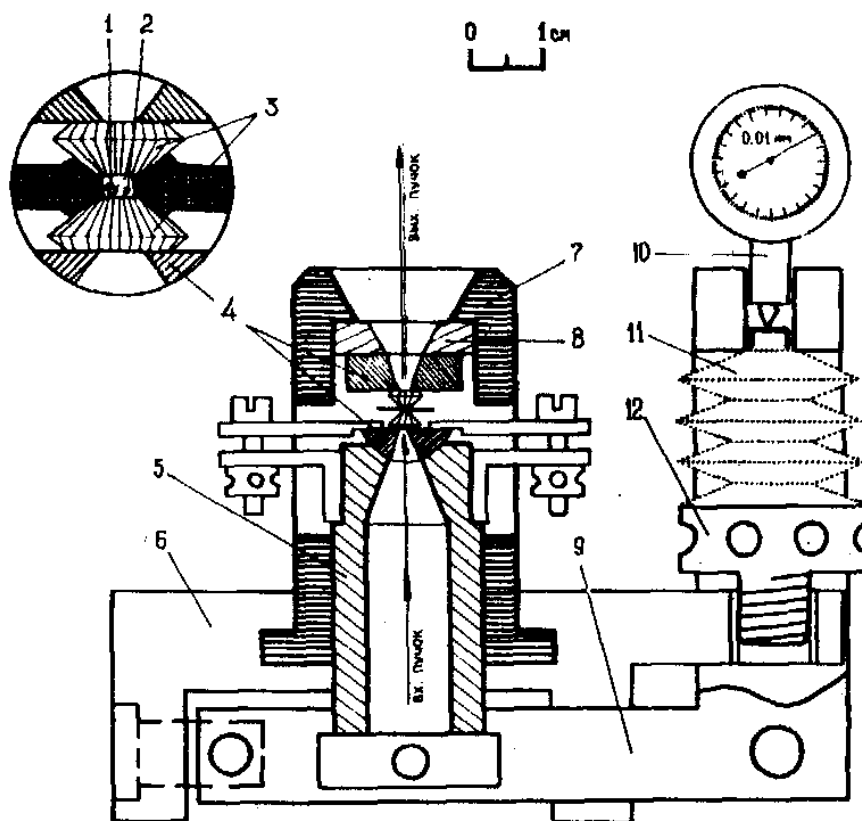


Рис. 2.3 Алмазная ячейка высокого давления,  
конструкция ИГиГ СО РАН:

- 1 - образец,
- 2 - рубин,
- 3 - прозрачные наковальни,
- 4 - опорные полуцилиндры - "лодочки",
- 5 - подвижный поршень,
- 6 - нажимное устройство (верхний рычаг),
- 7 - цилиндрический корпус,
- 8 - неподвижный поршень,
- 9 - нижний рычаг, 10 - индикатор смещения,
- 11 - тарельчатые пружины,
- 12 - силовой винт.

### 2.2.2 Измерение давления.

Для измерения давления, при котором находится исследуемое вещество, используют реперный материал, закладываемый в ячейку - в отверстие в прокладке- вместе с изучаемым веществом. В качестве реперного материала применяют вещество, для которого хорошо известна зависимость параметров решетки от давления или уравнение состояния. Для этих целей применяют, например, NaCl, KCl [130,131] или благородные металлы, например, Au, Ag, Pt [132].

Недостатком такого способа измерения давления является присутствие на дифракционном спектре линий от реперного материала, что затрудняет анализ данных исследуемого вещества.

Свободным от этого недостатка является способ измерения давления по сдвигу линии люминесценции рубина. Кусочек рубина закладывается в ячейку вместе с образцом и обычно, вследствие малого размера и монокристалличности, не дает вклада в дифракционную картину. Определение давления в камере производится с помощью специального лазера, возбуждающего люминесценцию рубина, длина волны которой смещается с давлением [133,134].

В наших исследованиях применялись оба метода, в зависимости от задачи, решаемой при конкретном эксперименте.

Распределение давления по глубине Земли показано на Рис. 2.4. В настоящее время в алмазных наковальнях достижимы давления, равные давлениям в центре Земли.

## High Pressure on Earth

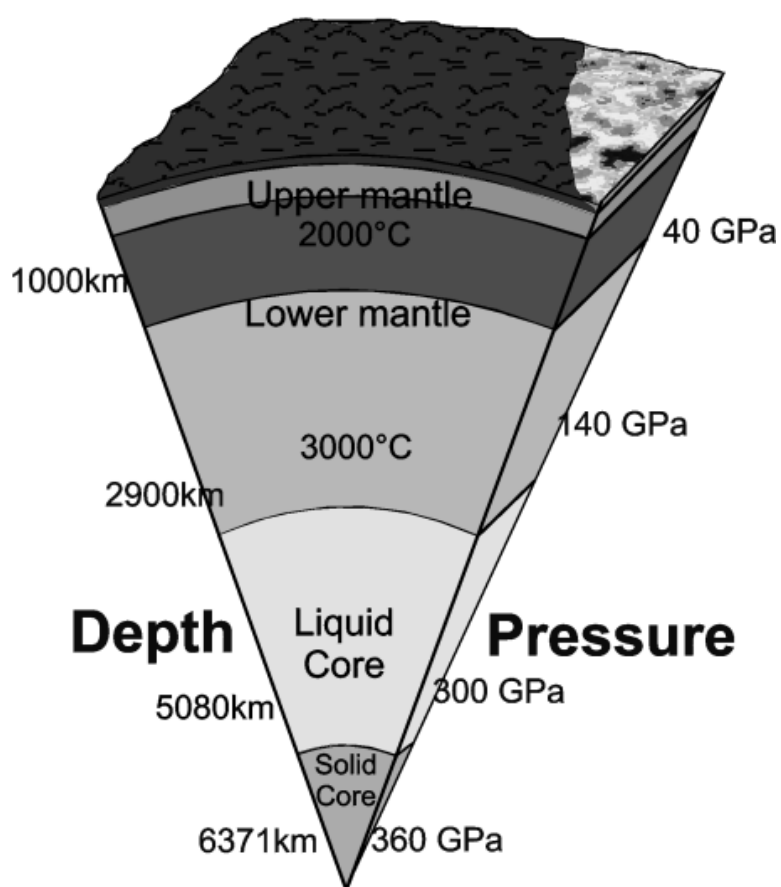


Рис.2.4. Распределение давления по глубине Земли.



### 2.2.3 Энерго-дисперсионный метод дифракции.

При исследованиях под давлением *in situ* необходимо получать от относительно небольших количеств вещества дифрагированный пучок достаточной интенсивности. Для этих целей используется полихроматический падающий пучок, а дифрагированный спектр анализируется по энергии. Такая схема дифракции соответствует задаче обеспечения более высокой прочности ячейки высокого давления, так как достаточно обеспечить два узких окна (входное и выходное), прозрачных для рентгеновских лучей. Уравнение Вульфа-Брега для дифракции  $2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$  в энерго-дисперсионной схеме имеет вид

$$E \cdot d = 6.2 / \sin\theta \text{ кэВ} \cdot \text{\AA},$$

где  $E$  - энергия (кэВ);  $d$  - межплоскостное расстояние ( $\text{\AA}$ );

$\theta$  – угол дифракции (град.), постоянный при данном методе.

Дифракционный пучок регистрируется Ge - детектором (Ortec), охлаждаемым жидким азотом. Полученные сигналы усиливаются и анализируются многоканальным анализатором [135].

Преимуществом энерго-дисперсионного метода (ЭД) является получение дифракционных спектров высокой интенсивности за относительно небольшое время экспозиции. Это привело к широкому использованию ЭД в исследованиях при высоком давлении в 80-х - 90-х годах (Ruoff, Holzapfel). Однако ЭД метод по сравнению с угловой дифракцией (УД) не позволяет достигнуть высокой точности измерения межплоскостных расстояний.

Необходимость получения данных более высокой точности для определения сложных структур вызвала развитие методов с применением угловой дифракции.

### 2.2.3 Применение метода угловой дифракции.

В конце 80-х годов была создана методика использования угловой дифракции (УД) с применением специального двухкоординатного детектора в виде флуоресцирующей пластины, возбуждаемой светом (или рентгеновским излучением) - так называемый *image plate* (IP) [136-138]. Детектор IP позволяет регистрировать полную дифракционную картину (в виде колец), получаемую от образца в схеме на прохождение от монохроматизированного рентгеновского излучения. Дифракционный спектр, записанный на IP при экспозиции, считывается затем в специальном анализаторе. Полученная картина корректируется по спектрам стандартного образца.

Компьютерная обработка данных на детекторе IP позволяет проводить интегрирование интенсивности по кольцу, что повышает интенсивность дифракционного спектра на порядок по сравнению с одномерным сканированием. Получение интенсивности дифракционного отражения при интегрировании по кольцу исключает эффекты зернистости и текстуры. Точность определения параметров решетки при таком методе регистрации достигает  $2 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ .

Применение детектора IP в сочетании с синхротронным излучением позволило определить ряд сложных структур для InSb и других соединений III-V и II-VI (Nelmes, McMachon).

Была определена сложная орторомбическая структура в кремнии (Si VI) а также сложные структуры в щелочных и щелочно-земельных металлах (примеры приведены в Главе 1 [35-39,55-58,81-85,88-89]). Схема установки с детектором *image plate* (Daresbury, Англия) показана на Рис. 2.5.

В данной работе некоторые эксперименты были проведены с использованием детектора IP в лаборатории Института неорганических материалов (Цукуба, Япония) и на синхротроне Daresbury, Англия.

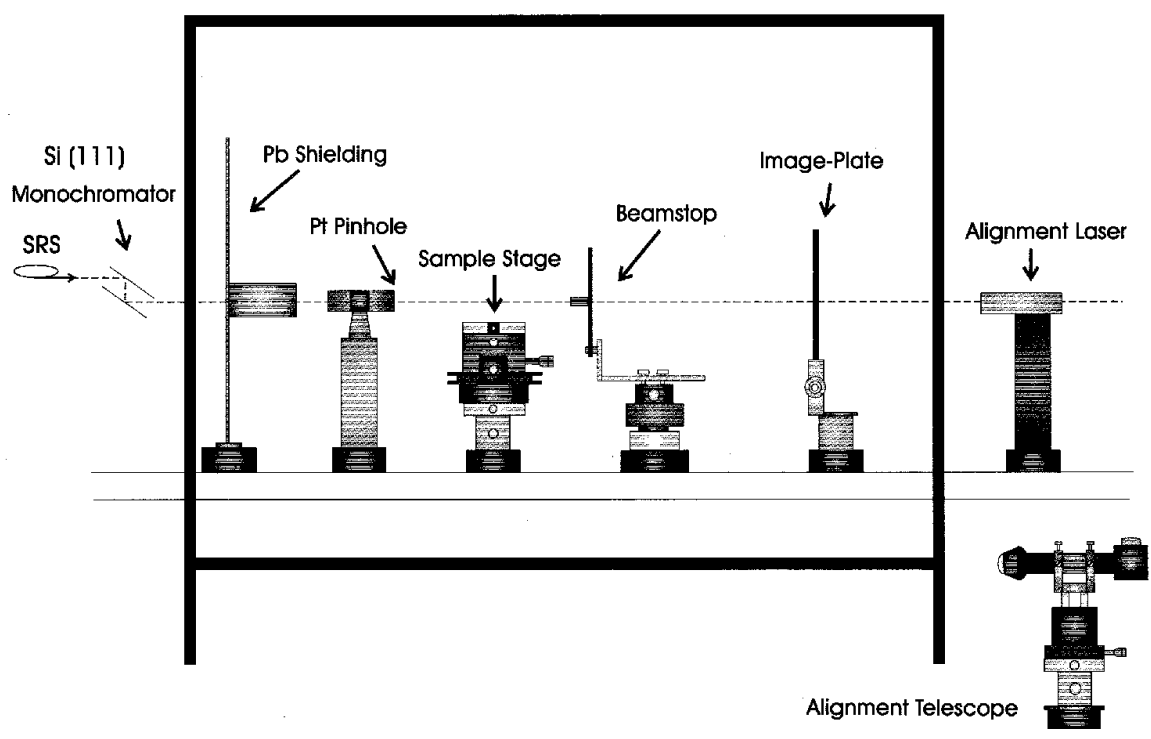


Рис. 2.5. Схема установки с детектором *image plate* (Daresbury, Англия).

## 2.3 Используемые источники рентгеновского излучения.

Для исследования при высоких давлений ввиду небольшого объема образца, необходим рентгеновский источник высокой интенсивности. В качестве лабораторного источника для этих целей наиболее соответствует рентгеновская трубка с вращающимся анодом. В лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН для исследований при высоком давлении использован аппарат "Rigaku" и трубка с вращающимся анодом. Генератор Ru - 200 мощностью 5.6 кВт имеет источник рентгеновских лучей высокой яркости 6 кВт / кв. мм. Размер фокуса в трубке с Мо – антикатодом составляет  $0.3 \times 3$  кв. мм.

Схема лабораторной установки для исследования структуры при высоких давлений представлена на Рис. 2.6. Для регистрации дифракционного спектра используется позиционно-чувствительный детектор (фирма Braun). Время получения одного спектра на такой установке составляет около 4 час.

Применение синхротронного излучения позволяет существенно сократить время экспозиции благодаря высокой яркости излучения и его направленности в узком конусе. Исследования под давлениями в данной работе были выполнены с использованием синхротронного излучения на синхротроне в Гамбурге (Германия) DESY-HASYLAB на станции F3, оборудованной для энерго-дисперсионной схемы дифракции [135]. Для измерения давления в ячейке создана отдельная установка с лазером, возбуждающим люминесценцию рубина, и системой измерения длины волны.

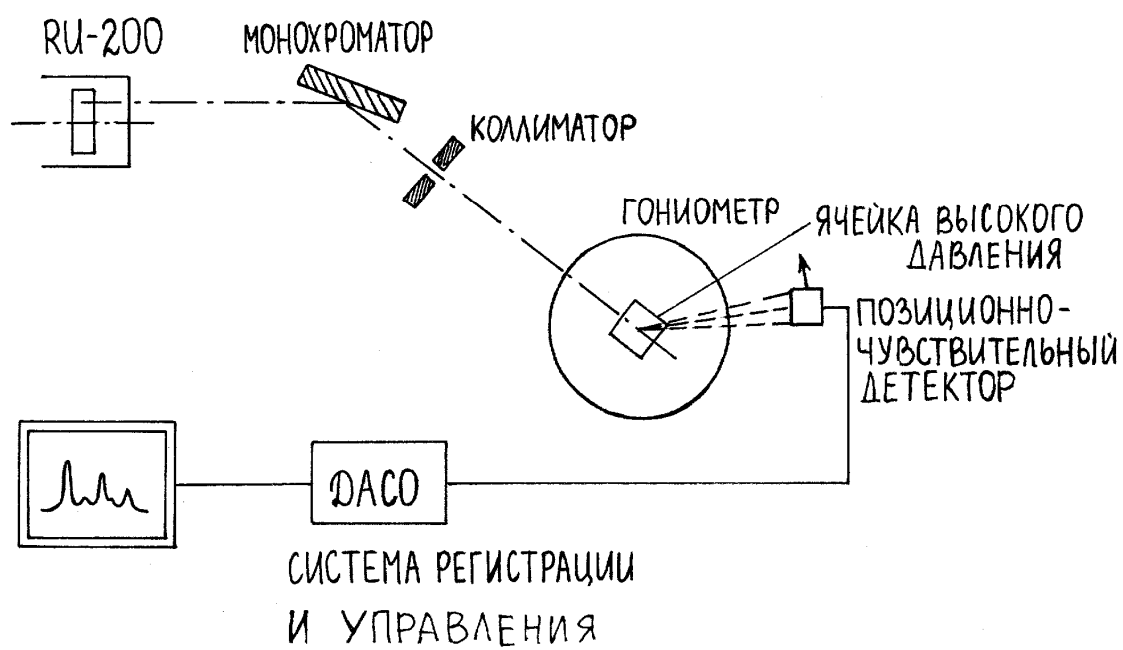


Рис. 2.6. Схема установки для структурного анализа при высоком давлении в ИФТТ РАН с использованием вращающегося анода Мо-излучения (Ridaku), позиционно-чувствительного детектора (Siemens) и алмазной ячейки высокого давления ИГиГ СО РАН.

## 2.4 Обработка экспериментальных данных.

Для обработки дифракционных спектров, полученных энерго-дисперсионным методом, применяли программы, разработанные в Университете г. Падерборн, Германия (F. Porsch, W. Sievers). Программа EDXPOWDER позволяет обрабатывать энерго-дисперсионные спектры, определяя значение межплоскостных расстояний  $d$  для дифракционных максимумов, их интенсивность (площадь под пиком) и полуширину пика. Программа XPOWDER проводит для полученного набора  $d$  определение параметров кристаллической структуры, если она известна. В случае неизвестной структуры, программа проводит поиск ячейки, предлагая возможные решения с фактором соответствия (*figures of merit*).

Для обработки дифракционных спектров, полученных методом угловой дифракции, применяли стандартные программы считывания данных, интегрирования спектров, нахождения структуры и уточнения параметров (Ритвельд).

Состояние вещества при высоком давлении важно характеризовать объемом (обычно используют значение объема, приходящегося на один атом в кристаллической структуре). Изменение объема от давления описывается уравнением состояния. Наиболее простая форма зависимости объема от сжатия дается законом Гука в виде:

$$-\Delta V/V = k \times P, \text{ где } k - \text{модуль Гука.}$$

Обычно используется уравнение состояния второго порядка

$$-\Delta V/V = aP - bP^2,$$

где коэффициенты  $a$  и  $b$  характеризуют модуль сжимаемости  $K_0$  и производную модуля сжимаемости по давлению  $K_0'$ . Используемая форма уравнения состояния (Murhaghan) имеет вид

$$P = \frac{K_0}{K_0'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{K_0'} - 1 \right].$$

Предложены также другие, более сложные формы уравнения состояний (Birch, Holzapfel [139,140]). Разработаны соответствующие программы.

Параметры сжимаемости  $K_0$  и  $K_0'$  характеризуют свойства вещества в определенном кристаллическом состоянии и изменяются при фазовом переходе. Недавно установлено, что наименьшей сжимаемостью характеризуется переходный металл осмий [141], для которого получен модуль сжимаемости  $K_0 = 462$  ГПа - более высокое значение, чем для алмаза (443 ГПа).

Представляет интерес определение скачка объема при структурном превращении, который отражает изменение характера межатомных связей, степени упаковки атомов и является индикатором изменения физических свойств.

## **Глава 3.**

### **Закономерности Т-х-Р диаграмм бинарных систем: метод закалки под давлением.**

В настоящей главе рассмотрены результаты проводимых в ИФТТ АН СССР исследований Т-х-Р диаграмм ряда бинарных систем, описаны некоторые обнаруженные закономерности эволюции фазовых Т - х равновесий при повышении давления и фазообразования в бинарных системах. Систематическое изучение воздействия давления на бинарные сплавы было начато в Институте физики твердого тела более 30 лет назад под руководством Е. Г. Понятовского. Исследования проводились с использованием различных методов:

- дифференциальный термический анализ, ДТА;
- электросопротивление;
- дилатометрия;
- "закалка под давлением" для структурного анализа и измерения сверхпроводящих свойств.

Структурные исследования сплавов, закаленных под давлением, были проведены на этом этапе для 14 бинарных систем. Это позволило установить основные тенденции воздействия давления на фазовые равновесия в бинарных системах, изложенные в обзоре Понятовского и Дегтяревой [126].



В результате исследований были получены новые промежуточные фазы (около 30 фаз), анализ структуры которых позволил установить некоторые кристаллохимические закономерности для фаз *sp* металлов и сплавов.

Как правило, при проведении этих исследований вначале методом ДТА под давлением определяли положение линий фазовых равновесий и контуры фазовых областей. Затем для определения структуры и свойств отдельных фаз проводили термобарические обработки сплавов, выбирая параметры обработки и составы сплавов с целью получения однофазного состояния образцов для последующей закалки и исследования кристаллической структуры.

### **3.1 Выбор объектов исследования.**

Объектами исследований в данной работе были выбраны бинарные системы на основе элементов I - V групп (В - подгрупп) Периодической системы, с близкими параметрами атомных размеров и с близкой конфигурацией внешних валентных электронов, состоящих из *s* и *p* электронов, с заполненными внутренними оболочками (Таблица 3.0).

Элементы - компоненты бинарных систем имеют минимальную электроотрицательность. Бинарные сплавы таких компонентов можно рассматривать как "модельный элемент" с варьируемой валентностью и анализировать структурные состояния в зависимости от одного параметра - числа валентных электронов на атом.

| Пе-<br>риоды | Подгруппы  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |           |            |            |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|
|              | Ia         | IIa        | IIIa       | IVa        | Va         | VIa        | VIIa       | VIIIa      |            |            | Ib         | IIb        | IIIb       | IVb        | Vb         | VIb       | VIIb       | VIIIb      |
| 1            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | H<br>0,46 | He<br>1,22 |            |
| 2            | Li<br>1,55 | Be<br>1,13 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | B<br>0,91  | C<br>0,77  | N<br>0,71  | O         | F          | Ne<br>1,60 |
| 3            | Na<br>1,89 | Mg<br>1,60 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | Al<br>1,43 | Si<br>1,34 | P<br>1,3   | S         | Cl         | Ar<br>1,92 |
| 4            | K<br>2,36  | Ca<br>1,97 | Sc<br>1,64 | Ti<br>1,46 | V<br>1,34  | Cr<br>1,27 | Mn<br>1,30 | Fe<br>1,26 | Co<br>1,25 | Ni<br>1,24 | Cu<br>1,28 | Zn<br>1,39 | Ga<br>1,39 | Ge<br>1,39 | As<br>1,48 | Se<br>1,6 | Br         | Kr<br>1,98 |
| 5            | Rb<br>2,48 | Sr<br>2,15 | Y<br>1,81  | Zr<br>1,60 | Nb<br>1,45 | Mo<br>1,39 | Tc<br>1,36 | Ru<br>1,34 | Rh<br>1,34 | Pd<br>1,37 | Ag<br>1,44 | Cd<br>1,56 | In<br>1,66 | Sn<br>1,58 | Sb<br>1,61 | Te<br>1,7 | J          | Xe<br>2,18 |
| 6            | Cs<br>2,68 | Ba<br>2,21 | La<br>1,87 | Hf<br>1,59 | Ta<br>1,46 | W<br>1,40  | Re<br>1,37 | Os<br>1,35 | Ir<br>1,35 | Pt<br>1,38 | Au<br>1,44 | Hg<br>1,60 | Tl<br>1,71 | Pb<br>1,75 | Bi<br>1,82 | Po        | At         | Rn         |
| 7            | Fr<br>2,80 | Ra<br>2,35 | Ac<br>2,03 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |           |            |            |

Таблица 3.0. Положение в Периодической таблице элементов - компонентов бинарных систем, исследованных в данной работе (указаны атомные радиусы элементов).

В качестве первых объектов исследования были избраны бинарные системы легкоплавких В - элементов: олово-висмут, свинец-висмут, свинец-сурьма, олово-свинец, индий-висмут, индий-сурьма. Выбор в качестве модельных систем для систематических экспериментальных исследований влияния давления на фазовые превращения именно бинарных систем элементов II - V групп (В - подгрупп), обусловлен многими причинами, среди которых отметим следующие:

1. Относительно простой вид исходных фазовых диаграмм (Рис. 3.1), которые представляют собой либо диаграмму эвтектического типа с ограниченной растворимостью, либо диаграмму с одной промежуточной фазой (из рассмотренных систем лишь система In-Vi содержит три промежуточные фазы) [142].

2. Склонность большинства В-элементов к полиморфизму под давлением. Для висмута, например, известно 5 модификаций высокого давления (Рис. 3.2).

3. Невысокие температуры плавления и обилие новых промежуточных фаз, образующихся в диапазоне давлений до 70 кбар, что значительно облегчает задачу их экспериментального исследования.

4. Обнаружение в этих системах большого количества метастабильных фаз, кристаллизующихся при скоростной закалке из жидкого состояния (полученных, например, в работах Гиссена [143-146]).

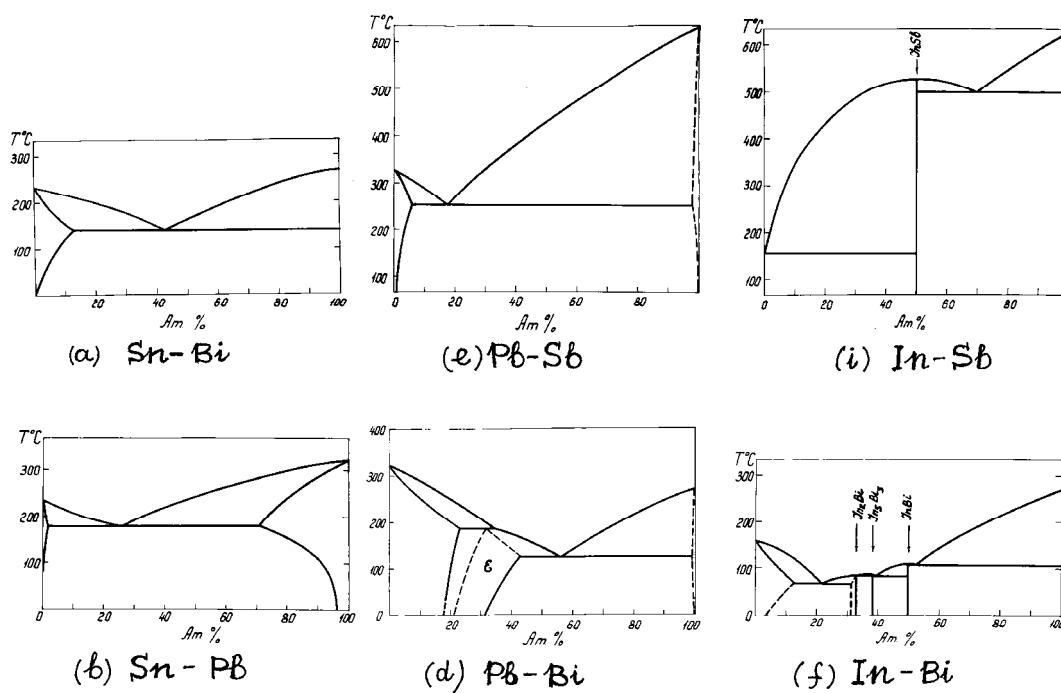


Рис. 3.1. Диаграммы фазовых равновесий исследуемых бинарных систем элементов III, IV, V В-подгрупп 5-го и 6-го периодов Периодической системы [142].

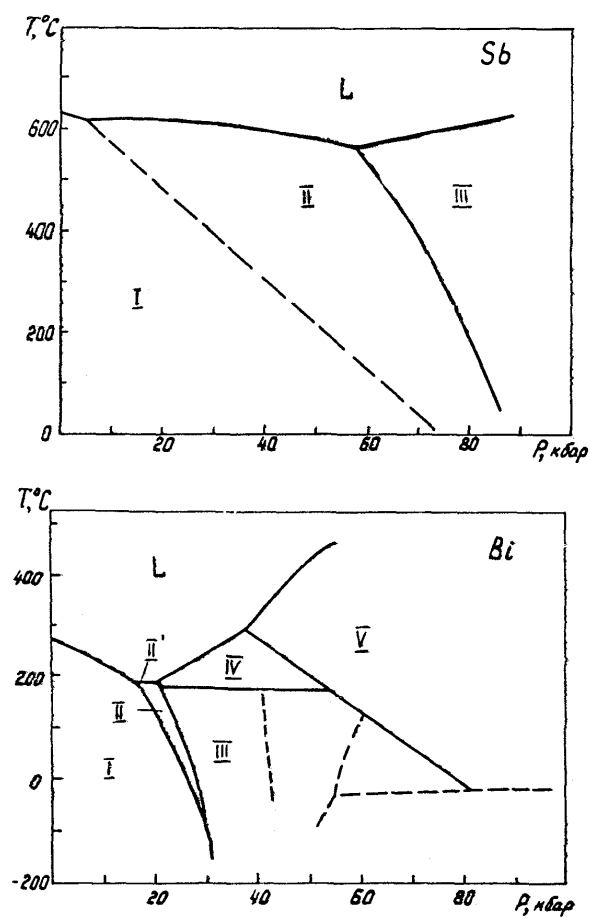


Рис. 3.2. Фазовые Т - Р диаграммы висмута и сурьмы [3].

В последующих исследованиях диапазон термобарических обработок был расширен по давлению до 100 кбар и по температуре до 700° С. Это позволило перейти к изучению бинарных систем с более тугоплавкими компонентами - элементами 3-го и 4-го периодов (Al; Si; Ge):

Al-Ge, Al-Si, Au-Ge, Ag-Ge, Ge-Sb.

### **3. 2 Эволюция Т - х диаграмм при повышении давления.**

Общие тенденции полиморфных превращений В - элементов при высоких давлениях, которые отмечались выше, распространяются и на сплавы В - элементов. Опыт исследований бинарных В-В-систем показал, что переход сплавов под давлением в более компактное, металлическое состояние осуществляется несколькими путями, которые рассмотрены ниже на конкретных примерах исследованных систем.

Экспериментальные результаты даны в обобщенной таблице фаз, полученных в различных системах методом закалки под давлением. В Таблице 3.1 указаны параметры термобарической обработки, составы сплавов, для которых наблюдалось однофазное состояние или максимальный выход фаз; описана кристаллическая структура фаз, приведены значения температуры перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ).

При анализе закономерностей фазообразования в бинарных системах использованы данные о структуре фаз, существующих при нормальном давлении [4, 5], а также полученных при скоростной закалке из жидкости [143-146].

Таблица 3.1

| Alloy system | Phase         | Treatment parameters<br>$P, \text{kbar}$ $T, ^\circ\text{C}$ | Alloy composition,<br>at. % | Crystallographic system               | Structure type            | Lattice parameters under the given conditions  |                 |                 |              |                                    | Number of atoms per cell | Mean atomic volume<br>$V, \text{\AA}^3$ unit | Number of outer electrons,      | Electron concentration<br>$n/V, n$ | $T_c, \text{K}$ |                   |       |                |
|--------------|---------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------|-----------------|-----------------|--------------|------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------|-------|----------------|
|              |               |                                                              |                             |                                       |                           | $a, \text{\AA}$                                | $b, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | $c/a$ or $a$ | X-ray conditions, $^\circ\text{C}$ |                          |                                              |                                 |                                    |                 |                   |       |                |
|              |               | 1                                                            | 2                           | 3                                     | 4                         | 5                                              | 6               | 7               | 8            | 9                                  | 10                       | 11                                           | 12                              | 13                                 | 14              | 15                | 16    | 17             |
| Pb-Bi        | $\epsilon$    | -                                                            | - <sup>a</sup>              | Pb <sub>73</sub> Bi <sub>27</sub>     | hexagonal                 | A3                                             |                 |                 | 3.503        |                                    | 5.791                    | 1.653                                        | 20                              | 2                                  | 30.87           | 3.54 <sup>c</sup> | 0.115 | 8.2            |
|              | $\epsilon^*$  | 8.5                                                          | 100                         | Pb <sub>37</sub> Bi <sub>63</sub>     | hexagonal                 | A3                                             |                 |                 | 3.51         |                                    | 5.79                     | 1.649                                        | -190                            | 2                                  | 30.91           | 4.26 <sup>c</sup> | 0.138 | 9.2            |
|              | $\chi$        | 11                                                           | 110                         | Pb <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub>     | orthorhombic <sup>b</sup> | -                                              |                 |                 | 6.58         | 6.70                               | 5.58                     |                                              | -190                            | 8                                  | 30.75           | 4.7               | 0.153 | 8.8            |
| Pb-Sb        | $\chi$        | 17                                                           | 100                         | Pb <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub>     | monoclinic <sup>b</sup>   |                                                |                 |                 | 6.60         | 6.71                               | 5.58                     | $\alpha = 90.5^\circ$                        | -190                            | 8                                  | 30.89           | 4.8               | 0.155 | 8.7            |
|              | $\beta$       | 50                                                           | 350                         | Pb <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub>     | cubic                     | A2                                             |                 |                 | 3.894        |                                    |                          |                                              | -190                            | 2                                  | 29.52           | 4.0 <sup>c</sup>  | 0.136 | 3.5            |
|              | $\epsilon$    | 50                                                           | 350                         | Pb <sub>80</sub> Sb <sub>20</sub>     | hexagonal                 | A3                                             |                 |                 | 3.461        |                                    | 5.174                    | 1.651                                        | -190                            | 2                                  | 29.64           | 3.4 <sup>c</sup>  | 0.115 | 8.2            |
|              | $Z$           | 50                                                           | 350                         | Pb <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub>     | orthorhombic              | -                                              |                 |                 | 8.559        | -                                  | 13.025                   |                                              | -70                             | 4                                  | 29.8            | 4.0 <sup>c</sup>  | 0.134 | 8.0            |
|              | $\alpha$ -Pb* | 50                                                           | 350                         | Pb <sub>80</sub> Sb <sub>20</sub>     | cubic                     | A1                                             |                 |                 | 4.925        |                                    |                          |                                              | -70                             | 4                                  | 29.87           | 3.4 <sup>c</sup>  | 0.114 | 7.0            |
| Sn-Bi        | $\chi$        | 12                                                           | 100                         | Sn <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub>     | tetragonal <sup>b</sup>   | -                                              |                 |                 | 6.48         |                                    | 5.58                     | 0.861                                        | 12 kbar<br>100 $^\circ\text{C}$ | 8                                  | 29.29           | 4.5               | 0.154 | - <sup>d</sup> |
|              | $\beta$ -Sn*  | 50                                                           | 300                         | Sn <sub>40</sub> Bi <sub>20</sub>     | tetragonal                | A5                                             |                 |                 | 5.916        |                                    | 3.216                    | 0.543                                        | -190                            | 4                                  | 28.14           | 4.2               | 0.149 | 5.3            |
|              |               | 50                                                           | 300                         | Sn <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub>     | tetragonal                | A5                                             |                 |                 | 5.890        |                                    | 3.240                    | 0.541                                        | -190                            | 4                                  | 28.97           | 4.3               | 0.148 | 5.9            |
|              |               | 50                                                           | 300                         | Sn <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub>     | tetragonal                | A5                                             |                 |                 | 6.052        |                                    | 3.251                    | 0.537                                        | -190                            | 4                                  | 29.77           | 4.5               | 0.151 | 6.1            |
| Pb-Sn        | $\gamma$      | 55                                                           | 350                         | Pb <sub>30</sub> Sn <sub>70</sub>     | hexagonal                 | A <sub>4</sub> HgSn <sub>6</sub>               |                 |                 | 3.24         |                                    | 3.05                     | 0.942                                        | -190                            | 1                                  | 27.7            | 4                 | 0.144 | 6.7            |
|              | $\beta$ -Sn*  | 55                                                           | 350                         | Pb <sub>20</sub> Sn <sub>80</sub>     | tetragonal                | A5                                             |                 |                 | 5.86         |                                    | 3.19                     | 0.544                                        | -190                            | 4                                  | 27.39           | 4                 | 0.146 | 5.8            |
|              | $\alpha$ -Pb* | 55                                                           | 350                         | Pb <sub>80</sub> Sn <sub>20</sub>     | cubic                     | A1                                             |                 |                 | 4.893        |                                    |                          |                                              | -70                             | 4                                  | 29.29           | 3.2 <sup>c</sup>  | 0.109 | 7.7            |
|              | $\epsilon$    | 55                                                           | 350                         | Pb <sub>40</sub> Sn <sub>60</sub>     | hexagonal                 | A3                                             |                 |                 | 3.406        |                                    | 5.604                    | 1.645                                        | -190                            | 2                                  | 28.15           | 3.6 <sup>c</sup>  | 0.128 | 8.5            |
| In-Bi        | $\omega$      | -                                                            | - <sup>a</sup>              | In <sub>67</sub> Bi <sub>33</sub>     | hexagonal                 | B8 <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> In             |                 |                 | 5.496        |                                    | 6.579                    | 1.197                                        | 20                              | 28.67                              |                 | 0.128             | 5.8   | 24             |
|              | $Z$           | -                                                            | - <sup>a</sup>              | In <sub>62.5</sub> Bi <sub>37.5</sub> | tetragonal                | D8 <sub>6</sub> Cr <sub>3</sub> B <sub>3</sub> |                 |                 | 8.54         |                                    | 12.68                    | 1.48                                         | 20                              | 32                                 | 28.90           | 3.75              | 0.130 | 4.2            |
|              | $\gamma$      | 70                                                           | 300                         | In <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub>     | hexagonal                 | A <sub>4</sub> HgSn <sub>6</sub>               |                 |                 | 3.331        |                                    | 3.127                    | 0.938                                        | -190                            | 1                                  | 30.04           | 4.2               | 0.140 | 7.2            |

Таблица 3.1 (продолжение)

| 1     | 2             | 3  | 4   | 5                                 | 6                         | 7                                              | 8     | 9     | 10    | 11                  | 12   | 13    | 14    | 15    | 16    | 17   |
|-------|---------------|----|-----|-----------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| In-Bi | $\gamma_1$    | 60 | 100 | In <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> | orthorhombic <sup>b</sup> | -                                              | 3.356 | 5.656 | 6.202 |                     | -190 | 4     | 29.43 | 4.0   | 0.136 | 4.9  |
|       | $\chi$        | 50 | 220 | In <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub> | tetragonal <sup>b</sup>   | -                                              | 6.50  | 5.62  | 0.865 |                     | -190 | 8     | 29.68 | 4.4   | 0.148 | 7.9  |
|       | $\beta$ -Sn*  | 50 | 220 | In <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub> | tetragonal                | A5                                             | 6.150 | 3.305 | 0.537 |                     | -190 | 4     | 31.25 | 4.6   | 0.147 | 6.3  |
|       | $\omega$      | 55 | 350 | In <sub>20</sub> Sb <sub>80</sub> | hexagonal                 | B8 <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> In             | 5.364 | 6.408 | 1.195 |                     | -190 | 6     | 26.61 | 3.4   | 0.128 | 5.8  |
|       | Z             | 55 | 350 | In <sub>70</sub> Sb <sub>30</sub> | tetragonal                | D8 <sub>6</sub> Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> | 8.34  | 12.34 | 1.48  |                     | -190 | 32    | 26.82 | 3.6   | 0.134 | 5.5  |
| In-Sb | $\gamma_1$    | 38 | 175 | In <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub> | orthorhombic              | -                                              | 5.850 | 2.990 | 3.117 |                     | -190 | 2     | 27.25 | 4     | 0.147 | 2.1  |
|       | $\beta$ -Sn   | 50 | 300 | In <sub>45</sub> Sb <sub>55</sub> | tetragonal                | A5                                             | 5.842 | 3.184 | 0.545 |                     | -190 | 4     | 27.17 | 4.1   | 0.151 | 3.8  |
|       | $\pi$         | 50 | 300 | In <sub>30</sub> Sb <sub>70</sub> | cubic                     | A <sub>10</sub> $\alpha$ -Po                   | 3.047 |       |       | 20                  | 1    | 28.29 | 4.4   | 0.156 | 3.6   |      |
|       | $\pi'$        | 18 | 300 | In <sub>40</sub> Sb <sub>60</sub> | rhombohedral              | $\beta$ -Po                                    | 3.056 |       |       | $\alpha=89.2^\circ$ | 20   | 1     | 28.5  | 4.2   | 0.147 | 2.8  |
| Cd-Sb | $\gamma$      | 55 | 270 | Cd <sub>40</sub> Sb <sub>60</sub> | hexagonal                 | A <sub>10</sub> HgSn <sub>6</sub>              | 3.220 | 2.978 | 0.927 |                     | -190 | 1     | 26.76 | 3.8   | 0.142 | 4.8  |
| Ge-Sb | $\eta$        | 90 | 400 | Ge <sub>40</sub> Sb <sub>60</sub> | tetragonal                | -                                              | 4.084 | 6.228 |       |                     | 20   | 4     | 25.97 | 4.6   | 0.177 | 3.1  |
| Ag-Ge | $\varepsilon$ | 70 | 600 | Ag <sub>84</sub> Ge <sub>16</sub> | hexagonal                 | A3                                             | 2.895 | 4.713 | 1.628 |                     | 20   | 2     | 17.10 | 1.48  | 0.087 | 2    |
|       | $\varepsilon$ | 70 | 530 | Ag <sub>75</sub> Ge <sub>25</sub> | hexagonal                 | A3                                             | 2.902 | 4.701 | 1.620 |                     | 20   | 2     | 17.14 | 1.75  | 0.102 | 2    |
| Au-Ge | $\varepsilon$ | 70 | 280 | Au <sub>75</sub> Ge <sub>25</sub> | hexagonal                 | A3                                             | 2.888 | 4.751 | 1.645 |                     | 20   | 2     | 17.16 | 1.75  | 0.102 | 2    |
| Al-Ge | $\alpha$ -Al* | 45 | 400 | Al <sub>97</sub> Ge <sub>3</sub>  | cubic                     | Al                                             | 4.044 |       |       |                     | -150 | 4     | 16.53 | 3.03  | 0.183 | 2.0  |
|       |               | 70 | 400 | Al <sub>94</sub> Ge <sub>6</sub>  | cubic                     | Al                                             | 4.045 |       |       |                     | -150 | 4     | 16.55 | 3.06  | 0.185 | 3.2  |
|       |               | 70 | 400 | Al <sub>90</sub> Ge <sub>10</sub> | cubic                     | Al                                             | 4.053 |       |       |                     | -150 | 4     | 16.64 | 3.10  | 0.186 | 4.7  |
|       |               | 70 | 400 | Al <sub>85</sub> Ge <sub>15</sub> | cubic                     | Al                                             | 4.064 |       |       |                     | -150 | 4     | 16.78 | 3.15  | 0.188 | 7.2  |
| Al-Si | $\alpha$ -Al* | 70 | 500 | Al <sub>95</sub> Si <sub>5</sub>  | cubic                     | Al                                             | 4.034 |       |       |                     | -150 | 4     | 16.41 | 3.05  | 0.186 | 3.3  |
|       |               | 70 | 500 | Al <sub>88</sub> Si <sub>12</sub> | cubic                     | Al                                             | 4.012 |       |       |                     | -150 | 4     | 16.20 | 3.12  | 0.192 | 5.8  |
|       |               | 90 | 700 | Al <sub>82</sub> Si <sub>18</sub> | cubic                     | Al                                             | 4.009 |       |       |                     | -150 | 4     | 16.11 | 3.18  | 0.197 | 10.6 |
| Al-Ge | $\gamma$      | 90 | 320 | Al <sub>30</sub> Ge <sub>70</sub> | hexagonal                 | A <sub>10</sub> HgSn <sub>6</sub>              | 2.830 | 2.622 | 0.927 |                     | -150 | 1     | 18.19 | 3.70  | 0.203 | 8.2  |

a Phase exists under normal conditions.

b Structure should be refined.

c The number of valence electrons for Pb is taken to be equal to 3.

d Structure data for the X-phase were obtained under pressure; the phase is not remained upon quenching; there are no data on T<sub>c</sub>. \*denotes solid solutions based on the element or phase with a wider composition range than those existing at 1 bar.



### **3.2.1 Расширение области граничных твердых растворов со стороны металлического компонента.**

Примером такого изменения фазовых равновесий под давлением служат системы Al-Ge и Al-Si, в которых при нормальном давлении растворимость на базе *гцк* структуры алюминия составляет не более 2.6 ат.% Ge и 1.6 ат.% Si [142]. Воздействием давлений в этих системах существенно расширены пределы растворимости в алюминии: до 15 ат.% Ge и 18 ат.% Si (Рис. 3.3). В системе Pb-Sn оба компонента - металлы, и закалкой под давлением получены более широкие области твердых растворов со стороны обоих компонентов.

Известно, что взаимная растворимость компонентов в широкой области составов возможна, согласно правилу Юм-Розери, если разница металлических радиусов компонентов не превышает 15 %.

В рассмотренных выше системах удовлетворяется размерное условие, однако, не выполняется другое условие Юм-Розери - отсутствует сходство структурных типов компонентов, то-есть сходство состояний валентных электронов. Это в значительной мере ограничивает взаимную растворимость компонентов в данных системах. Переход В - элементов под давлением от координационных структур, свойственных полуметаллам и полупроводникам, к компактным металлическим структурам приводит к возможности расширения граничных твердых растворов в бинарных системах В - элементов при повышении давления.

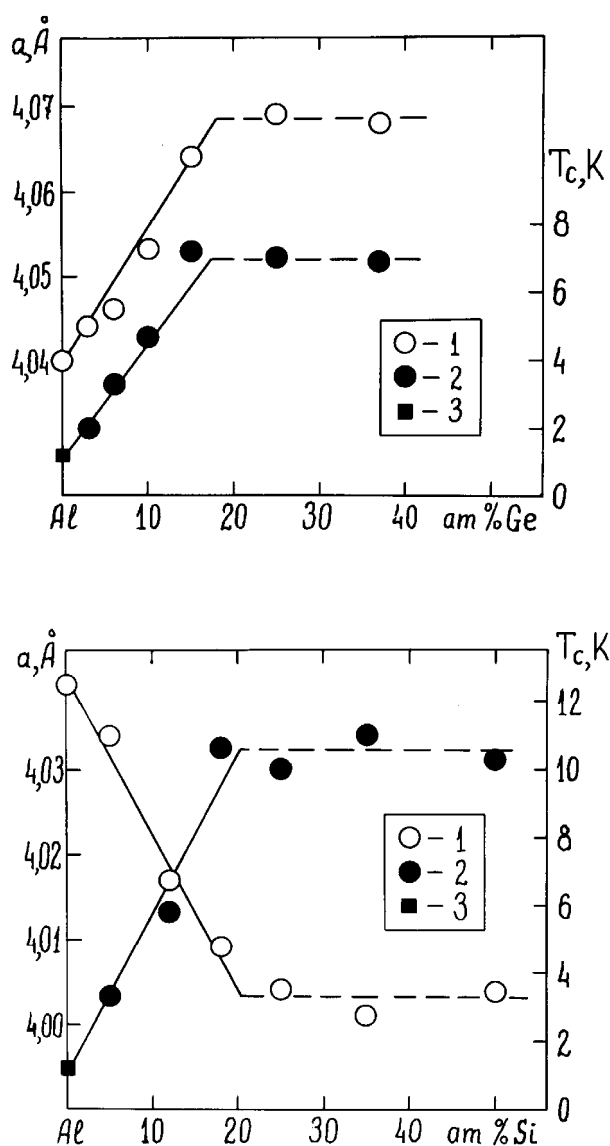


Рис. 3.3. Расширение области твердых растворов на основе *гцк* Al в системах Al-Ge и Al-Si при высоких давлениях.

Показано изменение параметров решетки (1) и  $T_c$  (2) закаленных сплавов с *гцк* фазой.

(3)  $T_c$  для чистого Al (1.2 K).

### 3.2.2 Расширение области промежуточной фазы с плотноупакованной структурой металлического типа.

В качестве примера можно привести систему Pb-Bi, в которой при нормальных условиях существует  $\epsilon$  - фаза с гексагональной плотноупакованной структурой вблизи состава  $\sim 25$  ат.% Pb [142], а при воздействии давлений область  $\epsilon$  - фазы расширяется до  $\sim 63$  ат.% Pb (данные представлены в Таблице 3.1).

Интересно рассмотреть воздействие давления на промежуточные фазы в системе In-Bi, существующие при нормальных условиях при соотношении компонентов  $\text{In}_2\text{Bi}$  и  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  (кристаллические структуры этих фаз обозначены как  $\omega$  и  $z$  и приведены в Таблице 3.1). Измерением электросопротивления под давлением и закалкой под давлением нами показано, что в сплаве In-33 ат.% Bi происходит под давлением структурное превращение  $\omega \rightarrow z$  (20 кбар,  $100^\circ\text{C}$ ), но при дальнейшем повышении давления и температуры наблюдается обратное превращение  $z \rightarrow \omega$  (77 кбар,  $110^\circ\text{C}$ ). Полученные данные по изменению фазового состояния сплавов In-Bi указывают на сложную зависимость концентрационного состава фаз от давления и температуры.

Традиционное обозначение промежуточных фаз на T - x диаграммах бинарных систем в виде формулы с указанием определенного стехиометрического соотношения компонентов теряет свой смысл при переходе к объемным T-x-P диаграммам.

### 3.2.3 Образование новых промежуточных фаз металлического типа.

Как правило, новая промежуточная фаза образуется под давлением в системе вблизи эвтектического состава, и с повышением давления область ее существования расширяется и смещается в сторону компонента с менее компактной структурой.

Представляет интерес обнаружение под давлением промежуточных фаз в системах Ag-Ge и Au-Ge. При нормальном давлении эти системы имеют фазовые диаграммы простого эвтектического типа. Известно, что благородные металлы I В группы образуют с соседними В - элементами промежуточные фазы, структура которых определяется электронной концентрацией - фазы Юм-Розери. Так, в бинарных системах Ag и Au с Zn, Cd, In при нормальных условиях существуют *гпу* - фазы в области сплавов с электронной концентрацией 1.5 - 1.7 электронов на атом. "Пропущенные" при нормальном давлении на Т - х диаграммах систем Ag-Ge и Au-Ge *гпу* - фазы оказываются стабильными при высоких давлениях. Изменение вида фазовых равновесий под давлением показано для системы Ag-Ge на Рис. 3.4.

Примеры образования новых промежуточных фаз получены в системах Pb-Bi и Pb-Sb: X - фаза в системе Pb-Bi,  $\epsilon$  - фаза в системе Pb-Sb. Другая промежуточная фаза ( $\beta$ ) в системе Pb-Sb возникает вблизи новой эвтектической точки, образуемой уже  $\epsilon$  - фазой и сурьмой.

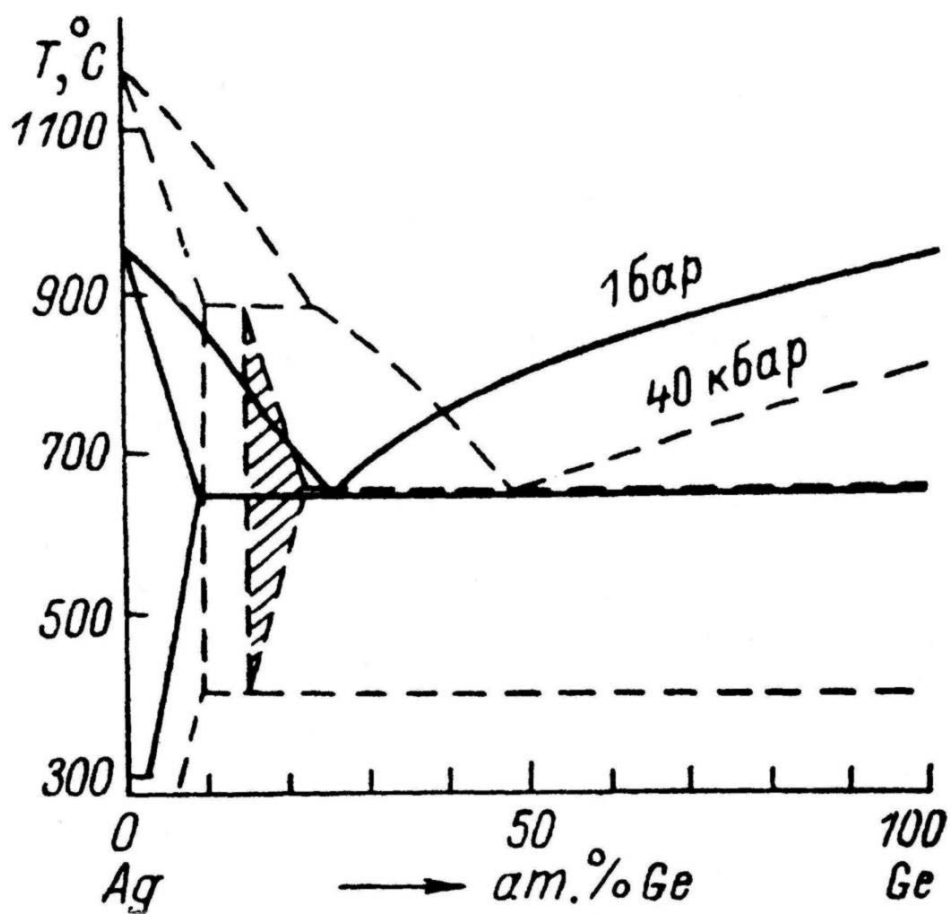


Рис. 3.4. Т - х сечения фазовой диаграммы Ag-Ge  
при нормальном и высоком давлении (40 кбар).  
Заштрихованная область соответствует  $\gamma$  фазе.

### 3.2.4 Распад соединений полупроводникового типа.

Существующие при нормальном давлении на Т - х диаграммах бинарных систем соединения полупроводникового типа с "рыхлыми" алмазоподобными структурами становятся неустойчивыми при повышении давления, происходит распад этих соединений и образование фаз металлического типа. Область гомогенности новой металлической фазы, как правило, шире весьма узкой области полупроводниковой фазы и может не перекрывать состав, соответствующий стехиометрии исходного полупроводникового соединения.

Подробные исследования систем Zn-Sb и Cd-Sb показали, что эволюция фазовых равновесий с полупроводниковой фазой при повышении давления происходит со следующей сменой изобарических Т - х сечений:

диаграмма с полупроводниковой фазой →

диаграмма эвтектического типа →

диаграмма с промежуточной металлической фазой.

Следует отметить, что в обеих системах составы образующихся фаз не соответствуют эквиатомному составу, то есть стехиометрии исходного соединения. Это показывает, что традиционная постановка вопроса о полиморфизме под давлением отдельного соединения и о Т - Р диаграмме соединения является неправомерной. Тем не менее, в многочисленных работах, посвященных Т - Р диаграмме InSb, все наблюдаемые экспериментально превращения трактуются как полиморфные переходы в квазиоднокомпонентной системе (см., например [147]).

В наших исследованиях мы провели подробный анализ структуры и  $T_c$  сплавов In-Sb вблизи эквиатомного состава: от 40 до 60 ат.% Sb с целью выяснения протяженности по составу фазовых областей, отмечаемых на Т - Р диаграмме InSb (Рис. 3.5), и уточнения их кристаллической структуры.

Было установлено, что область фазы InSb II, закаливаемой после обработки (40 кбар, 200°C), имеет протяженность от 50 до 55 ат.% Sb. Соответственно,  $T_c$  сплавов для этих составов возрастает от 2.1 до 2.6 К.

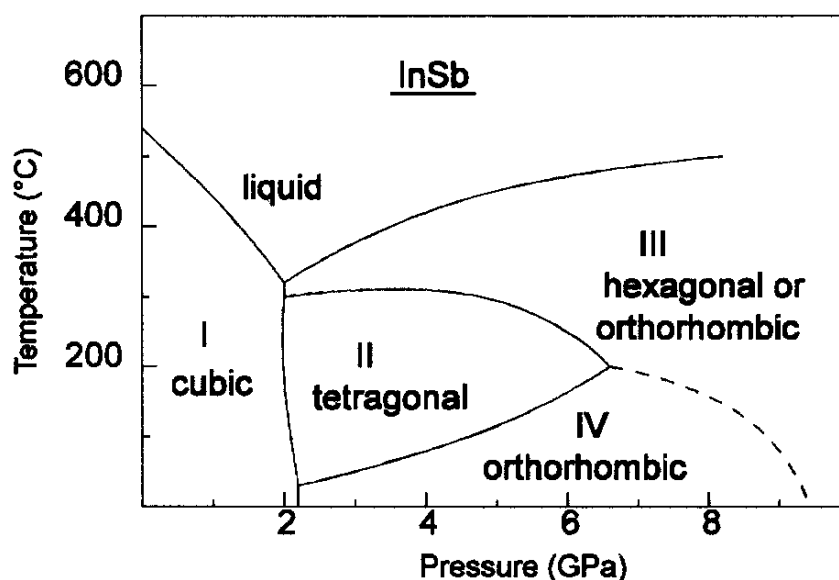


Рис. 3.5. Фазовая Т - Р диаграмма соединения InSb [147].

Однако принятая в прежнее время трактовка структуры фазы InSb II как структуры типа белого олова потребовала пересмотра. Полученные нами на закаленных образцах подробные дифракционные картины соответствуют орторомбической структуре с параметрами:  $a = 5.850 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.990 \text{ \AA}$ , и  $c = 3.117 \text{ \AA}$ , 2 атома на ячейку ( $\gamma_1$  - фаза). Закалка эквиатомного сплава InSb из фазовых областей III (70 кбар,  $350^\circ \text{ C}$ ) и IV (70 кбар,  $100^\circ \text{ C}$ ) приводит к двухфазным состояниям.

Однофазное состояние со структурой белого олова было получено закалкой (70 кбар,  $350^\circ \text{ C}$ ) в сплавах In-Sb, более богатых сурьмой (55 – 60 ат.% Sb). Параметры ячейки и  $T_c$  для фазы „ $\beta$ -Sn” в сплаве In – 55 ат.%Sb имеют такие же значения, как и для чистого олова (в пределах точности эксперимента).

Таким образом, на Т - Р сечении объемной Т-х-Р диаграммы для эквиатомного состава имеет место смена полупроводникового соединения металлической фазой ( $\gamma_1$ ), а при переходе к более высоким давлениям и температурам существуют двухфазные области, в которых фазы имеют составы, отличные от исходной стехиометрии 1:1. Поставленные в нашей работе вопросы о диаграмме InSb под давлением получили отклик в последующих работах /Nelmes *et al.* [148]/.

Рассмотренные пути эволюции фазовых равновесий под давлением в системах с различным исходным типом Т - х диаграмм (простого эвтектического типа, диаграммой с промежуточной металлической фазой и диаграммой с полупроводниковым соединением) объединяет общая тенденция: стабилизация под давлением металлических плотноупакованных структур и дестабилизация "рыхлых" ковалентных структур.



### 3.3 Правило гомологии бинарных систем.

Введение нового параметра - давления - приводит к новому проявлению понятия гомологичности элементов одной группы и обнаруживает структурное родство гомологов с различными структурными типами при нормальном давлении: легкие элементы под давлением кристаллизуются в "нормальных" структурных типах более тяжелых гомологов. Рассмотренное правило гомологии для элементов оказалось возможным распространить и на бинарные системы.

Как показывают экспериментальные данные, воздействие давления на сплавы бинарной системы приводит к таким же изменениям фазовых равновесий, что и замена одного из компонентов на более тяжелый элемент той же группы. Примером, иллюстрирующим правило гомологии бинарных систем, являются системы Pb-Sb и Pb-Bi (Рис. 3.6). При нормальном давлении фазовая диаграмма Pb-Sb представляет собой диаграмму простого эвтектического типа, а в системе Pb-Bi имеется промежуточная фаза  $\epsilon$  с гексагональной плотноупакованной структурой. Аналогичная  $\epsilon$  - фаза возникает в системе Pb-Sb при давлении  $P > 30$  кбар.

В системе Pb-Bi помимо  $\epsilon$  - фазы при давлениях свыше 7 кбар образуется еще одна промежуточная фаза, называемая X - фазой. Аналог такой фазы возникает и в системе Pb-Sb, но при больших давлениях ( $>35$  кбар). В результате Т-х сечения объемных диаграмм Pb-Bi при  $P \sim 10$  кбар и Pb-Sb при  $P \sim 50$  кбар становятся подобными.

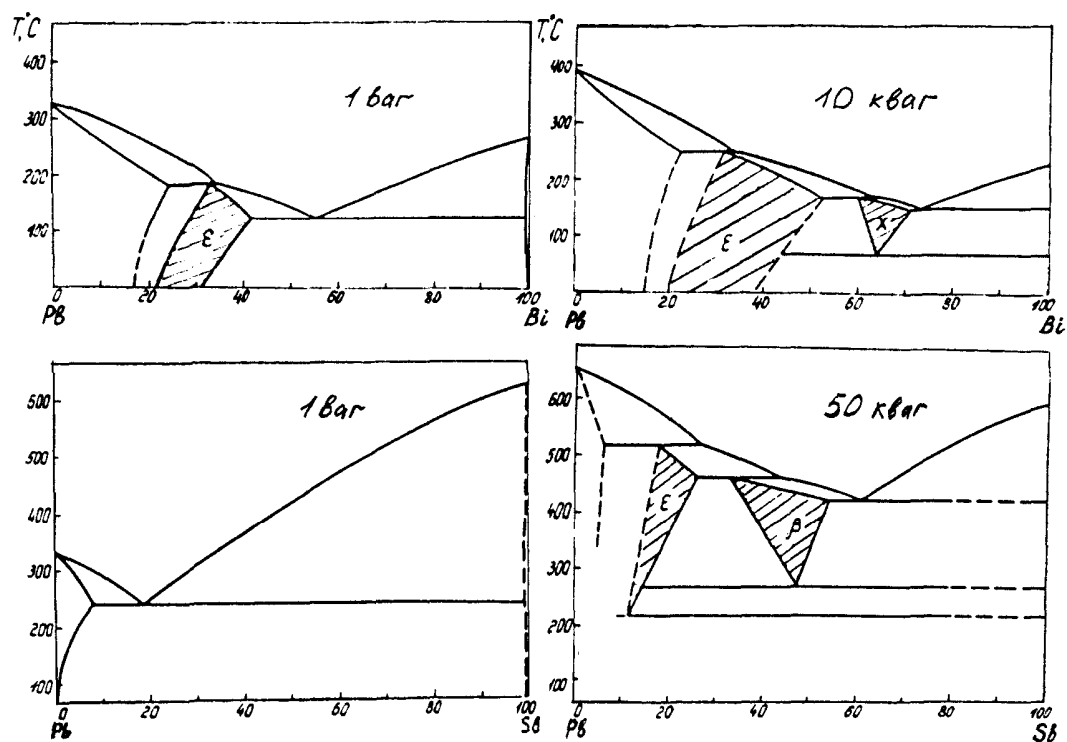


Рис. 3.6. Сечения объемных Т-х-Р диаграмм Pb-Bi и Pb-Sb при нормальном и высоком давлении; подобие Т - х сечений Pb-Bi при 10 кбар и Pb-Sb при 50 кбар.

Рассмотрим с позиций правила гомологии сплавы In-Sb и In-Bi. Хотя эти две системы - ближайшие члены одного гомологического ряда, фазовые равновесия в них при атмосферном давлении характеризуются кардинально различающимися  $T-x$  диаграммами. В системе In-Sb образуется одно полупроводниковое соединение InSb строго стехиометрического состава, а в системе In-Bi наблюдается три промежуточных фазы с металлической проводимостью. Опираясь на правило гомологии, можно было ожидать, что по мере повышения давления изобарические  $T-x$  сечения системы In-Bi станут качественно аналогичными  $T-x$  диаграмме In-Bi.

Ожидалось, что, начиная с некоторого давления, в системе In-Sb возникнут промежуточные металлические фазы, существующие в системе In-Bi при атмосферном и повышенном давлениях. И действительно, опыты по термобарической обработке сплавов In-Sb позволили получить фазы, имеющие структурное сходство с фазами  $\text{In}_2\text{Bi}$  ( $\omega$ ) и  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  ( $z$ ). Промежуточные фазы, возникающие в этих системах под давлением со стороны сурьмы и висмута, также имеют структурное сходство (данные представлены в Таблице 3.1).

Таким образом, понятие гомологии в отношении бинарных систем означает не только существование аналогичных рядов фаз, но и качественное подобие строения объемных  $T-x-P$  диаграмм бинарных систем с компонентами-гомологами. Привычные нам фазовые  $T-x$  диаграммы двойных систем являются, по сути дела, частными случаями изобарических сечений объемных  $T-x-P$  диаграмм при  $P = 1$  бар.

### 3.4 Изоморфизм промежуточных фаз модификациям чистых элементов.

Тожественность структуры промежуточных фаз в сплавах и структуры элемента-компонента под давлением была замечена ранее для  $\epsilon$  - фазы железа и его сплавов, а также для  $\omega$  - фазы титана и его сплавов [Понятовский [149]/. Образование промежуточных фаз, являющихся твердыми растворами на базе полиморфных модификаций элементов, наблюдается и для В - металлов. Так, существующую при обычных условиях в системе Pb-Bi  $\epsilon$  - фазу с гексагональной плотноупакованной структурой можно рассматривать как твердый раствор висмута на базе *гпу* модификации Pb II, устойчивой при давлении свыше 90 кбар (Рис. 3.7).

Подобные же  $\epsilon$  - фазы были обнаружены в сплавах свинца с сурьмой и оловом после воздействия давления (см. Таблицу 3.1). Эти фазы возникают при давлениях  $\sim 30$  кбар, и на Т-х-Р диаграммах рассматриваемых бинарных систем при  $P > 90$  кбар существуют, по-видимому, непрерывные области устойчивости граничных твердых растворов, примыкающих к Pb II.

В бинарных сплавах висмута со свинцом, оловом и индием под давлением возникает X - фаза [150-153], которая, как оказалось, изоморфна модификации Bi IV (27 кбар, 210° С) [47]. Кристаллическая структура этой фазы установлена недавно и обсуждается в Главе 4.

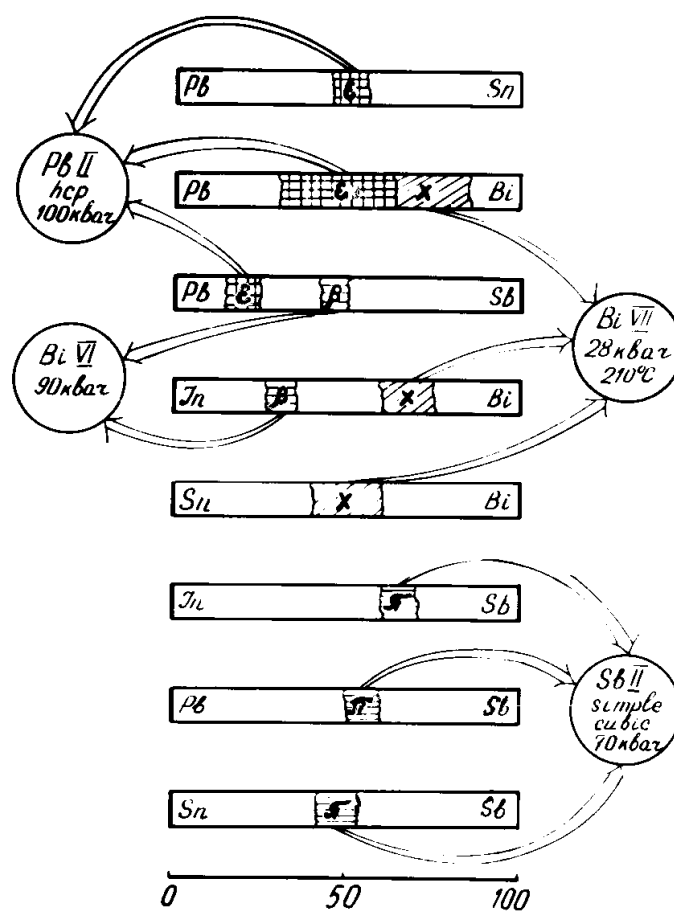


Рис. 3.7. Изоморфизм промежуточных фаз в бинарных системах модификациям высокого давления элементов-компонентов.

Отметим, что кубическая структура с примитивной ячейкой (1 атом в ячейке) при нормальном давлении реализуется лишь у одного элемента - полония и в системе Sn-Sb (с возможным упорядочением по типу NaCl). Ряд фаз с подобной структурой был получен при закалке из жидкого состояния ( $\pi$  – фазы) в сплавах на основе сурьмы (с Pb, In, Ag, Au и др.) и после воздействия давления в сплавах In-Sb (обзор данных приведен в [126]).

По-видимому,  $\pi$  – фазы в сплавах сурьмы следует рассматривать как твердые растворы на базе возможной модификации высокого давления сурьмы со структурой простого куба [3].

Другую высокосимметричную структуру с низкой компактностью - с примитивной гексагональной ячейкой ( $\gamma$ ) - не имеет ни один элемент при атмосферном давлении; она встречается лишь на Т - х диаграммах олова с Cd, Hg, In [154,155]. Аналогичная фаза найдена в целом ряде бинарных сплавов после воздействия давления (In-Bi, Pb-Sn, Cd-Sb) и при закалке из жидкого состояния (In-Bi, In-Sb, Cd-Bi, Tl-Sn, Pb-Sb и др. [143-146]). Это позволило предполагать наличие реально наблюдаемых или виртуальных модификаций с подобной структурой для некоторых В - элементов.

Первым элементом, у которого была обнаружена простая гексагональная структура под давлением, оказался элемент IV В кремний [31,32]. Рентгенографическим анализом под давлением было установлено, что структура кремния при  $P > 160$  кбар соответствует примитивной гексагональной ячейке ( $a = 2.367 \text{ \AA}$  и  $c = 2.514 \text{ \AA}$  при 210 кбар). Позднее *пг* структура была получена под давлением у германия и фосфора [34,52].

### 3.5 Кристаллохимические закономерности фазообразования в бинарных системах.

Воздействием высоких давлений и закалкой из жидкого состояния существенным образом был расширен круг бинарных фаз. Создалась возможность кристаллохимического анализа характерных структурных типов и факторов, определяющих их устойчивость, в первую очередь - фактора электронной концентрации. Для обобщенного анализа нами были привлечены фазы *sp* металлов и сплавов, существующие при нормальном давлении, а также полученные воздействием давления и закалкой из жидкости. Последовательность взаимного расположения фаз на фазовых диаграммах такова, что с ростом электронной концентрации (среднего числа валентных электронов на атом) происходит смена структурных типов с уменьшением координационного числа и плотности упаковки (Рис. 3.8):

$гцк, гпу (12) \rightarrow оцк, \omega, z (12-8) \rightarrow оцк (8) \rightarrow \gamma (2+6) \rightarrow \beta\text{-Sn} (4+2) \rightarrow \pi (6).$

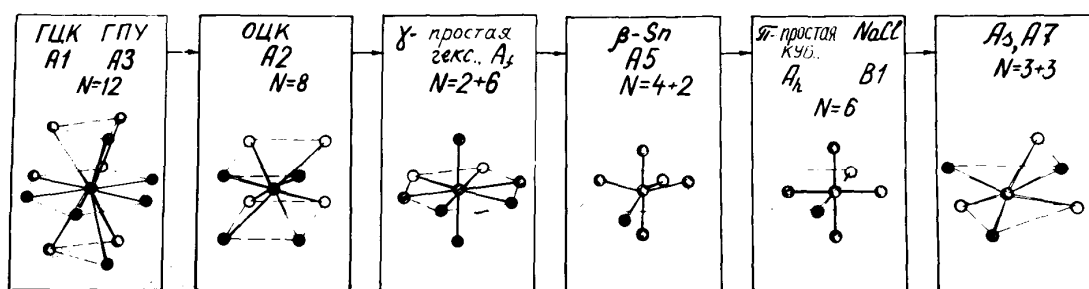


Рис. 3.8. Последовательность смены типов структуры  
и координационного числа в сплавах *sp* элементов  
при возрастании среднего числа внешних электронов.

В каждой конкретной системе реализуются отдельные звенья этой последовательности, но их взаимное положение однозначно определяется электронной концентрацией.

На Рис. 3.9 приведена обобщенная диаграмма промежуточных фаз в бинарных системах В элементов 5-го и 6-го периодов в зависимости от электронной концентрации  $n$  и атомного объема  $V$  – объема, который приходится на 1 атом в ячейке. На этом рисунке с ростом  $n/V$  происходит смена структурных типов в указанной выше последовательности.

Известно, что электронная концентрация является важным фактором, контролирующим устойчивость структуры для ряда соединений, например, для электронных фаз Юм-Розери, встречающихся в сплавах элементов I В группы с другими В-элементами. Однако, если устойчивость рассматриваемых на Рис. 3.9 фаз определять также с помощью электронной концентрации, то для каждого структурного типа получаются весьма широкие интервалы  $n$ , перекрывающиеся между собой. В то же время на диаграмме фаз в координатах электронная концентрация - атомный объем, области фаз с аналогичными структурами располагаются рядом, не перекрываясь, и образуют полосы с приблизительно равными наклонами. Это свидетельствует о совместном влиянии на устойчивость фаз двух факторов: электронного и размерного.

Если в качестве критерия ввести электронную концентрацию, отнесенную к атомному объему, то получаются довольно узкие интервалы, характеризующие области устойчивости каждого типа (Рис. 3.9).





Предлагаемый критерий удельной электронной концентрации  $n / V$  удовлетворительно характеризует фазы  $\gamma$ ,  $\beta$ -Sn,  $\pi$  с координационными числами от 8 до 6. При этом вклад электронов для элемента принимается равным номеру его группы (см. Таблицу 3.1).

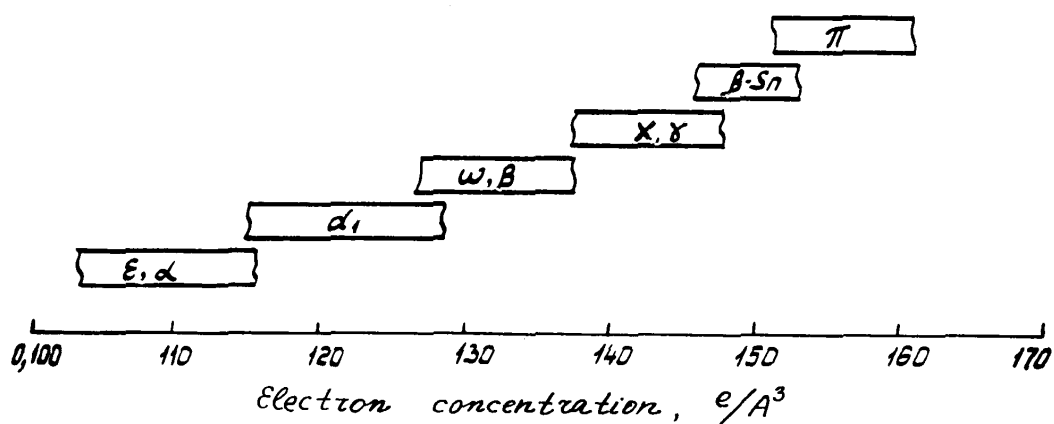


Рис. 3.10. Области существования бинарных фаз, определяемые электронной концентрацией на единицу объема  $n / V$ .

Здесь рассмотрены, бинарные фазы лишь для элементов 5-го и 6-го периодов, которые имеют близкий размер внутренних остовов. Попытка подобного анализа для фаз с участием элементов других периодов показала, что эти фазы ложатся на продолжение тех же фазовых полос, что и на рис.6, однако численные величины удельной электронной концентрации  $n / V$  будут другими.

Предложенный критерий  $n / V$  является довольно простым и может быть использован для прогнозирования структуры возможных фаз высокого давления в сплавах *sp* элементов 5-го и 6-го периодов. При этом для оценочных расчетов может быть использован средний атомный объем компонентов сплава. Этот же критерий позволяет оценить правильность выбора структуры новых фаз.

На Рис. 3.10 представлена обобщенная последовательность структурных типов в сплавах *sp* элементов. Ряд электронных бинарных фаз, начало которому полагают фазы Юм-Розери (в области электронных концентраций 1 - 2 эл./атом), продолжают такие характерные для бинарных фаз структуры, как простая гексагональная ( $\gamma$ ), структура белого олова ( $\beta$ -Sn), простая кубическая ( $\pi$ ) и их искаженные варианты (в области  $n = 3 - 5$  эл./атом).

Успешное объяснение устойчивости фаз Юм-Розери в пределах некоторых значений электронной концентрации было дано на основании представлений о взаимодействии поверхности Ферми валентных электронов с плоскостями зон Бриллюэна для данной структуры. По-видимому, подобные же причины определяют устойчивость структурных типов рассматриваемых бинарных фаз.

Постоянство фактора  $n / V$  для данной структуры означает постоянство радиуса сферы Ферми свободных электронов

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 n}{V} \right)^{1/3}.$$

Возрастанию  $n / V$  соответствует увеличение радиуса  $k_F$  которое возможно лишь до некоторого предела, а затем приводит к искажению структуры или к смене типа структуры с тем, чтобы соответствующая зона Бриллюэна аккомодировала сферу большего радиуса  $k_F$ . Более подробное обсуждение проводится в Главе 5.

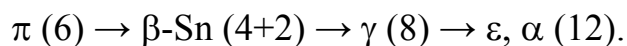
### 3.6 Сверхпроводимость бинарных фаз.

Электронный вклад является определяющим не только для структуры бинарных фаз, но и для некоторых физических свойств этих фаз, в частности, сверхпроводимости. На Рис. 3.11 представлена температура перехода в сверхпроводящее состояние различных фаз в сплавах после воздействия высокого давления. Данные по  $T_c$  в сплавах, исследованных методом закалки под давлением, приведены в Таблице 3.1.

Прежде всего отметим монотонное возрастание значений  $T_c$  для большинства фаз при увеличении электронной концентрации сплава  $p$ . Характерно, что одни и те же фазы в различных сплавах имеют близкие значения  $T_c$  при близких электронных концентрациях.

Рассмотрим, например, изменение значений  $T_c$  для фаз со структурой "белого олова". Чистое олово ( $n = 4$ ) имеет  $T_c = 3.7$  К, а в сплаве In-55% Sb ( $n = 4.1$ ) получена закалкой под давлением фаза, идентичная белому олову по структуре, параметрам решетки и с близким значением  $T_c$ , равным 3.8 К. Закаленные фазы типа  $\beta$ -Sn в сплаве Sn-70% Bi ( $n = 4.7$ ) и в сплаве In-80% Bi ( $n = 4.6$ ) имеют также близкие значения  $T_c$ , равные 6.2 К и 6.3 К, соответственно.

Семейство кривых  $T_c$  на рис.9 имеет вид расходящихся дуг, которые смещаются в сторону возрастания  $T_c$ . Переход от самой внутренней ветви с низким максимумом  $T_c$  к внешней ветви с высоким максимумом сопровождается сменой структурных типов с возрастанием плотности упаковки и координационного числа:



Интересно сравнить полученные значения  $T_c$ , свойственные плотноупакованным структурам ( $N = 12$ ) для систем тяжелых (Pb-Sb, Pb-Bi) и легких (Al-Ge, Al-Si) элементов. Наиболее высокие  $T_c$  (11 К) для сплавов переходных металлов получены в системе Al-Si.

Следует отметить высокие значения  $T_c$  (7 - 8 К) для промежуточной фазы в сплавах Bi (X - фазы), измеренные методом закалки и *in situ* под давлением [156-159].

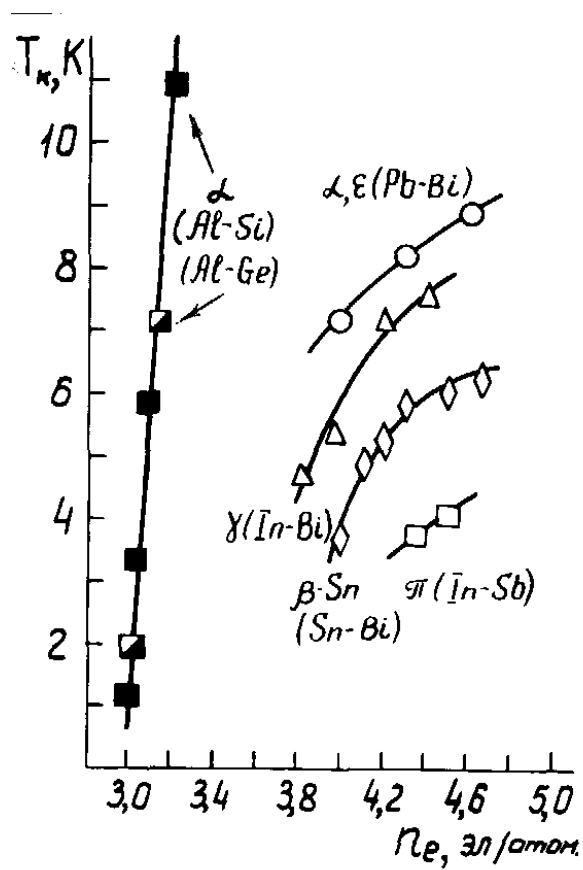


Рис. 3.11. Температура перехода в сверхпроводящее состояние бинарных фаз, полученных воздействием давления.

### 3.7 Выводы по Главе 3.

В заключение кратко сформулируем закономерности эволюции диаграмм фазовых равновесии бинарных систем В-элементов при повышении давления:

1. Основной тенденцией является переход сплавов в более плотное, металлическое состояние, который осуществляется расширением областей твердых растворов на базе металлического компонента или промежуточной металлической фазы, а также появлением новых промежуточных фаз металлического типа. Соединения полупроводникового типа с "рыхлыми" ковалентными структурами дестабилизируются. Последовательность изменений Т - х равновесий при повышении давления следующая:

диаграмма с полупроводниковым соединением →

диаграмма эвтектического типа →

диаграмма с промежуточной фазой металлического типа.

2. Объемные Т-х-Р диаграммы систем-аналогов качественно подобны по типу фазовых равновесий и по кристаллической структуре фазовых областей на этих диаграммах. Эффект воздействия давления на равновесия в бинарной, системе аналогичен эффекту увеличения атомного номера одного из компонентов (в пределах той же группы).

3. Промежуточные фазы в бинарных системах, существующие при нормальных условиях или возникающие под давлением, часто изоморфны модификациям высокого давления чистых элементов.

4. Устойчивость бинарных фаз в сплавах определяется электронной концентрацией, отнесенной к атомному объему. С ростом электронной концентрации происходит смена фаз со структурами плотноупакованных типов (*гцк*, *гну*, *оцк*) структурами менее компактным. Для бинарных сплавов с  $n = 3 - 5$  электронов на атом характерными металлическими структурами являются простые структуры: гексагональная ( $\gamma$ ) и кубическая ( $\pi$ ), а также их искаженные варианты.

5. Сверхпроводящие свойства бинарных фаз зависят, в первую очередь, от электронной концентрации; наблюдается монотонное возрастание  $T_c$  с ростом  $n$  в пределах одного структурного типа.

Более высокие значения  $T_c$  достигаются, в пределах близких областей электронной концентрации, для более компактных структур, для которых характерным являются более высокие значения электронной плотности  $n / V$ .



## Глава 4.

### Структурные исследования

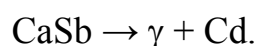
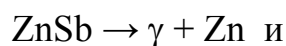
### *in situ* при высоком давлении.

Одной из задач исследований *in situ* под давлением была задача показать, что фазы, полученные методом закалки под давлением, являются действительно равновесными фазами высокого давления. Применение метода *in situ* с алмазными наковальнями в существенно поднимает верхний предел давлений до 40 - 50 ГПа, а в некоторых экспериментах - до 70 ГПа. Применение синхротронного излучения позволило сократить время экспозиции до 10 - 15 мин. и проводить серию съемок на одном образце с небольшим шагом по давлению для изучения фазовых превращений в исследуемом сплаве, зависимости параметров кристаллической структуры от давления и анализа уравнения состояния.

#### 4.1 Сплавы Zn-Sb и Cd-Sb.

Изучение сплавов Zn-Sb и Cd-Sb методом закалки показало образование после термобарической обработки новых промежуточных фаз состава ~60 ат.% Sb и образование аморфного состояния в закаленном после воздействия давления сплаве. Это явление, когда в сплавах после закалки и возвращения к нормальным условиям, не восстанавливалось исходное равновесное состояние, вызвало особый интерес для изучения *in situ* под давлением.

Исследования были проведены в ИФТТ РАН на лабораторной установке, описанной выше в Главе 2. Полученные дифракционные спектры представлены на Рис. 4.1.1 и Рис. 4.1.2 [160]. Для сплавов эквиатомного состава, содержащих в исходном состоянии соединения ZnSb и CdSb, при давлении около 10 ГПа наблюдались превращения:



Фаза  $\gamma$  имеет простую гексагональную структуру и соответствует составу ~60 ат.% Sb, поскольку наблюдалось выделение избытка Zn или Cd, соответственно. Фаза с такой структурой была получена закалкой под давлением в сплавах Cd-Sb, но в сплавах Zn-Sb закаленная фаза имела другую структуру.

Такое отличие объясняется, возможно, дополнительным превращением при закалке или различием в температуре в опытах при закалке и *in situ*. При разгрузке камеры высокого давления в обоих сплавах не были получены исходные соединения, а наблюдалась аморфное состояние. Повторное нагружение камеры приводило к тому же кристаллическому фазовому состоянию, что и при первом нагружении. В этих экспериментах показан *in situ* распад полупроводниковых соединений с образованием металлической фазы и выделением избыточного компонента.

В данном исследовании показано *in situ* обратимое превращение в сплаве из кристаллического состояния в аморфное при повышении и понижении давления.

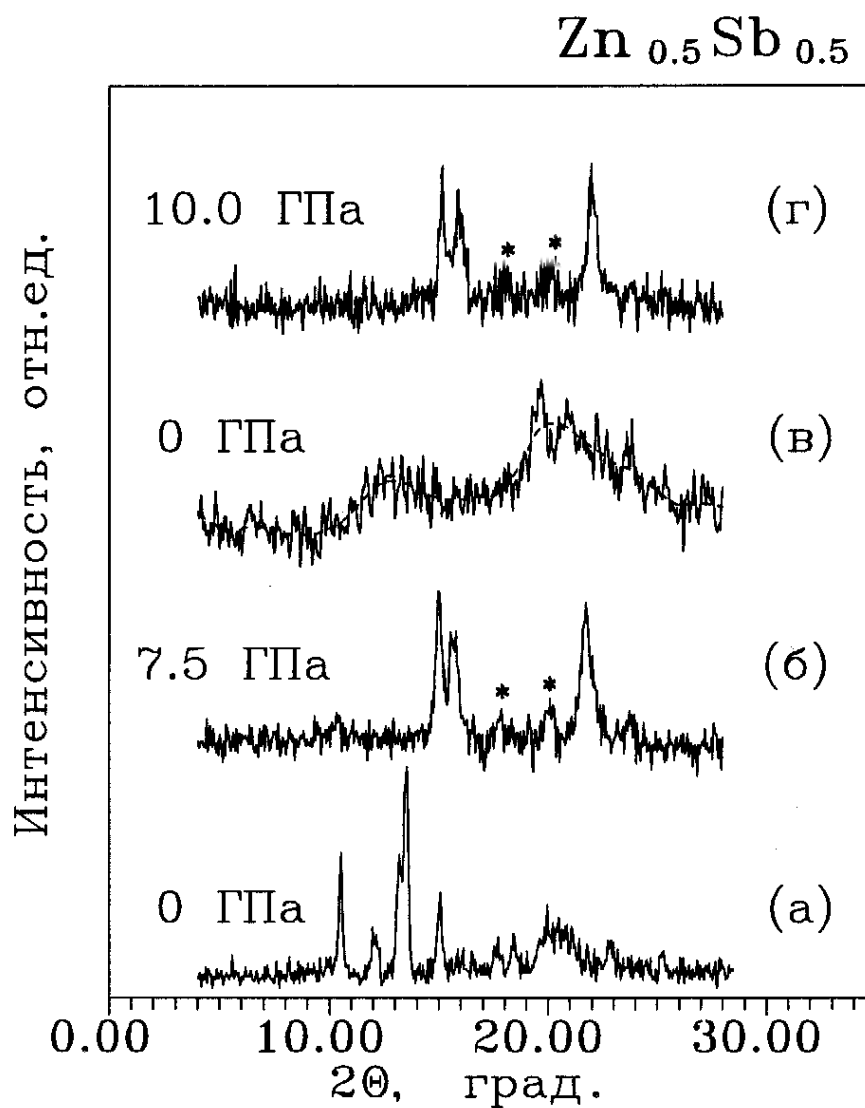


Рис. 4.1.1. Дифракционные спектры сплава  $\text{ZnSb}$ :  
 а) 0 ГПа, соединение  $\text{ZnSb}$ ;  
 б) 7.5 ГПа, двухфазная смесь  $\gamma + \text{Zn}$ ;  
 в) 0 ГПа (после разгрузки), аморфная фаза;  
 г) 10 ГПа (повторная нагрузка),  
 двухфазная смесь  $\gamma + \text{Zn}$ ;  
 звездочкой отмечены линии  $\text{Zn}$ .

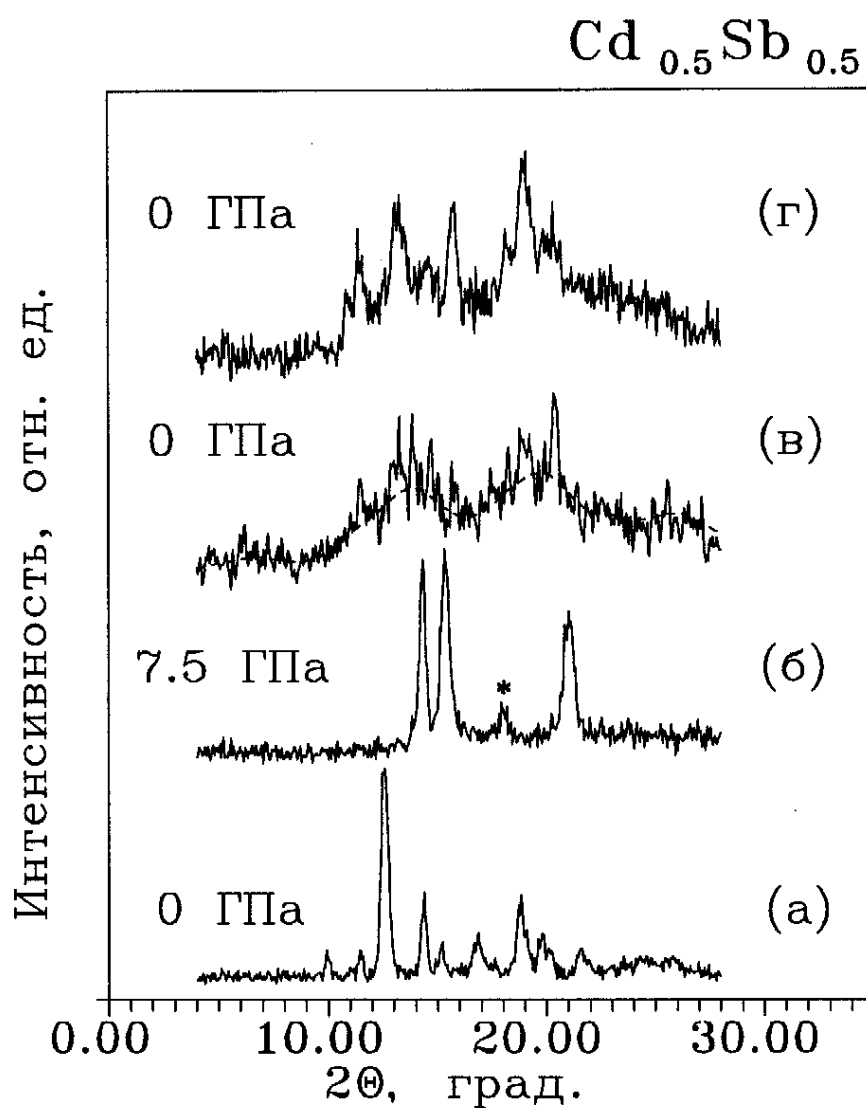


Рис. 4.1.2. Дифракционные спектры сплава  $\text{CdSb}$ :  
 а) 0 ГПа, соединение  $\text{CdSb}$ ;  
 б) 7.5 ГПа, двухфазная смесь  $\gamma + \text{Cd}$ ,  
     звездочкой отмечены линии  $\text{Cd}$ ;  
 в) 0 ГПа (после разгрузки), аморфная фаза;  
 г) 0 ГПа (через 2 суток после разгрузки)  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$ .

## 4.2 Сплав SnBi.

Сплавы Sn-Bi имеют фазовую диаграмму простого эвтектического типа, эти сплавы были первыми объектами в опытах по закалке под давлением. Однако, как описано выше, в этих сплавах фаза высокого давления не сохранялась, а образовывался метастабильный твердый раствор на базе  $\beta$  Sn. Поэтому исследование сплавов SnBi было интересно провести в алмазных наковальнях *in situ* [161].

Сплав SnBi в исходном состоянии имел состав, соответствующий смеси фаз Sn + Bi. При давлении 2.5 ГПа появилась новая дифракционная картина, соответствующая X - фазе /по нейтронографическим данным Федотова с соавторами [153] и рентгеноструктурным данным Gordon [162]/. Выше 10 ГПа сплав перешел в новое фазовое состояние с объемноцентрированной кубической структурой, как показано на Рис. 4.2.

Этот результат показывает возможность образования в сплавах Sn-Bi непрерывной области твердых растворов с *оцк* структурой, так как оба компонента - Sn и Bi - переходят под давлением в *оцк* структуру при 35 и 8 ГПа, соответственно.

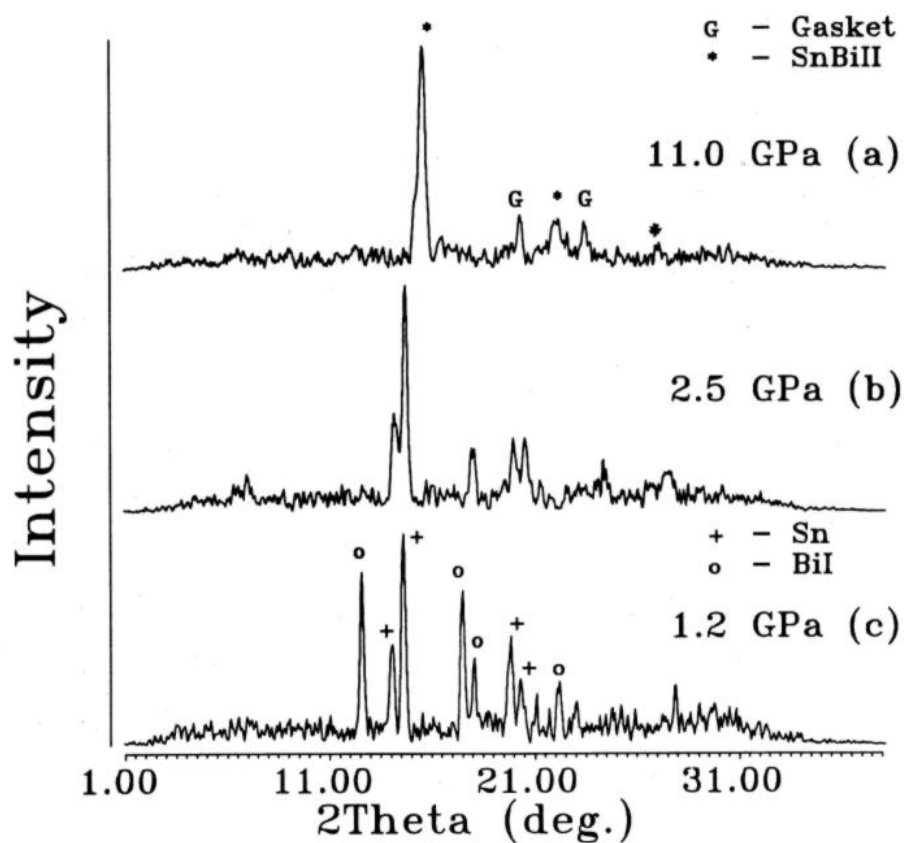


Рис. 4.2. Дифрактограммы сплава SnBi

(угловая дифракция, Мо-излучение)

1.2 ГПа, исходный сплав - смесь фаз Sn + Bi;

2.5 ГПа, новая промежуточная фаза SnBi I;

11.0 ГПа, фаза SnBi II с *oic* структурой.

(G - линии от прокладки, *inconel*)

Для определения структуры X - фазы данные, полученные в этом эксперименте, не имели достаточной точности и были ограничены в угловом интервале. Расшифровка структуры этой фазы стала возможна с применением детектора *image plate* и синхротронного излучения (Daresbury). Структура фазы SnBi имеет орторомбическую ячейку с 16 атомами, пространственная группа *Cmca*. В сплаве SnBi атомы Sn и Bi занимают различные позиции 8f и 8d, соответственно. Это подтверждается появлением дополнительного рефлекса (110), не наблюдаемого для этой фазы в элементах с такой структурой (Si, Ge, Cs, Rb). Структура *Cmca-oC16* наблюдалась ранее в элементах - моноатомных системах. В сплаве SnBi впервые получена фаза *Cmca-oC16* с упорядочением двух компонентов по двум различным позициям. Подробнее эта структура обсуждается при рассмотрении сплавов на основе Bi с In и Pb.

### 4.3 Сплавы Al-Ge.

Система Al-Ge имеет при  $P = 0$  фазовую диаграмму простого эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов. Закалкой под давлением ранее нами было показано образование промежуточной фазы состава  $\text{Al}_{30}\text{Ge}_{70}$  с простой гексагональной структурой [126]. В закаленном сплаве при возвращении к нормальным условиям, образовалось аморфное состояние. Исследование сплава  $\text{Al}_{30}\text{Ge}_{70}$  были проведены *in situ* под давлением до 50 ГПа [163]. В качестве исходного образца был использован аморфный сплав после воздействия давления и закалки. Полученные спектры представлены на Рис. 4.3.1.

Повышение давления вызывает кристаллизацию аморфного сплава при  $\sim 5$  ГПа с образованием  $n_2$  фазы, идентичной фазе после закалки под давлением. Фаза  $n_2$  стабильна при давлениях до  $\sim 45$  ГПа; выше которого появляется еще одна фаза - с  $gnu$  структурой, количество которой увеличивается с давлением за счет уменьшения количества  $n_2$  фазы. При разгрузке камеры в сплаве восстанавливается аморфное состояние при давлении ниже  $\sim 3$  ГПа.

Исследование *in situ* под давлением превращений в сплаве  $Al_{30}Ge_{70}$  показало, что переход состояний *аморфное - кристаллическое* происходит обратимо при нагружении - разгрузке камеры высокого давления.

Наблюдение превращения состояний *кристаллическое - аморфное* в сплаве  $Al_{30}Ge_{70}$  при повышении - понижении давления указывает на бездиффузионный характер этого превращения и предоставляет новые данные для понимания процесса аморфизации вещества под давлением.

Интересно, что в диапазоне давлений от 5 до 45 ГПа для простой гексагональной фазы осевое отношение  $c/a$  изменяется незначительно: от 0.922 до 0.935, как показано на Рис. 4.3.2 для простой гексагональной фазы в сплавах Al-Ge и Cd-Sb.

Существование  $n_2$  структуры со специальным значением  $c/a \sim 0.93$  и  $gnu$  структуры с  $c/a \sim 1.70$  обсуждается в Главе 5 при рассмотрении факторов стабильности фаз в *sp* металлах и сплавах.



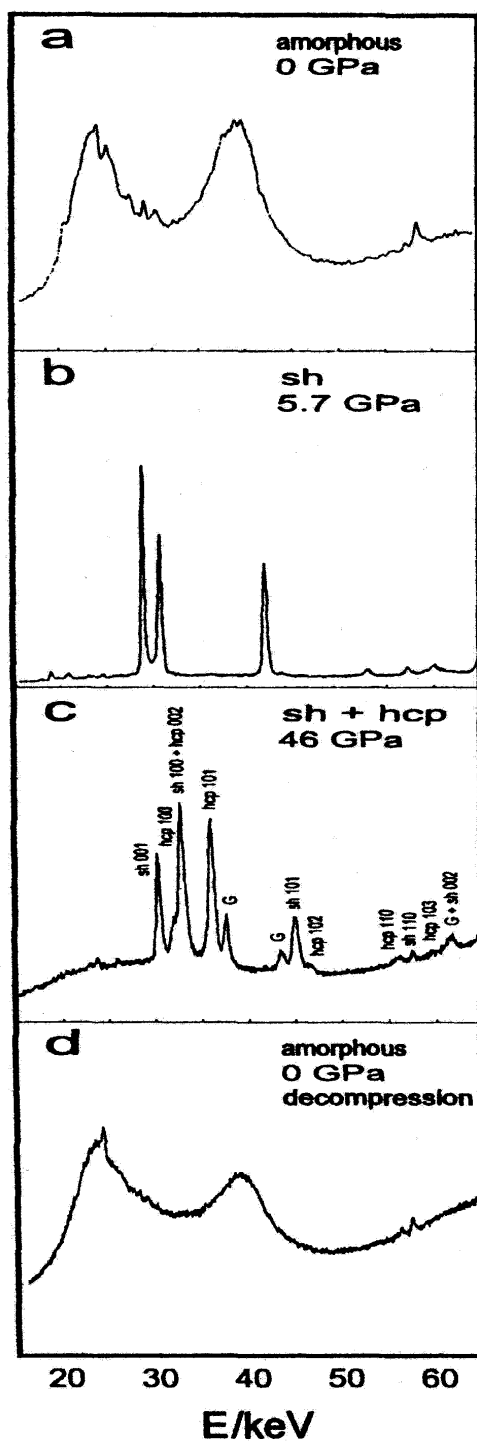


Рис. 4.3.1. Дифракционные спектры сплава  $\text{Al}_{30}\text{Ge}_{70}$  (DESY):

(a) 0 ГПа, исходное состояние - аморфная фаза

(b) 5.7. ГПа, фаза *sh*  $a = 2.793$ ,  $c = 2.576$ ,  $c/a = 0.922$

(c) 46 ГПа, смесь фаз:

*sh*  $a = 2.553$ ,  $c = 2.393$ ,  $c/a = 0.938$ ,

*hcp*  $a = 2.617$ ,  $c = 4.394$ ,  $c/a = 1.679$ ;

(d) 0 ГПа, после разгрузки, аморфная фаза.

Дифракционные пики от прокладки помечены символом G.

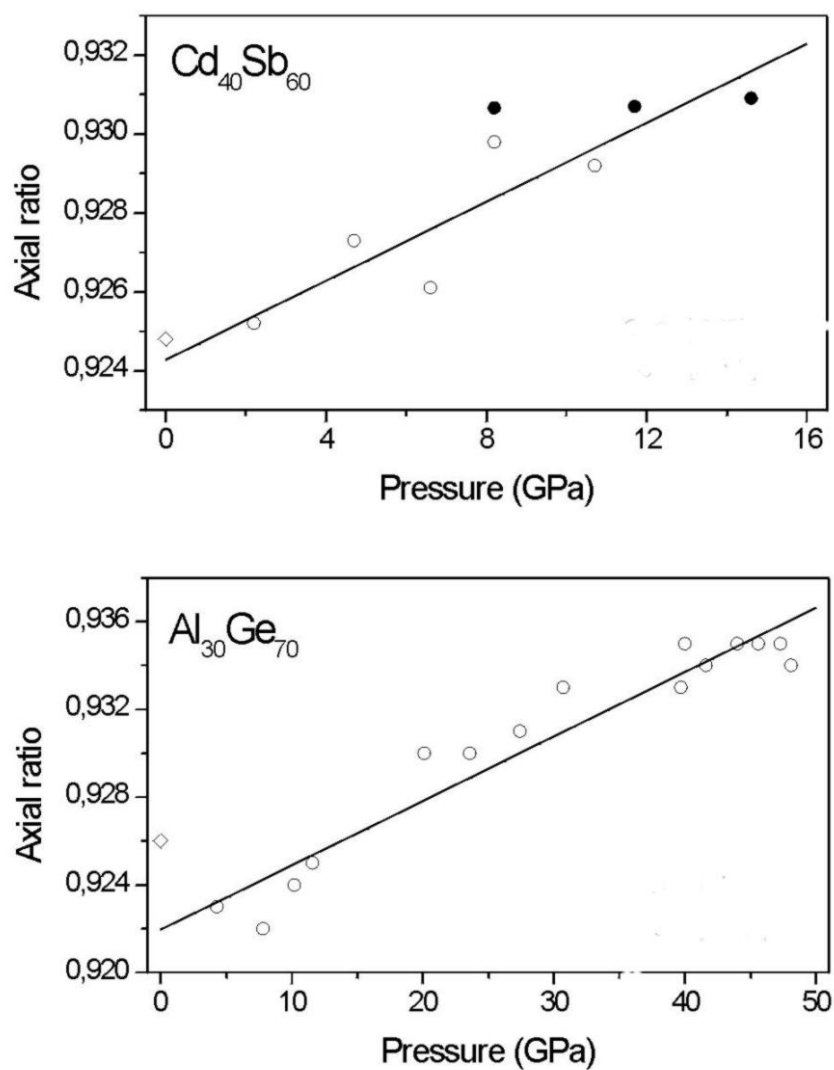


Рис. 4.3.2. Простая гексагональная фаза под давлением.

Изменение осевого отношения  $c/a$  от  $P$

для сплавов  $\text{Cd}_{40}\text{Sb}_{60}$  и  $\text{Al}_{30}\text{Ge}_{70}$  и [160, 163].

При исследовании сплава  $\text{Al}_{30}\text{Ge}_{70}$  до давлений 50 ГПа были получены новые подтверждения закономерностей влияния воздействия давления на фазообразование в бинарных сплавах, описанных выше по результатам закалки под давлением:

(1) В бинарной системе легких III - IV элементов под давлением образуется промежуточная фаза, аналогичная по структуре фазе в гомологичной системе более тяжелых III - IV элементов In-Sn, в соответствии с правилом "гомологии" Т-х-Р диаграмм для бинарных систем.

(2) Промежуточная фаза изоморфна по структуре модификации высокого давления чистого компонента: фазы *ng* и *gnu* изоморфны модификации Ge при давлениях выше 75 и 102 ГПа, соответственно. Образование этих фаз в сплаве происходит при значительно более низких давлениях, чем в чистом компоненте, в соответствии с существующим представлением, что легирование в некотором роде аналогично воздействию давления.

(3) Образование *ng* фазы в сплаве  $\text{Al}_{30}\text{Ge}_{70}$  соответствует области электронной концентрации сплавов 3.7 - 3.8 электрона/атом, характерной для *ng* фаз в других сплавах. Это подтверждает, что *ng* фаза является фазой типа Юм-Розери, стабильность которой контролируется фактором электронной концентрации.

#### 4.4 Сплавы на основе Sn с *простой гексагональной* фазой.

Интерес к исследованию сплавов олова с *ng* фазой вызван обнаружением этой фазы у легких элементов IV группы Si и Ge при высоком давлении. После обнаружения для Si и Ge превращения алмаз → белое олово, ожидалась полная гомология в превращениях под давлением для элементов IV группы. Однако, установленные к настоящему времени цепочки превращений для Si и Ge и для Sn различаются:

Si, Ge: алмаз → белое олово → *ng* → *гну* ;

Sn: белое олово → *оцт* → *оцк*.

Фаза *ng* не была обнаружена для олова под давлением, однако она образуется при легировании олова элементами более низкой валентности In и Hg при нормальном давлении (Рис. 4.4).

Представляло интерес установить, какие превращения будут происходить под давлением для *ng* фазы в сплавах Sn, будет ли последовательность превращений следовать цепочке Si / Ge или Sn.

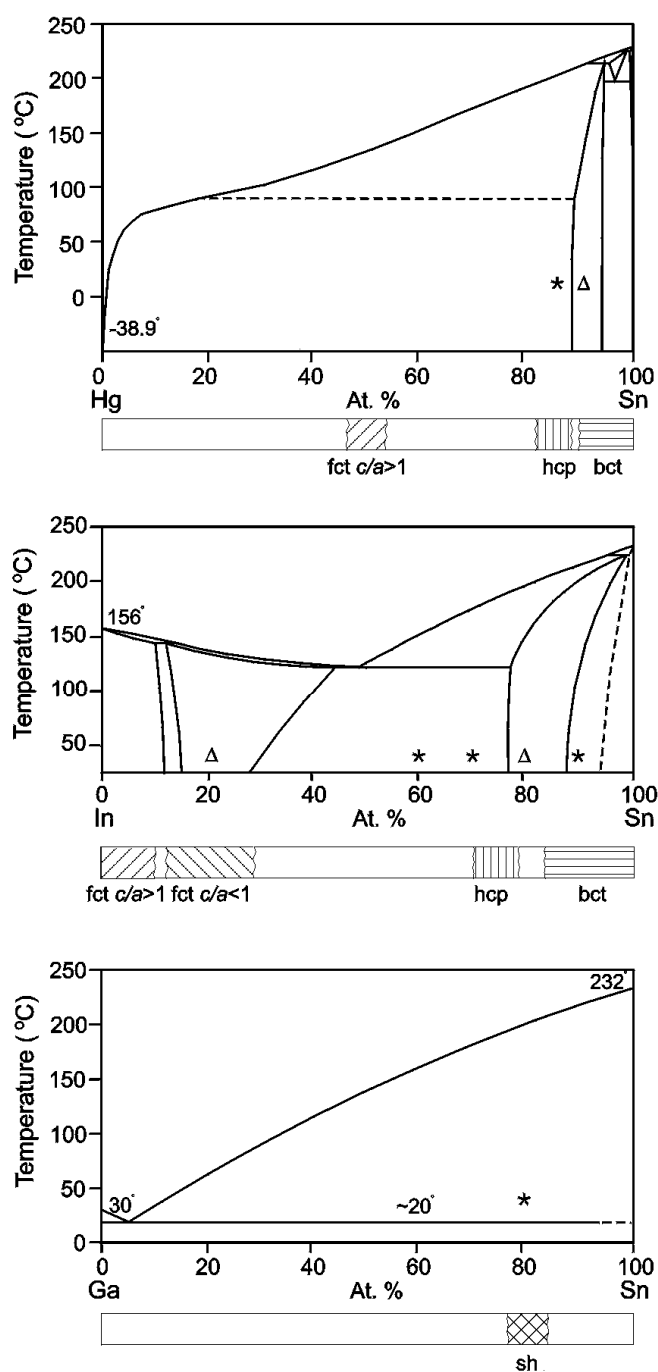


Рис. 4.4. Фазовые  $T$  -  $x$  диаграммы для систем Hg-Sn, In-Sn и Ga-Sn /Массальский [142]/.

Исследуемые под давлением составы отмечены треугольниками и звездочками.

Внизу под диаграммами приведены сечения, показывающие схематически области стабильности фаз высокого давления.

Однако такая постановка вопроса предполагает подход к рассмотрению превращений фазы в бинарном сплаве как в квазиднокомпонентной системе и приводит в ряде случаев к ошибочной трактовке полученных результатов. В системе с двумя компонентами, в соответствии с правилом фаз Гиббса, увеличивается число степеней свободы для системы, т.е. число фаз, находящихся в равновесии. Это предполагает возможность распада фазы на две фазы разного состава.

Результаты по фазовым состояниям под давлением в сплавах на основе олова [164-166] представлены на Рис. 4.4.

#### 4.4.1 Превращения *простой гексагональной* фазы в сплавах In-Sn.

Структурные исследования фазы *ng* в сплаве  $\text{In}_{20}\text{Sn}_{80}$  показали изменение дифракционной картины при давлениях выше 13 ГПа, указывающее на фазовое превращение. Первоначальные исследования были проведены энерго-дисперсионным методом (DESY), и точность полученных данных не позволяла найти решение для области давлений 13 - 23 ГПа. Выше 23 ГПа дифракционная картина имела более простой вид и была идентифицирована как соответствующая *gnu* фазе (Рис. 4.5.1).

Фазовое состояние сплава в промежуточной области *ng* - *gnu* было установлено при исследованиях с помощью детектора *image plate* (Цукуба, Япония), дающего более высокую точность данных по межплоскостным расстояниям  $d$  и интенсивностям  $I$  [164]. Состояние сплава было определено как двухфазное: *oym* + *gnu* (Рис. 4.5.2). Расчет дифрактограммы и полученные параметры фаз приведены в Таблице 4.1.

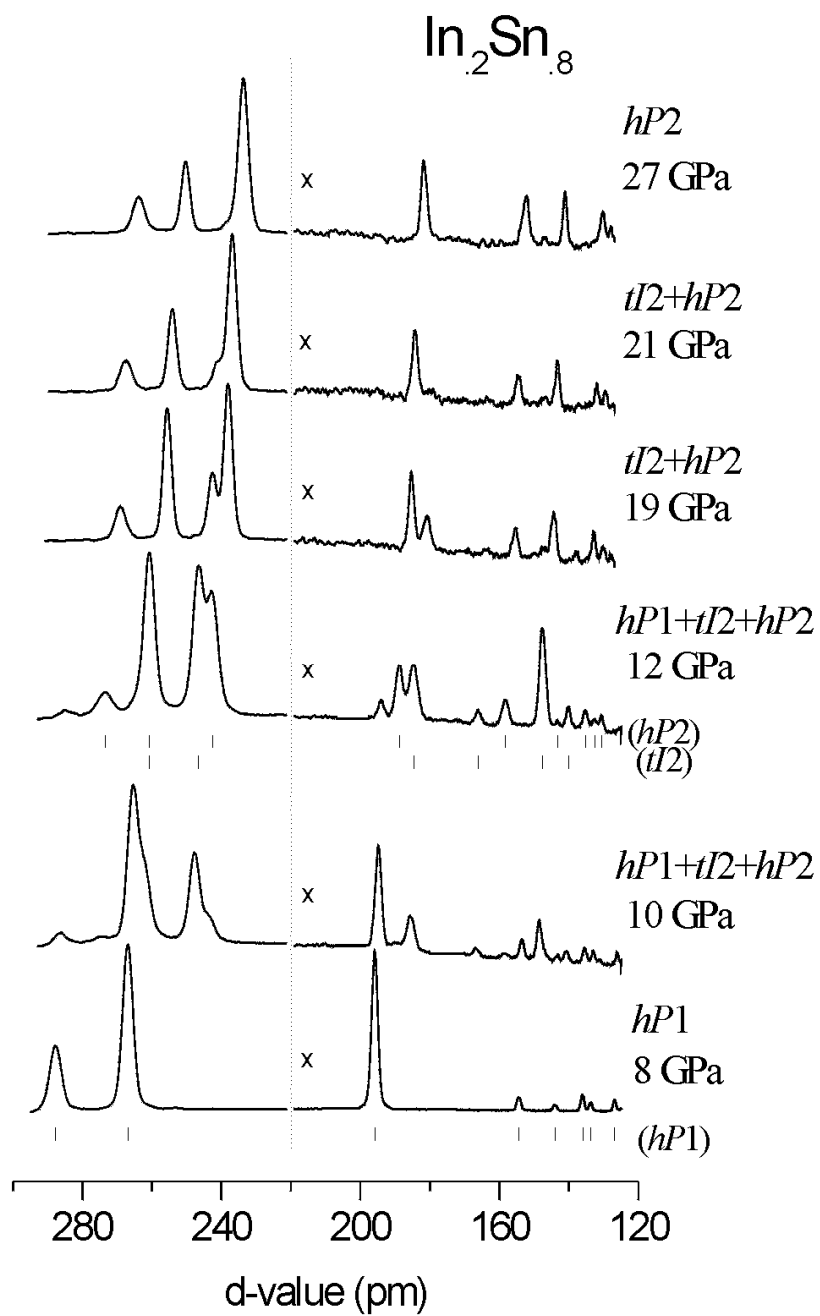


Рис.4.5.2. Дифракционные спектры сплава  $\text{In}_{20}\text{Sn}_{80}$

при повышении давления.

Энерго-дисперсионный метод (DESY);

X - изменение масштаба по интенсивности.

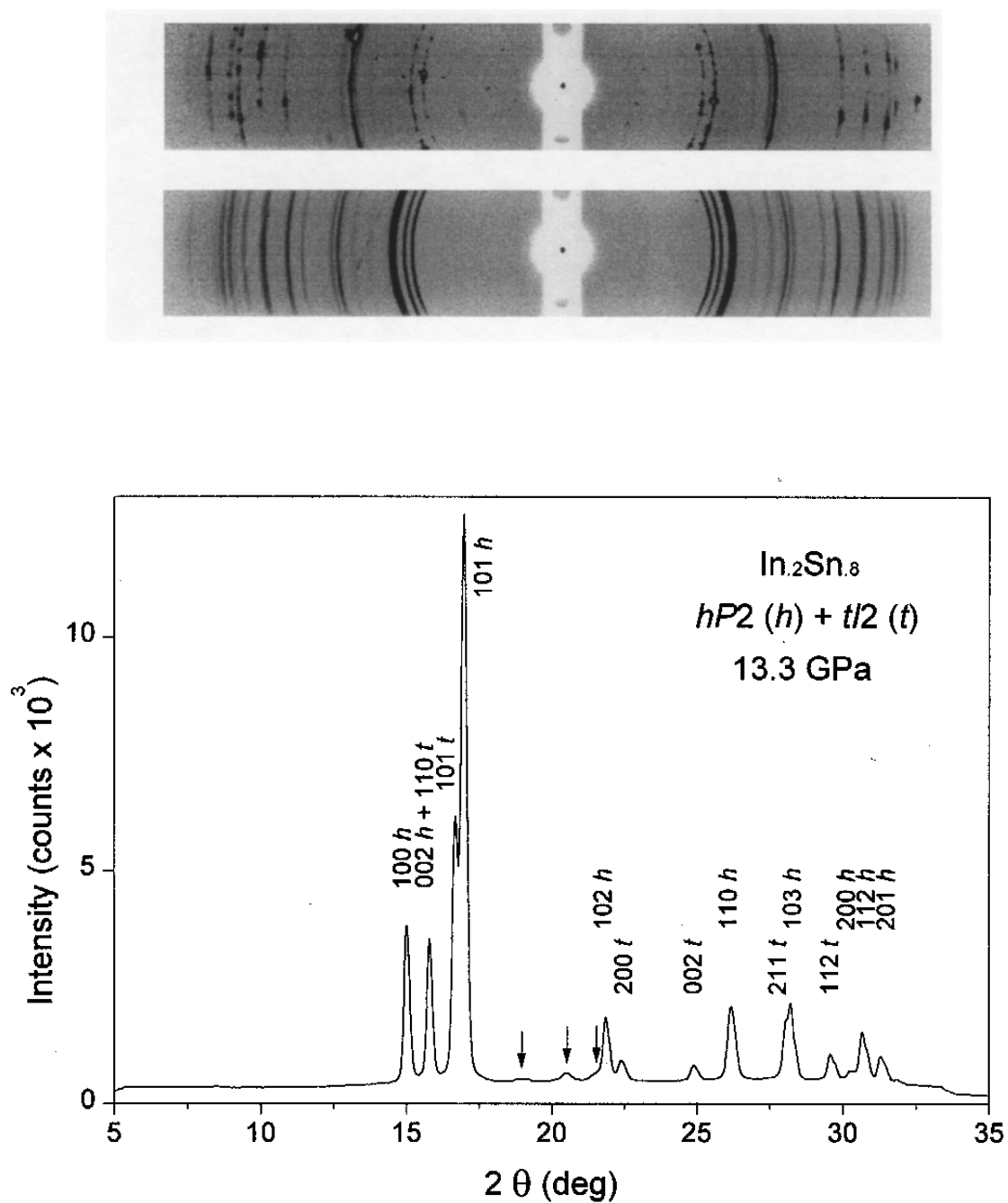


Рис. 4.5.2. Дифрактограммы сплава  $\text{In}_{20}\text{Sn}_{80}$  (*image plate*, Tsukuba):  
 (вверху) при 6 ГПа, фаза  $ng$ ;  
 (внизу) при 13.3 ГПа, смесь фаз  $gnu + oyt$ .  
 Интегрированный спектр при 13.3 ГПа показан с обозначением индексов для фаз  $gnu$  и  $oyt$ .  
 Стрелками указаны линии от материала прокладки (сталь,  $gnu$  фаза).



При повышении давления количество фазы *оцт* уменьшается, а количество фазы *гну* увеличивается, и выше 23 ГПа в сплаве присутствует только *гну* фаза.

Фаза *оцт* в сплаве близка по структуре к фазе высокого давления чистого олова и ее следует рассматривать как твердый раствор на базе Sn II с содержанием ~15 ат.% In. Фаза *гну* в сплаве при давлении 13 ГПа соответствует составу Sn-25 ат.% In, но при увеличении давления состав фазы изменяется, на что указывает на расширение области существования *гну* фазы в сторону Sn.

Исследования сплава In-Sn с 20 ат. % In, имеющего при нормальном давлении фазу с простой гексагональной структурой, показали неправомерность постановки вопроса о "полиморфизме" этой фазы под давлением, как ставится вопрос для элементов - однокомпонентных систем.

Было показано на примере этого сплава, что в процессе превращений под давлением происходит превращение фазы *нг* в две фазы (*гну* и *оцт*), различающиеся по составу. Повышение давления приводит к изменению соотношения этих фаз в сплаве и, следовательно, к изменению их состава по содержанию компонентов. Здесь необходимо учитывать состав как переменный термодинамический параметр.

Таблица 4.1. Расчет дифрактограммы сплава  $\text{In}_{20}\text{Sn}_{80}$ 

и полученные параметры фаз при 13.3 GPa для смеси двух фаз:

*znu*, *hP2*,  $a = 315.16(5)$  pm,  $c = 519.67(14)$  pm, space group  $P6_3/mmc$ , и*oym*, *tI2*,  $a = 367.61(8)$  pm,  $c = 331.12(7)$  pm, space group  $I4/mmm$ .

| $d_{\text{obs}}$ (pm) | $I_{\text{obs}}$ | <i>hP2</i> |                        |                   | <i>tI2</i> |                        |                   |
|-----------------------|------------------|------------|------------------------|-------------------|------------|------------------------|-------------------|
|                       |                  | (hkl)      | $d_{\text{calc}}$ (pm) | $I_{\text{calc}}$ | (hkl)      | $d_{\text{calc}}$ (pm) | $I_{\text{calc}}$ |
| 272.87                | 27               | 100        | 272.94                 | 23                |            |                        |                   |
| 259.85                | 25               | 002        | 259.84                 | 27                | 110        | 259.94                 | 58                |
| 246.08                | 47               |            |                        |                   | 101        | 246.03                 | 100               |
| 241.68                | 100              | 101        | 241.64                 | 100               |            |                        |                   |
| 188.02                | 15               | 102        | 188.19                 | 16                |            |                        |                   |
| 183.86                | 5                |            |                        |                   | 200        | 183.81                 | 22                |
| 165.53                | 4                |            |                        |                   | 002        | 165.55                 | 8                 |
| 157.47                | 20               | 110        | 157.58                 | 19                |            |                        |                   |
| 147.22                | 15               |            |                        |                   | 211        | 147.25                 | 45                |
| 146.27                | 15               | 103        | 146.25                 | 23                |            |                        |                   |
| 139.66                | 7                |            |                        |                   | 112        | 139.64                 | 19                |
| 136.51                | 2                | 200        | 136.47                 | 3                 |            |                        |                   |
| 134.77                | 12               | 112        | 134.74                 | 23                |            |                        |                   |
| 132.08                | 7                | 201        | 131.99                 | 16                |            |                        |                   |

#### 4.4.2 Фазовые $P$ - $x$ диаграммы In-Sn и Hg-Sn.

Для подтверждения наблюдаемого под давлением распада исходной фазы



на две фазы разного состава были проведены исследования сплавов In-Sn других составов. Результаты анализа фазового состава и структурных параметров фаз приведены в Таблице 4.2. Данные о фазовом составе в координатах  $P$  -  $x$  представлены на Рис. 4.6, где в соответствии с полученными результатами обозначены области устойчивости фаз. Фаза  $ng$  стабильна до давлений 13 ГПа. Выше этих давлений в сплавах, богатых оловом, существует  $o_{\text{цт}}$  фаза - твердый раствор на основе Sn II - до состава ~15 ат.% In.

Новая промежуточная фаза -  $g_{\text{ну}}$  - возникает вблизи состава ~25 ат.% In. Граница  $g_{\text{ну}}$  -  $o_{\text{цт}}$  смещается при повышении давления в сторону олова.

Полученная диаграмма фазовых областей для In-Sn соответствует общим тенденциям в изменении фазовых равновесий под давлением. При нормальном давлении олово ( $\beta$ -Sn) растворяет небольшое количество In, но при  $P > 10$  ГПа область твердого раствора индия в  $o_{\text{цт}}$  - Sn значительно расширяется. Возникает область новой промежуточной фазы с типичной металлической структурой  $g_{\text{ну}}$ .

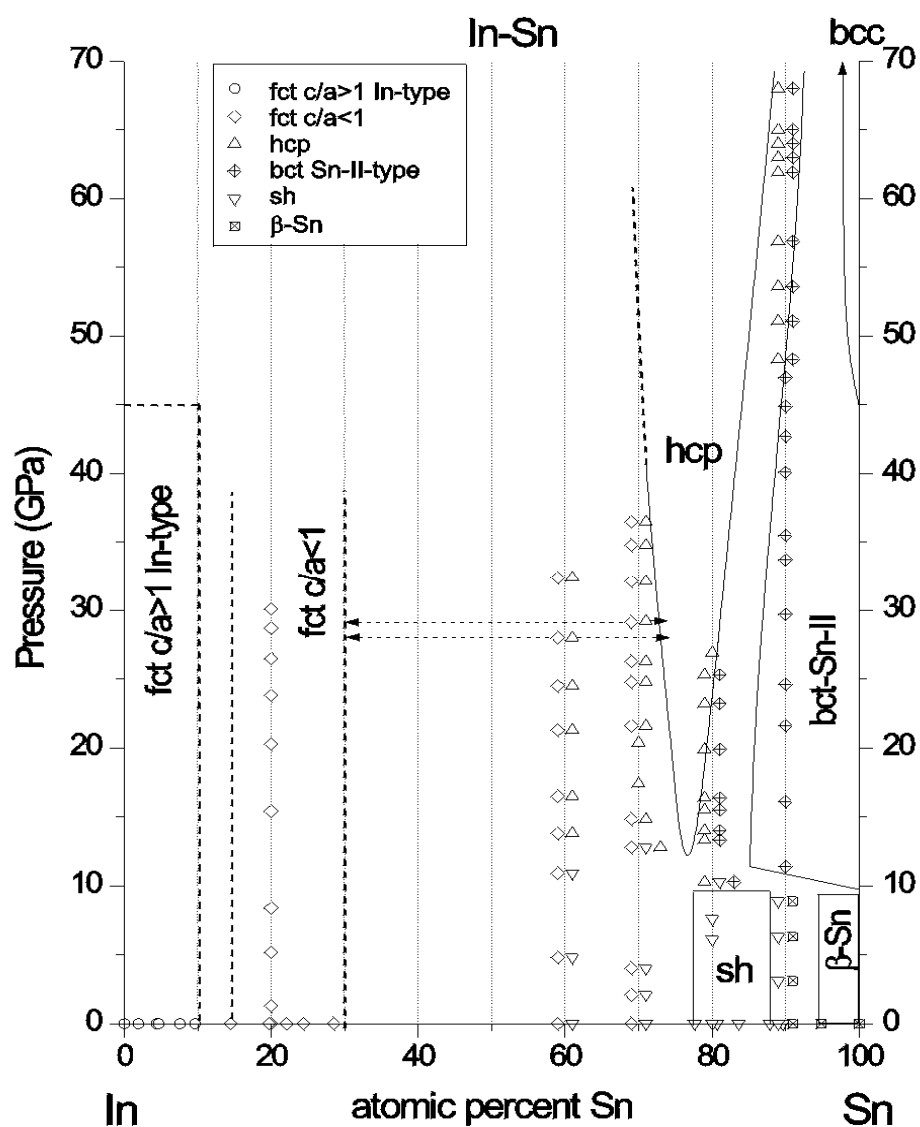


Рис. 4.6.1. Диаграмма  $P - x$  для фазовых областей в системе In-Sn. Экспериментальные точки указаны разными символами, обозначающими разные фазы. Два (или три) символа для одной точки соответствуют смеси фаз. Горизонтальные стрелки указывают составы, соответствующие полученным фазам

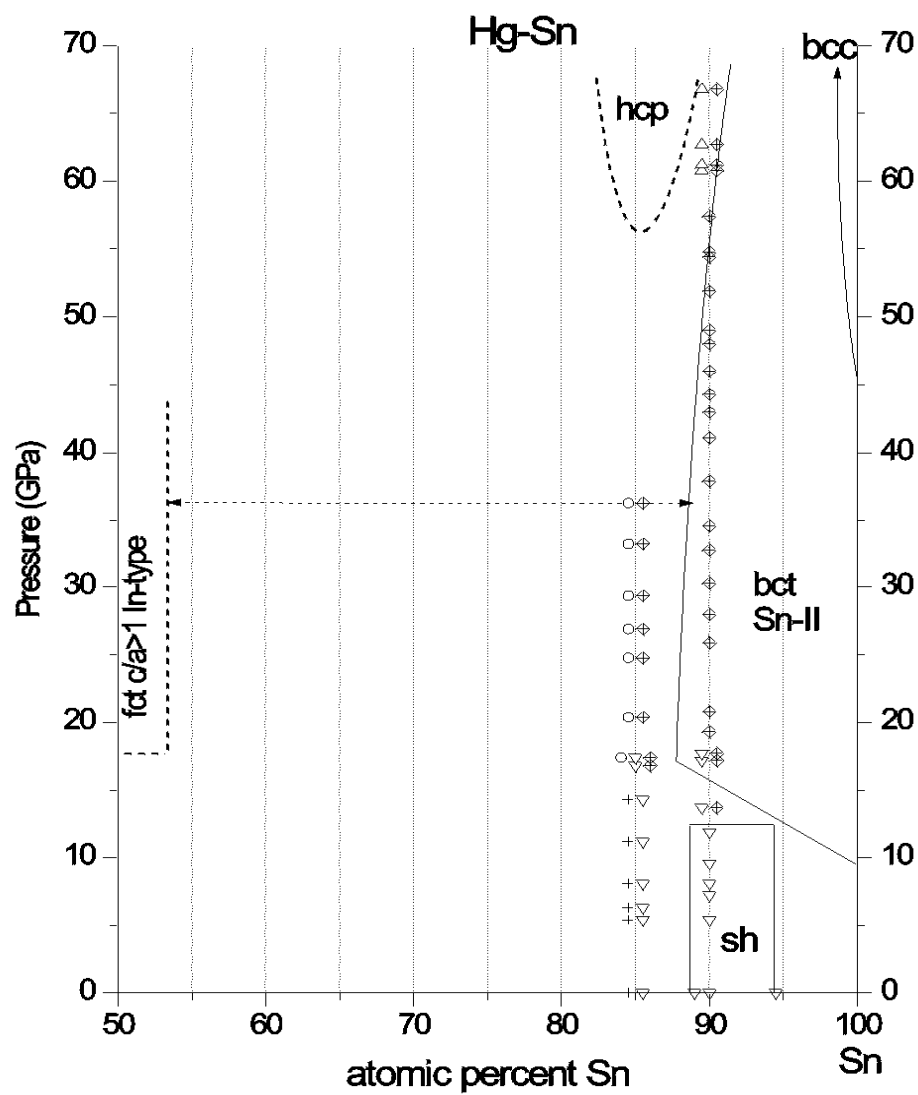


Рис. 4.6.2. Частичная диаграмма  $P$  -  $x$  для фазовых областей в системе Hg-Sn.  
Обозначения как на Рис. 4.6.1.

Таблица 4.2. Фазовый состав сплавов Hg-Sn и In-Sn и характеристика структуры фаз в исследуемом диапазоне давлений.

| Alloy system                      | Alloy composition studied, At.%   | Phase                             | Phase content, at.% | Pressure range, GPa | Lattice parameters under the given conditions |        |        |        | Vat, 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> | n, electrons/atom |      |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------------------|--------|--------|--------|--------------------------------------|-------------------|------|
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | a, pm                                         | c, pm  | c/a    | P,GPa  |                                      |                   |      |
| In-Sn                             | In <sub>80</sub> Sn <sub>20</sub> | fct'                              | 80/20               | 0 – <30.1           | 345.61                                        | 441.41 | 0.903  | AP     | 26.36                                | 3.20              |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | 313.44                                        | 389.0  | 0.878  | 30.1   | 19.11                                |                   |      |
|                                   | In <sub>40</sub> Sn <sub>60</sub> | fct'+                             | ~72/28              | 0 – <32.4           | 347.60                                        | 436.46 | 0.888  | AP     | 26.37                                | 3.28              |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | 313.0                                         | 382.8  | 0.865  | 32.4   | 18.75                                |                   |      |
|                                   |                                   | sh+                               | ~22/78              | 0 – 12              | 321.31                                        | 299.55 | 0.933  | AP     | 26.78                                | 3.78              |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | 305.8                                         | 284.8  | 0.931  | 11     | 23.06                                |                   |      |
|                                   |                                   | hcp+                              | ~25/75              | 13.8–<32.4          | 314.2                                         | 519.5  | 1.653  | 13.8   | 22.21                                | 3.75              |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | ~28/72                                        | 299.8  | 493.1  | 1.645  | 32.4                                 | 19.2              | 3.72 |
|                                   | In <sub>30</sub> Sn <sub>70</sub> | fct'+                             | ~72/28              | 0 – <36.5           | 347.59                                        | 436.86 | 0.889  | AP     | 26.39                                | 3.28              |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | 329.3                                         | 405.7  | 0.871  | 12.8   | 22.0                                 |                   |      |
|                                   |                                   | sh+                               | ~22/78              | 0 – 12.8            | 321.36                                        | 299.58 | 0.932  | AP     | 26.79                                | 3.78              |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | 304.5                                         | 284.4  | 0.932  | 12.8   | 22.8                                 |                   |      |
|                                   | In <sub>20</sub> Sn <sub>80</sub> | hcp+                              | ~25/75              | 12.8–<36.           | 315.8                                         | 521.1  | 1.650  | 12.8   | 22.5                                 | 3.75              |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | sh                                            | 20/80  | 0 – 13 | 321.7  | 299.8                                | 0.932             | AP   |
|                                   |                                   | bct+                              | ~15/85              | 10 – 23             | 307.7                                         | 287.1  | 0.933  | 12.8   | 23.53                                |                   |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | 367.61                                        | 331.12 | 0.901  | 13.3   | 22.37                                | 3.85              |      |
|                                   |                                   | hcp+                              | ~25/75              | 10 – 23             | 358.40                                        | 325.42 | 0.908  | 23.0   | 20.9                                 |                   |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | 315.16                                        | 519.67 | 1.649  | 13.3   | 22.35                                | 3.75              |      |
|                                   | In <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> | hcp                               | ~20/80              | 23 – <30            | 302.00                                        | 495.94 | 1.642  | 31.0   | 19.58                                | 3.80              |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | β-Sn+                                         | ~5/95  | 0 – 9  | 582.60 | 318.15                               | 0.546             | AP   |
|                                   |                                   | sh+                               | ~12/88              | 0 – 9               | 559.5                                         | 304.8  | 0.545  | 9.0    | 23.86                                |                   |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | 322.04                                        | 300.07 | 0.932  | AP     | 26.95                                | 3.88              |      |
|                                   |                                   | bct                               | 10/90               | 11 – 47             | 309.0                                         | 288.6  | 0.934  | 9.0    | 23.87                                |                   |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | 369.1                                         | 334.8  | 0.907  | 11.4   | 22.8                                 | 3.90              |      |
|                                   | Hg-Sn                             | Hg <sub>15</sub> Sn <sub>85</sub> | sh +                | ~11/89              | 0 – 17.4                                      | 339.7  | 314.8  | 0.927  | 48.3                                 | 18.16             | 3.92 |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     |                                               | 328.6  | 304.6  | 0.927  | 68                                   | 16.45             |      |
|                                   |                                   |                                   | bct+                | ~12/88              | 17.4 – <36.3                                  | 296.6  | 476.6  | 1.610  | 48.3                                 | 18.15             | 3.88 |
| 285.5                             |                                   |                                   |                     |                     |                                               | 465.2  | 1.63   | 68     | 16.42                                |                   |      |
| Hg <sub>10</sub> Sn <sub>90</sub> |                                   | fct+                              | ~50/50              | 17.4–<36            | 320.05                                        | 298.14 | 0.932  | AP     | 26.45                                | 3.78              |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | 299.61                                        | 279.9  | 0.934  | 17.4   | 21.76                                |                   |      |
|                                   |                                   | sh                                | 10/90               | 0 – 14              | 361.6                                         | 327.3  | 0.905  | 17.4   | 21.4                                 | 3.77              |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | 349.4                                         | 319.7  | 0.915  | 33.3   | 19.51                                |                   |      |
|                                   |                                   | bct                               | 10/90               | 14 – 55             | 298.1                                         | 459.0  | 1.089  | 17.4   | 20.2                                 | 3.0               |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | 290.0                                         | 436.8  | 1.065  | 33.3   | 18.35                                |                   |      |
|                                   |                                   | bct+                              | to ~9/91            | 55–<66.4            | 320.8                                         | 298.5  | 0.930  | AP     | 26.6                                 | 3.80              |      |
|                                   |                                   |                                   |                     |                     | 302.71                                        | 282.23 | 0.932  | 13.7   | 22.39                                |                   |      |
| hcp+                              | ~12/88                            | 55–<66.4                          | 365.5               | 331.4               | 0.907                                         | 13.7   | 22.14  | 3.80   |                                      |                   |      |
|                                   |                                   |                                   | 285.3               | 466.8               | 1.636                                         | 66.4   | 16.6   | 3.82   |                                      |                   |      |

Обозначение структур: *sh* - простая гексагональная, *P6/mmm*, *hP1*;

*hcp* - плотноупакованная гексагональная, *P6<sub>3</sub>/mmc*, *hP2*;

*fct* - гранецентрированная тетрагональная *гцт c/a>1*, *F4/mmm*;

*fct'* - *гцт c/a<1*; *bct* - объемцентрированная тетрагональная, *I4/mmm*, *tI2*;

β-Sn – тип белого олова, *I4<sub>1</sub>/amd*, *tI4*.

Знак + указывает на присутствие второй фазы. AP – атмосферное давление.

Подобное же поведение под давлением обнаружено у сплавов Hg-Sn в области составов, богатых Sn. В этой системе фаза *гпу* образуется при значительно более высоких давлениях около 55 ГПа. Еще одна фаза образуется в сплавах Hg-Sn под давлением при составе ~50/50 со структурой, подобной In - *гцт* с  $c/a > 1$ . Частичная фазовая диаграмма Hg-Sn (Рис. 4.6) под давлением становится аналогичной диаграмме In-Sn, а последовательность фаз в этих системах определяется электронной концентрацией.

#### 4.4.3 Простая гексагональная фаза в сплавах Ga-Sn.

Существование *нг* фазы в сплавах In-Sn при нормальном давлении давало основание ожидать, в соответствии с правилом гомологии, образование подобной фазы под давлением в сплавах олова с Ga - более легким элементом III группы. Исследования были проведены на сплаве  $\text{Ga}_{20}\text{Sn}_{80}$ , в котором в исходном состоянии имела двухфазная смесь компонентов сплава. Повышение давления при 20 °С привело к превращениям в обоих компонентах. Так, при  $P = 23$  ГПа в сплаве наблюдались *оцт*-Ga и *оцт*-Sn (Рис. 4.7).

После снижения давления до 11.4 ГПа и отжига при 150 °С, 1 час, в сплаве образовалась *нг* фаза с небольшим количеством *оцт*-Ga. Это указывало, что состав *нг* фазы соответствует содержанию 15 - 18 ат.% Ga. Фаза *нг* оставалась устойчивой до давления 30 ГПа, достигнутого в эксперименте, и при разгрузке распадалась на исходные компоненты.

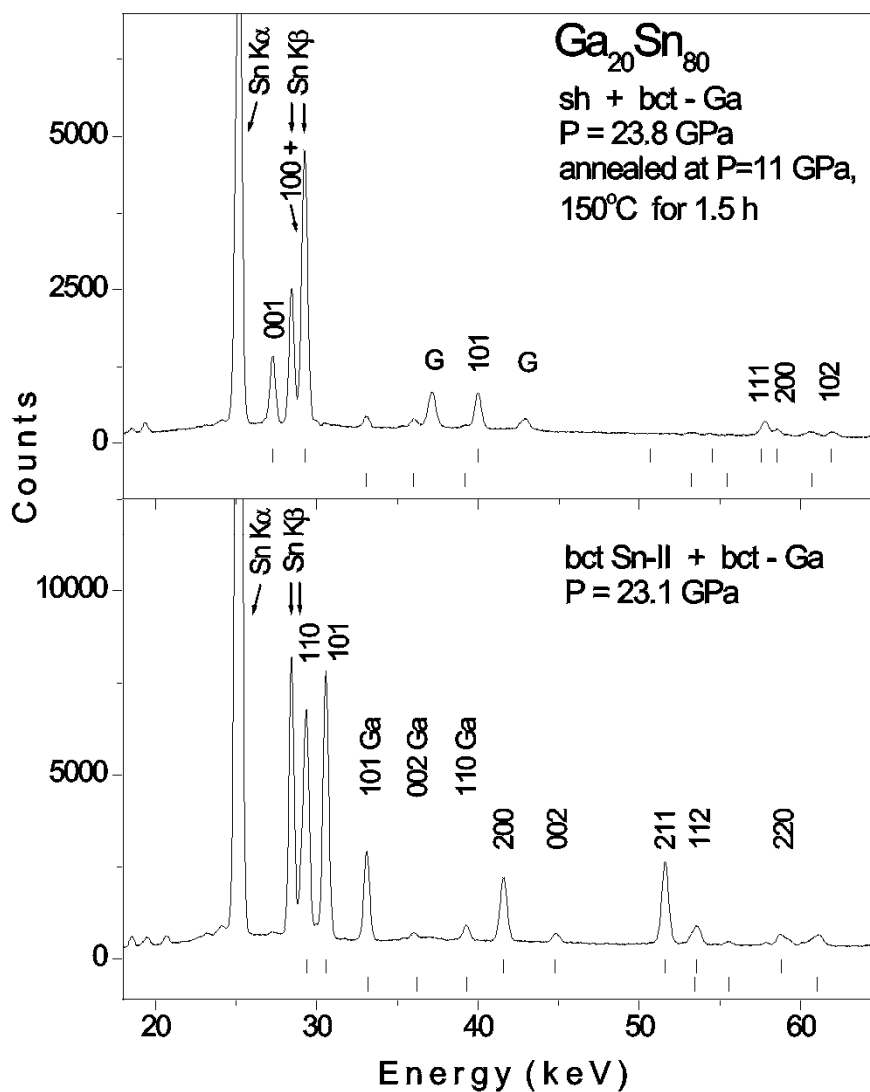


Рис. 4.7. Дифракционные спектры сплава  $\text{Ga}_{20}\text{Sn}_{80}$  (DESY):  
 P=23.1 ГПа (без отжига) *oym*-Sn и *oym*-Ga;  
 P=23.8 ГПа (после отжига) фаза *ng* и *oym*-Ga  
 (индексы hkl указаны для основной фазы - *ng*).



В этом эксперименте показан пример синтеза интерметаллической фазы в бинарной системе из исходных компонентов-элементов. Состав фазы был предположен на основании основных тенденций, установленных для бинарных систем под давлением с учетом правила гомологии и правила электронной концентрации.

Полученная в системе фаза  $n_2$  соответствует электронной концентрации  $\sim 3.8$  эл./атом, характерной для других  $n_2$  фаз. Осевое отношение для этой фазы  $c/a = 0.93$  также соответствует наблюдаемому значению  $c/a$  для  $n_2$  фаз. Стабильность  $n_2$  структуры при  $n \sim 3.8$  и при  $c/a = 0.93$  обсуждается далее в Главе 5 с привлечением концепции зон Бриллюэна.

#### **4.5 Сплавы на основе In: превращения $гцк$ - $гцт$ под давлением.**

Для элементов III группы при нормальном давлении характерными являются  $гцк$  и  $гцт$  структуры. Легкий элемент Al стабилен в  $гцк$  структуре, для Ga при повышении давления наблюдается переход  $гцт - гцк$ , а для более тяжелого элемента In стабильной при нормальном давлении является  $гцт$  структура, и перехода в  $гцк$  под давлением не наблюдается.

Однако  $гцк$  структура образуется при легировании In металлами II группы Cd или Hg при составе около 6 ат.%. При легировании In элементом IV группы Pb  $гцк$  фаза образуется при содержании Pb свыше 30 ат.% (до 100%). Представляло интерес исследование  $гцк$  сплавов In с Cd и Pb при высоком давлении. [167].

#### 4.5.1 Сплав In-10 ат.% Cd.

Фазовая диаграмма In-Cd при  $P = 0$  имеет область фазы *гцт* - твердого раствора на базе In. Для этой фазы *с/а* понижается при повышении содержания Cd от 1.075 до 1.04 при 4 ат.% Cd. Переход в *гцк* фазу происходит скачкообразным изменением *с/а* до 1; *гцк* фаза при комнатной температуре имеет довольно узкую область при 6 ат.% Cd.

Исходный сплав In-10 ат.% Cd содержал фазу *гцк* и небольшое количество *гну* - Cd. При повышении давления на дифракционных спектрах постоянно наблюдался Cd в *гну* фазе, которая не имеет превращений под давлением (Рис. 4.8)

Это указывало, что состав второй фазы не изменялся под давлением и соответствовал ~6 ат.% Cd. Фаза *гцк* превращается в *гцт* с изменением *с/а* скачком от 1 до 1.037 при давлении 1.4 ГПа. При повышении давления *с/а* возрастает до 1.074 при  $P = 30$  ГПа. Это превращение *гцк* – *гцт* обратимо при разгрузке; исходное состояние сплава восстанавливается с некоторым гистерезисом по давлению.

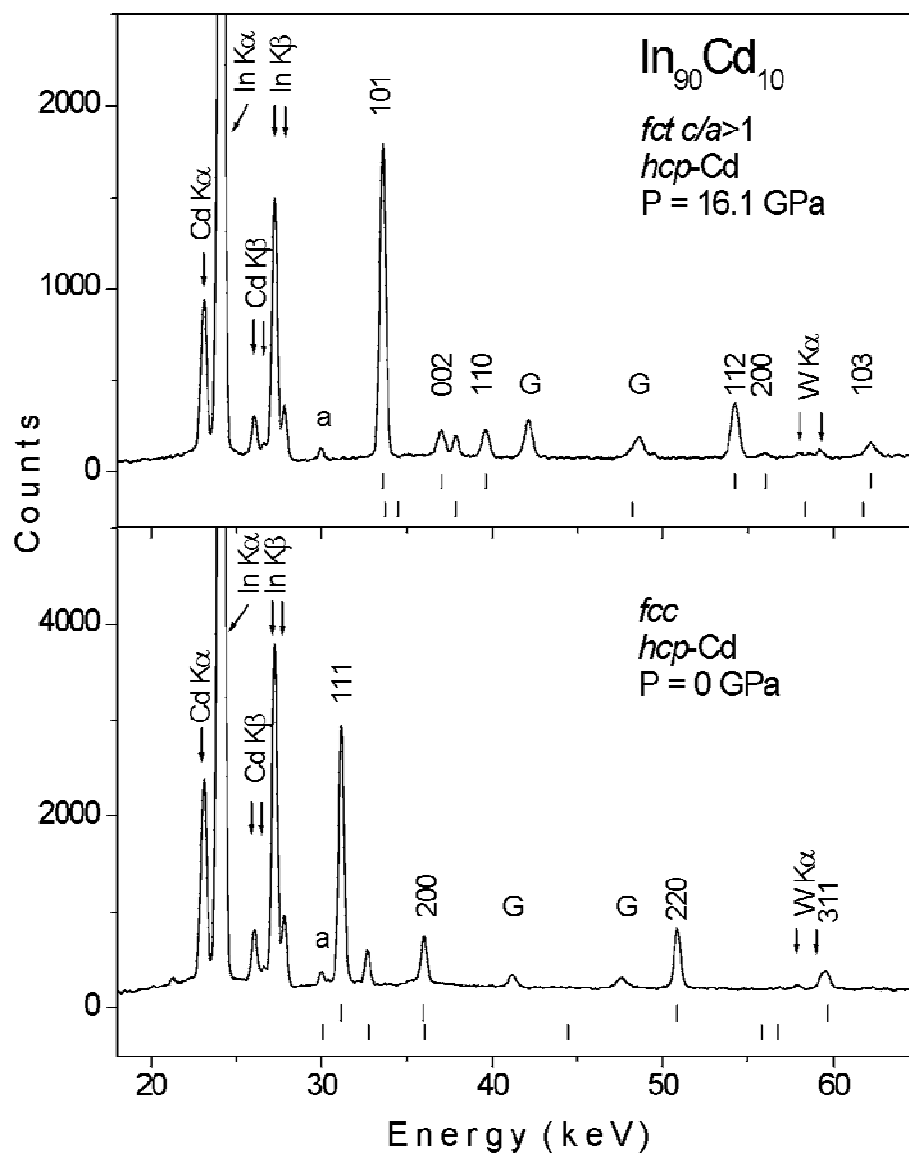


Рис. 4.8. Энерго-дисперсионные спектры сплава  $\text{In}_{90}\text{Cd}_{10}$  (DESY):

$P=0 \text{ ГПа}$ , исходный сплав, *гцк* фаза + Cd;

$P=16.1 \text{ ГПа}$ , *гцт* фаза + Cd

Индексирование для тетрагональной фазы  
дано в *oцт* установке.

Стрелками отмечены флуоресцентные линии In и Cd.

#### 4.5.2 Сплавы In - Pb.

Легирование индия свинцом вызывает для структуры *гцт* повышение  $c/a$ , но при содержании Pb более 14 ат.% происходит изменение  $c/a$  скачком от  $c/a > 1$  к  $c/a < 1$  (от 1.09 до 0.93). При содержании Pb выше 30 ат.% образуется *гцк* фаза. Для исследования были взяты сплавы In-40 ат.% Pb и In-60 ат.% Pb. Исходные сплавы имели *гцк* структуру с параметрами решетки и атомным объемом, соответствующими правилу Вегарда. Исследование сплавов под давлением проведено на DESY [167].

При повышении давления в обоих сплавах наблюдается превращение *гцк*  $\rightarrow$  *гцт* с  $c/a < 1$ . Это превращение происходит с изменением  $c/a$  скачком от 1 до 0.94 и 0.915 для составов 40 и 60 ат.% Pb при давлениях 5 и 10 ГПа, соответственно. При дальнейшем повышении давления тетрагональное искажение возрастает, при этом более низкое  $c/a$  достигается при более высоком содержании Pb (Рис. 4.9). Превращения *гцк* – *гцт* обратимы, и при понижении давления *гцк* фаза восстанавливается в обоих сплавах.

Полученные под давлением *гцт* фазы следует рассматривать как расширение области *гцт* фазы, существующей при нормальном давлении в пределах от 14 до 27 ат.% Pb. При этом наблюдается корреляция  $c/a$  и состава - электронной концентрации. Фаза *гцт* имеет более низкое  $c/a$  при более высоких  $n$  при одинаковом давлении. Так, при  $P \sim 35$  ГПа  $c/a$  равно 0.843 и 0.81 для сплавов с 40 и 60 ат.% Pb, соответственно. Этой корреляции соответствует результат по сплаву In-20 ат.% Sn с исходной *гцт* фазой, для которой под давлением  $c/a$  понижается от 0.904 при  $P = 0$  до 0.877 при  $P = 30$  ГПа (Рис. 4.10).

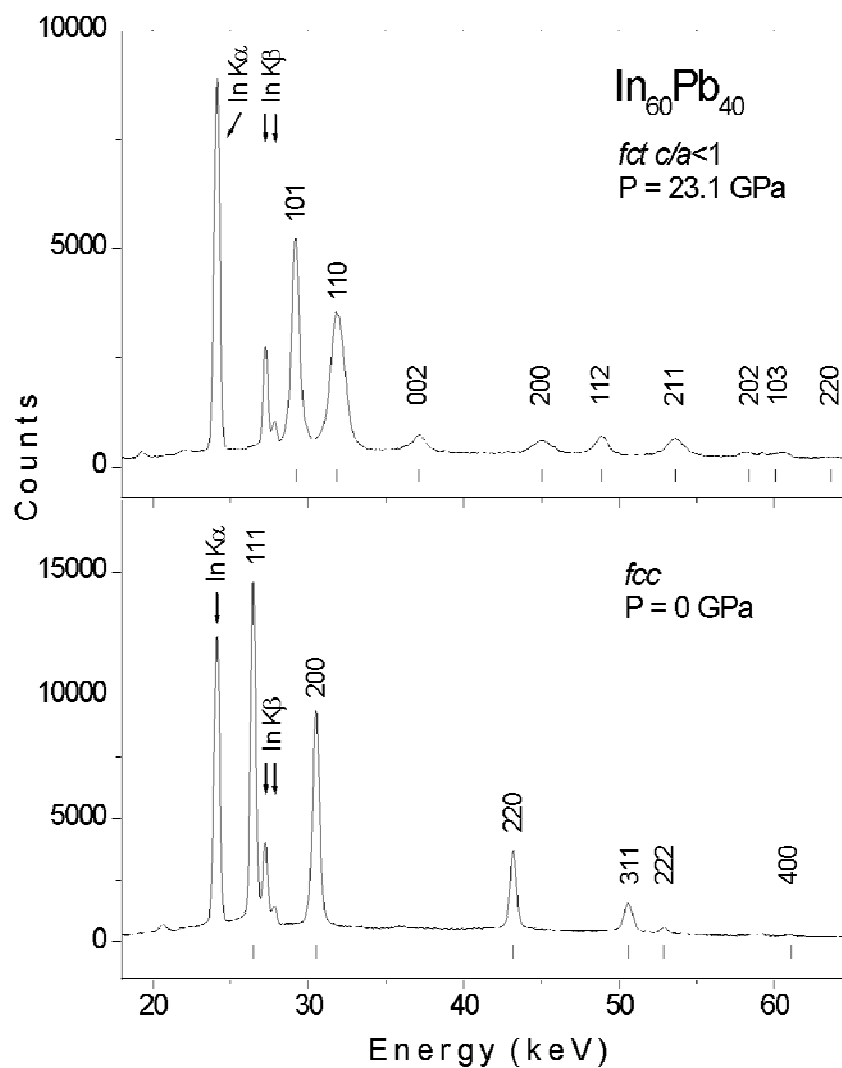


Рис. 4.9. Энерго-дисперсионные спектры сплава  $\text{In}_{60}\text{Pb}_{40}$  (DESY):

$P = 0$  ГПа, исходный сплав, *гцк* фаза  $a = 4.835$  Å;

$P = 23.1$  ГПа, *гцт* фаза  $a = 4.639$  Å,  $c = 3.978$  Å,  $c/a = 0.858$ .

Индицирование для тетрагональной фазы дано в *оцт* установке.

Стрелками отмечены флуоресцентные линии.

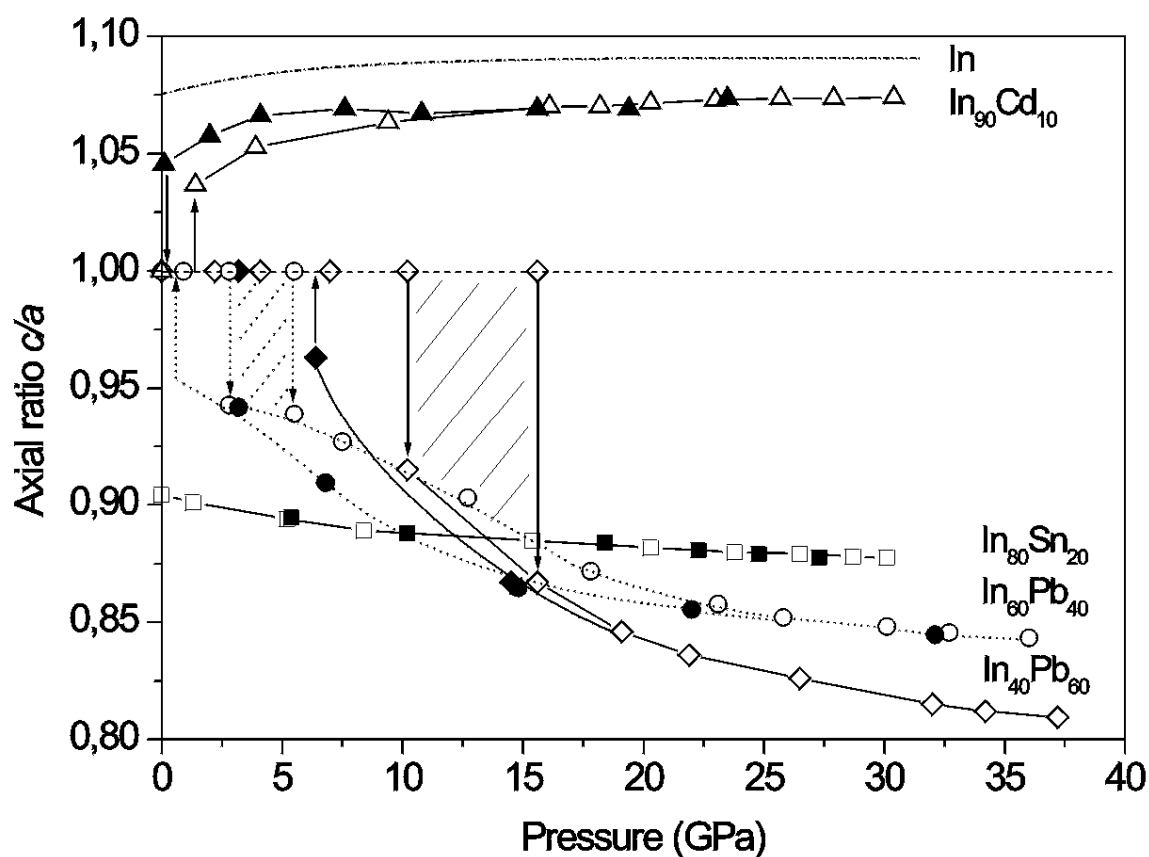


Рис. 4.10. Зависимость  $c/a$  для  $g_{\text{цт}}$  фаз в сплавах In с Cd, Sn и Pb от давления (DESY).  
 Открытые символы - данные при повышении давления, заполненные символы - при понижении давления.  
 Стрелками показан переход  $g_{\text{цк}} - g_{\text{цт}}$ .  
 Заштрихованные области соответствуют двухфазному состоянию.  
 Штриховой линией отмечено  $c/a = 1$  для  $g_{\text{цк}}$ .  
 Штрих-пунктирная линия показывает изменение  $c/a$  для чистого In.

Наблюдение переходов *гцк* - *гцт* в сплавах In с Pb под давлением и полученные корреляции *c/a* и *n* объясняются причинами, обсуждаемыми далее в Главе 5. Проблема тетрагональных структур получила дальнейшее развитие при исследовании системы In-Bi.

#### 4.6 Система In-Bi: соединения InBi и In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>.

В бинарной системе In-Bi при  $P = 0$  существуют три соединения стехиометрического состава In<sub>2</sub>Bi, In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> и InBi. Некоторые исследования этой системы были проведены методом закалки под давлением [126]. Было получено несколько новых промежуточных фаз со стороны Bi, а также была показана сложная зависимость фазовых превращений в соединениях от давления и температуры. Представляло интерес продолжить исследование этой системы с применением метода *in situ* и в более широком диапазоне давлений.

Со стороны In существует область твердых растворов на основе *гцт* структуры In с  $c/a > 1$  до состава ~7 ат.% Bi. Другая фаза *гцт* с  $c/a < 1$  существует при более высоком содержании Bi (8 - 12 ат.%). Фазовая диаграмма In-Bi при  $P = 0$  представлена на Рис. 4.11. Ниже диаграммы  $T - x$  схематично представлены области фаз, существующих при высоком давлении по результатам наших исследований.

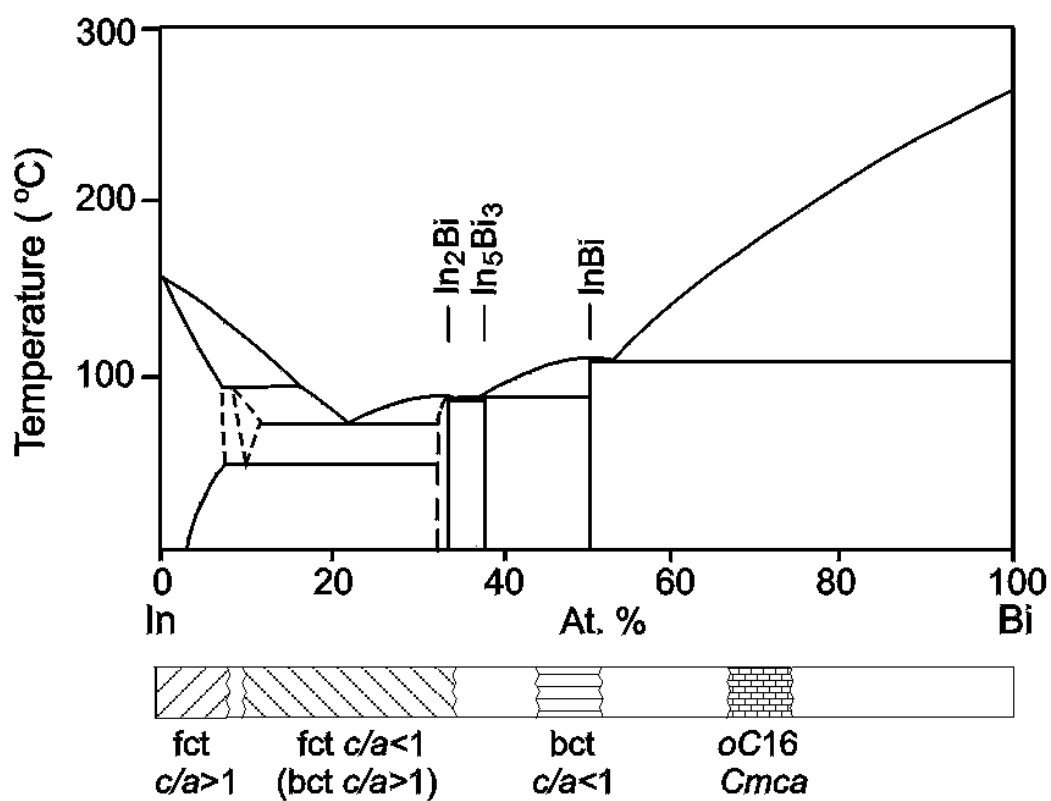


Рис. 4.11. Фазовая диаграмма In-Bi для  $P=0$

/Массальский [142]/.

Внизу показаны области стабильности фаз при высоком давлении по результатам исследований данной работы.



#### 4.6.1 Соединение InBi.

Большое количество исследований посвящено соединениям III-V со структурой типа ZnS при  $P = 0$  и полупроводниковыми свойствами. Обзор этих исследований дан в Главе 1. Соединение InBi при  $P = 0$  отличается от рассмотренных III-V соединений с более легкими компонентами по структуре, которая представляет тетрагональную ячейку, типа PbO, с 4 атомами в ячейке,  $P4/nmm$ ,  $c/a = 0.95$ . Исследования этого соединения были проведены на синхротронном излучении до давлений 75 ГПа [168], Рис. 4.12.

При давлении 7 ГПа для InBi наблюдается превращение в изотипную фазу с сильным сжатием по оси  $c$ : осевое отношение  $c/a$  изменяется от 0.91 до 0.65. Фазу InBi II следует отнести к типу  $\beta$ -Np, с занятием позиций: In 2a (0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0) и Bi 2c (0, 1/2,  $z$ ; 1/2, 0,  $-z$ ), как показано на Рис. 4.12 (а).

Для спектра при  $P = 3.1$  ГПа по данным для интенсивности рефлексов (211) и (200) получено  $z = 0.33$ . При повышении давления отношение  $I_{211}/I_{220}$  уменьшается до 0, что соответствует повышению  $z$  до 0.5 и атомному разупорядочению. При давлении выше 20 ГПа структура соответствует тетрагональной объемноцентрированной ячейке,  $I4/mmm$ , с неупорядоченным расположением атомов In и Bi в позициях (0 0 0) и (1/2 1/2 1/2). Эта *оцт* структура оказалась устойчивой до ~70 ГПа, и лишь при более высоких давлениях наблюдались изменения, указывающие на переход в *оцк* структуру, которая явно заметна на спектрах при разгрузке. Расчет полученных энерго-дисперсионных спектров для InBi и параметры фаз приведены в Таблице 4.3.

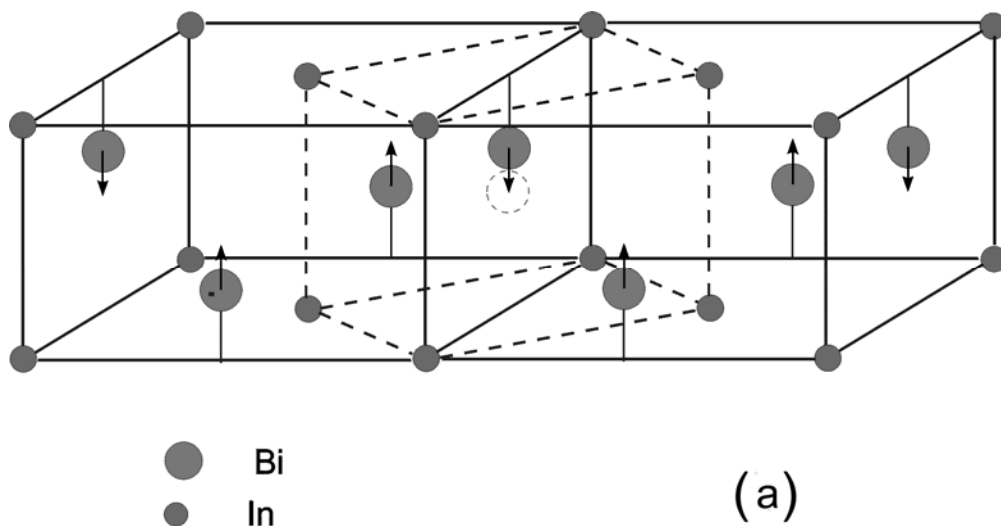


Рис. 4.12 (a). Превращения в InBi под давлением:

фаза InBi II,  $P4/nmm$ : In  $2a (0\ 0\ 0; 1/2\ 1/2\ 0)$

Bi  $2c (0\ 1/2\ z; 1/2\ 0\ -z)$ .

Переход ячейки InBi II в *oцт* фазу;

При повышении давления  $z = 0.33$  повышается до 0.5  
и в структуре происходит разупорядочение.

При давлении выше 20 ГПа структура соответствует  
тетрагональной объемноцентрированной ячейке,  $I4/mmm$ ,  
с неупорядоченным расположением атомов  
в позициях  $(0\ 0\ 0)$  и  $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ .

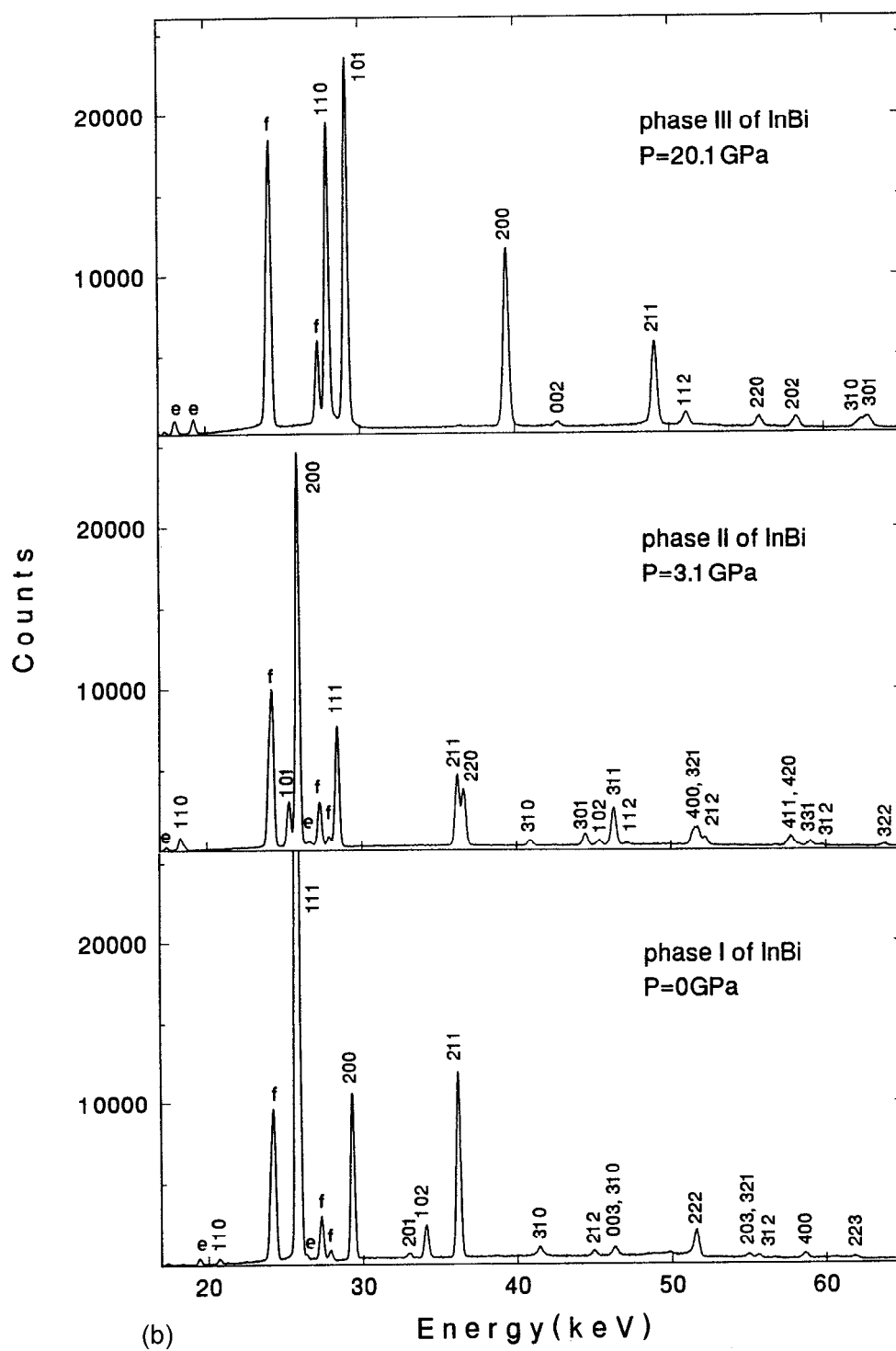


Рис. 4.12 (б). Превращения в InBi под давлением;  
дифракционные спектры InBi (DESY)  
Флуоресцентные пики, отмечены знаком f.  
Пики от возбуждения детектора отмечены знаком e.

Таблица 4.3.1. Дифракционные данные для InBi II при 3.1 ГПа и расчет для структуры *tP4*  $a=566.5(1)\text{pm}$  и  $c=337.3(1)\text{pm}$ .  
Интенсивности рассчитаны для  $z = 0.33$ .

| (hkl) | $d_{\text{obs}}$ (pm) | $d_{\text{calc}}$ (pm) | $I_{\text{obs}}$ | $I_{\text{calc}}$ |
|-------|-----------------------|------------------------|------------------|-------------------|
| 110   | 400.4                 | 400.6                  | 4                | 8                 |
| 101   | 289.7                 | 289.8                  | 12               | 60                |
| 200   | 283.2                 | 283.3                  | 100              | 100               |
| 111   | 258.0                 | 258.0                  | 32               | 62                |
| 211   | 202.6                 | 202.6                  | 20               | 42                |
| 220   | 200.4                 | 200.3                  | 16               | 33                |
| 310   | 179.2                 | 179.1                  | 2                | 3                 |
| 301   | 164.8                 | 164.8                  | 4                | 8                 |
| 102   | 161.5                 | 161.6                  | 2                | 7                 |
| 311   | 158.3                 | 158.2                  | 12               | 20                |
| 112   | 155.4                 | 155.4                  | 1                | 9                 |
| 321   |                       | 142.4                  |                  | 8                 |
| 400   | 142.0                 | 141.6                  | 10               | 6                 |
| 212   | 140.3                 | 140.4                  | 2                | 7                 |
| 411   |                       | 127.2                  |                  | 4                 |
| 420   | 126.9                 | 126.7                  | 5                | 6                 |
| 302   | 125.7                 | 125.8                  | 1                | 2                 |
| 331   | 124.2                 | 124.2                  | 2                | 3                 |
| 312   | 122.8                 | 122.8                  | 1                | 4                 |
| 322   | 115.0                 | 115.0                  | 1                | 2                 |

Таблица 4.3.2. Дифракционные данные для InBi III при 20.1 ГПа и расчет для структуры *tI2*  $a=371.3(1)\text{pm}$  и  $c=342.3(1)\text{pm}$ .  
(Расположение атомов в структуре - неупорядоченное).

| (hkl) | $d_{\text{obs}}$ (pm) | $d_{\text{calc}}$ (pm) | $I_{\text{obs}}$ | $I_{\text{calc}}$ |
|-------|-----------------------|------------------------|------------------|-------------------|
| 110   | 262.6                 | 262.5                  | 72               | 63                |
| 101   | 251.7                 | 251.7                  | 100              | 100               |
| 200   | 185.7                 | 185.7                  | 59               | 20                |
| 002   | 171.4                 | 171.1                  | 2                | 7                 |
| 211   | 149.4                 | 149.4                  | 29               | 30                |
| 112   | 143.4                 | 143.4                  | 5                | 12                |
| 220   | 131.3                 | 131.3                  | 4                | 5                 |
| 202   | 125.9                 | 125.8                  | 5                | 6                 |
| 310   | 117.5                 | 117.4                  | 3                | 4                 |
| 301   | 116.5                 | 116.4                  | 5                | 4                 |

Превращение InBi под давлением в *оцт* фазу и возможный переход *оцт* - *оцк* имеет аналогию с превращением под давлением для Sn - элемента IV группы, изоэлектронного InBi. Это сходство проявляется также в значении  $c/a$ , которое изменяется в обоих случаях от 0.92 до 0.96 при повышении давления и в скачкообразном переходе в кубическую структуру. Причины образования тетрагонально искаженной структуры и значение  $c/a$  для *оцт* фазы обсуждаются в Главе 5.

#### 4.6.2 Соединение $\text{In}_5\text{Bi}_3$ .

Исследование соединения  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  проведено на синхротронном излучении (Daresbury) с использованием детектора *image plate* [169]. При нормальных условиях это соединение имеет сложную тетрагональную структуру с 32 атомами, пространственная группа  $I4/mcm$ , атомы размещены по позициям упорядоченно. Интерес к изучению этого соединения под давлением вызван с недавним открытием несоразмерной структуры Bi III [55] для которой структура  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  может быть рассмотрена как соразмерный аппроксимант.

При повышении давления до 25 ГПа соединение  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  остается устойчивым, проявляя анизотропную сжимаемость. В другом опыте был проведен отжиг образца при давлении 15 ГПа при 150°С, 4 часа. Дифракционная картина изменилась после отжига, как показано на Рис. 4.13. Полученный спектр не удалось идентифицировать, принимая состояние образца как однофазное. Решение было получено для смеси двух фаз с *оцт* структурой, имеющих разное  $c/a$ : одна фаза с  $c/a > 1$ , другая - с  $c/a < 1$ . По разности объемов этих фаз были оценены составы для этих фаз, в соответствии с правилом Вегарда.

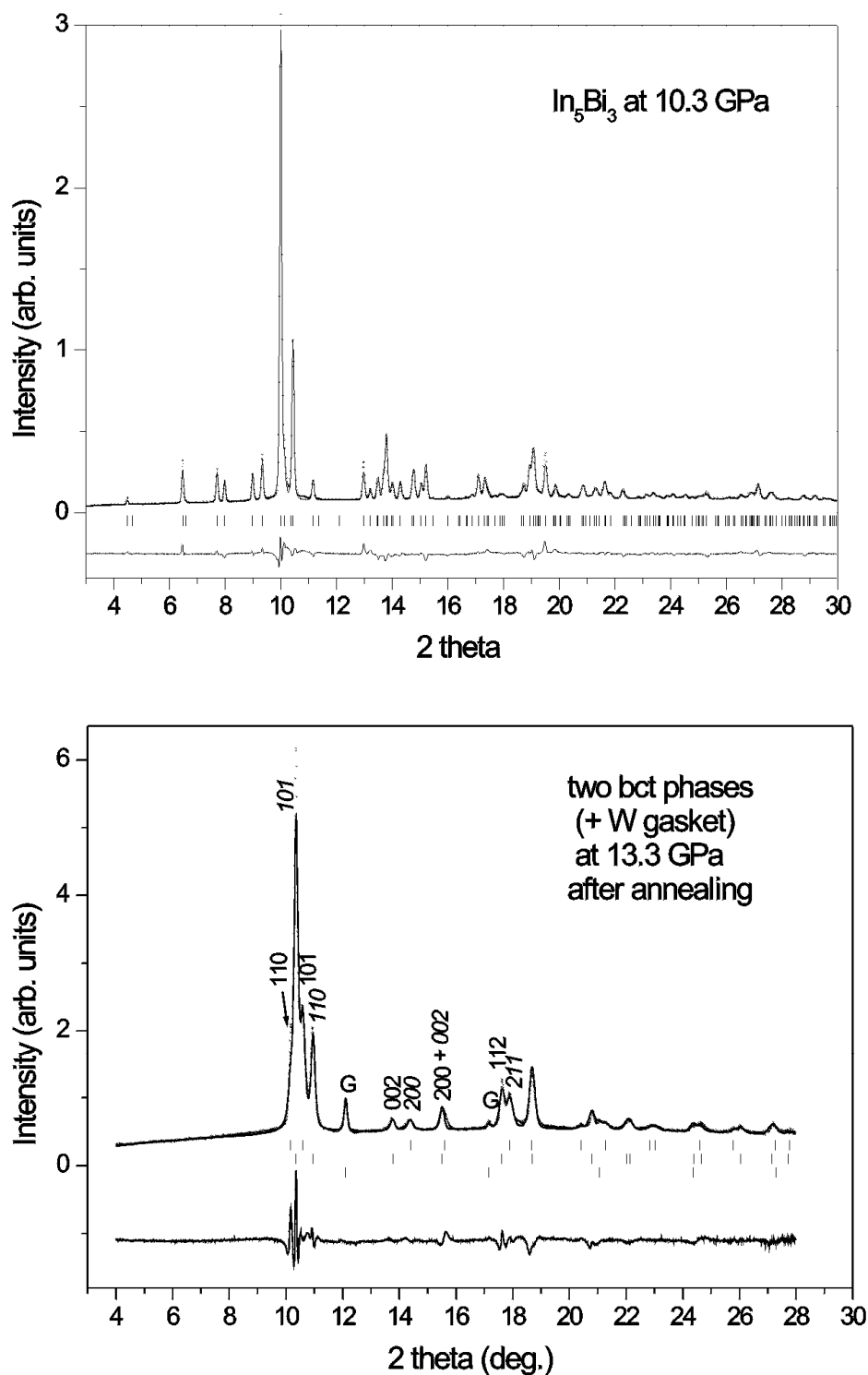


Рис. 4.13. Дифракционные картины  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  (*image plate*, Daresbury).

$P=10.3$  ГПа - исходное соединение,

$P=13.3$  ГПа (после отжига) - две фазы  $oym > 1$  и  $oym < 1$ .

Приведены интегрированные спектры и данные обработки по Ритвельду.

Под спектрами указаны расчетные положения дифракционных пиков и кривая, соответствующая разности экспериментального и рассчитанного спектров.

Полученный результат показывает, что соединение  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  при повышении давления становится неустойчивым и распадается на две различающиеся по составу фазы с неупорядоченным расположением атомов (Таблица 4.4).

Одна фаза, *оцт*  $c/a < 1$ , родственна фазе  $\text{InBi}$  III, что указывает на существование области этой фазы от ~44 до 50 ат.% Bi. Другая фаза, *оцт*  $c/a > 1$ , полученная для состава ~34 ат.% Bi, представляет продолжение *оцт* фазы (= *гцт*  $c/a < 1$ ), существующей при нормальном давлении (8 – 12 ат.% Bi).

Таблица 4.4. Структурные данные для фаз в сплаве  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  при  $P = 15.2$  ГПа, после отжига при  $150$  °C.

| Phase                   | $a$ (Å)  | $c$ (Å)  | $c/a$<br>( <i>bct</i> ) | $V_{\text{at}}$ (Å <sup>3</sup> ) | Composition<br>(at.% Bi) | Electron<br>concentration<br>(el./atom) |
|-------------------------|----------|----------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|
| <i>bct</i><br>$c/a < 1$ | 3.715(3) | 3.426(7) | 0.923(2)                | 23.67(6)                          | ~ 44                     | 3.88                                    |
| <i>bct</i><br>$c/a > 1$ | 3.447(2) | 3.883(3) | 1.126(1)                | 23.07(3)                          | ~ 34                     | 3.68                                    |

Таким образом, существующие при  $P = 0$  на диаграмме In-Bi стехиометрические соединения сменяются под давлением типичными металлическими, фазами неупорядоченного типа, с широкими областями гомогенности (Рис. 4.12). Следует отдельно отметить фазу высокого давления *oC16-Ctca*, указанную на диаграмме вблизи состава 70 ат.% Bi. Эта фаза была получена ранее методом закалки. Аналогичная структура получена для чистого висмута (Bi IV). По-видимому, возможно существование под давлением широкой области твердого раствора фазы *oC16-Ctca* от 70 ат.% Bi.

Стабильность фаз, полученных под давлением в системе In-Bi, и корреляция структуры фаз и состава - электронной концентрации - обсуждаются в Главе 5.

#### **4.7 Фаза *oC16-Ctca* в сплавах на основе висмута.**

Образование под давлением промежуточной фазы в сплавах висмута с Sn, In и Pb было показано в опытах Бриджмена по измерению электросопротивления и объема сплавов [114]. Позднее эти сплавы были исследованы Понятовским методом ДТА [150,151], и были определены T-x-P области для этих фаз. Закалка под давлением из этих областей позволила получить дифракционные картины новой фазы (X - фазы) в сплавах Pb-Bi и In-Bi; в сплавах Sn-Bi фаза не была закалена, был получен твердый раствор Bi в  $\beta$ -Sn. В экспериментах *in situ* X - фаза была исследована рентгенографически и нейтронографически [162,153]. Однако эти данные не имели достаточной точности для определения сложной структуры этой фазы. Развитие компьютерной обработки данных позволило вернуться к проблеме структуры этих фаз и обработать полученные ранее данные по закаленным под давлением фазам [170] (Рис. 4.14).



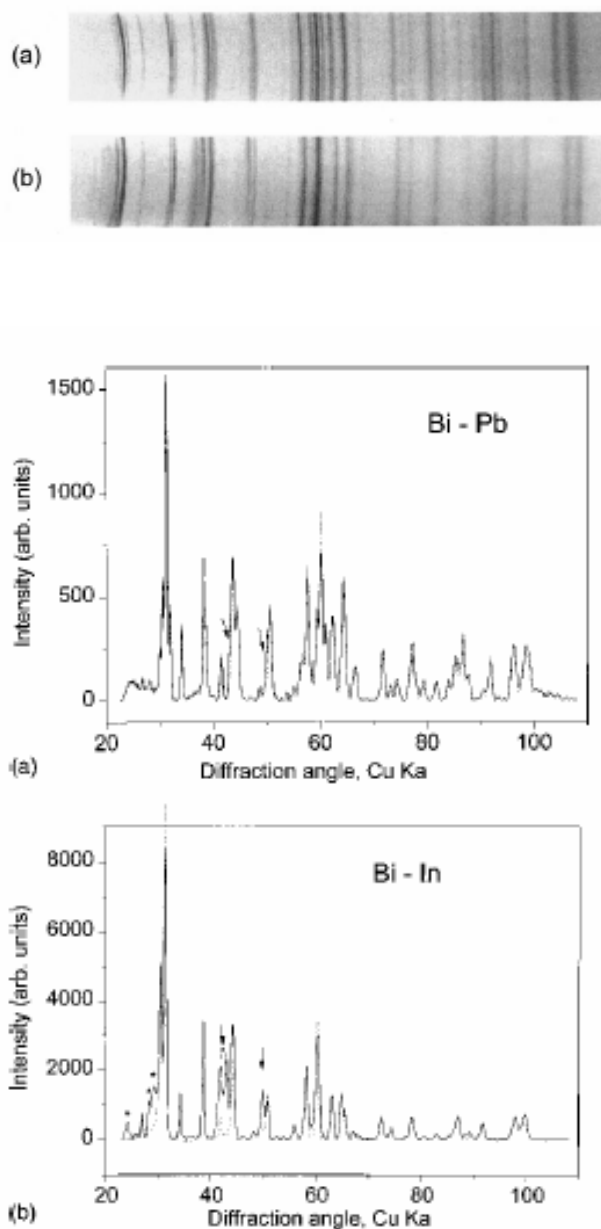
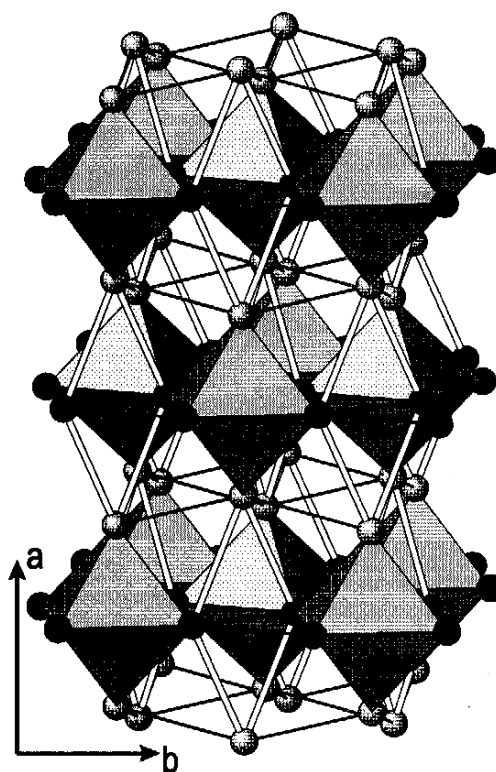


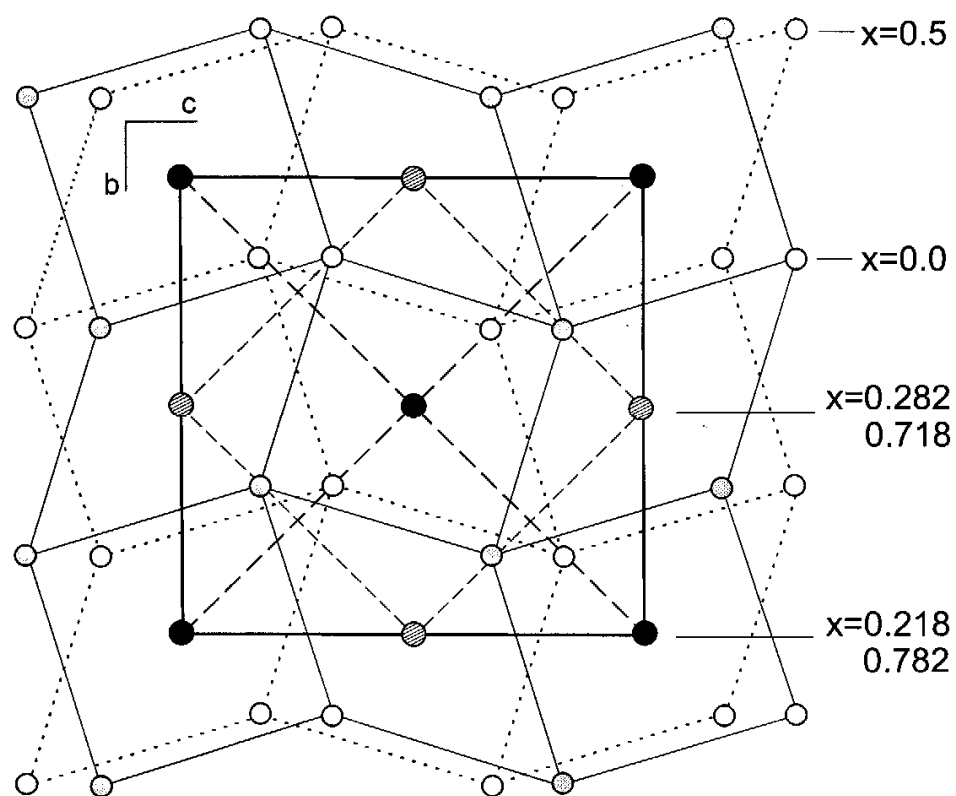
Рис. 4.14. Рентгенограммы фазы высокого давления  
в сплавах Bi-Pb (a) и Bi-In (b): структура *oC16-Cmca*.  
Внизу приведены экспериментальные интегрированные  
спектры и моделированные по Ритвельду [170].

Получено хорошее соответствие спектров - моделированного методом Ритвельда и экспериментального, как показано на Рис. 4.14. Структура показана на Рис. 4.15.



(a)

Рис. 4.15 (a) . Структура *oC16-Stsa* для промежуточной фазы в сплавах на основе *Vi* при воздействии давления.



(b)

Рис.15 (b). Расположение атомов в структуре X-фазы в плоскостях  $bc$  в форме квадратно-треугольных сеток типа  $3^2434$ .

В сплаве SnBi X - фаза была исследована *in situ* с использованием детектора *image plate* на синхротроне (Рис. 5.16).

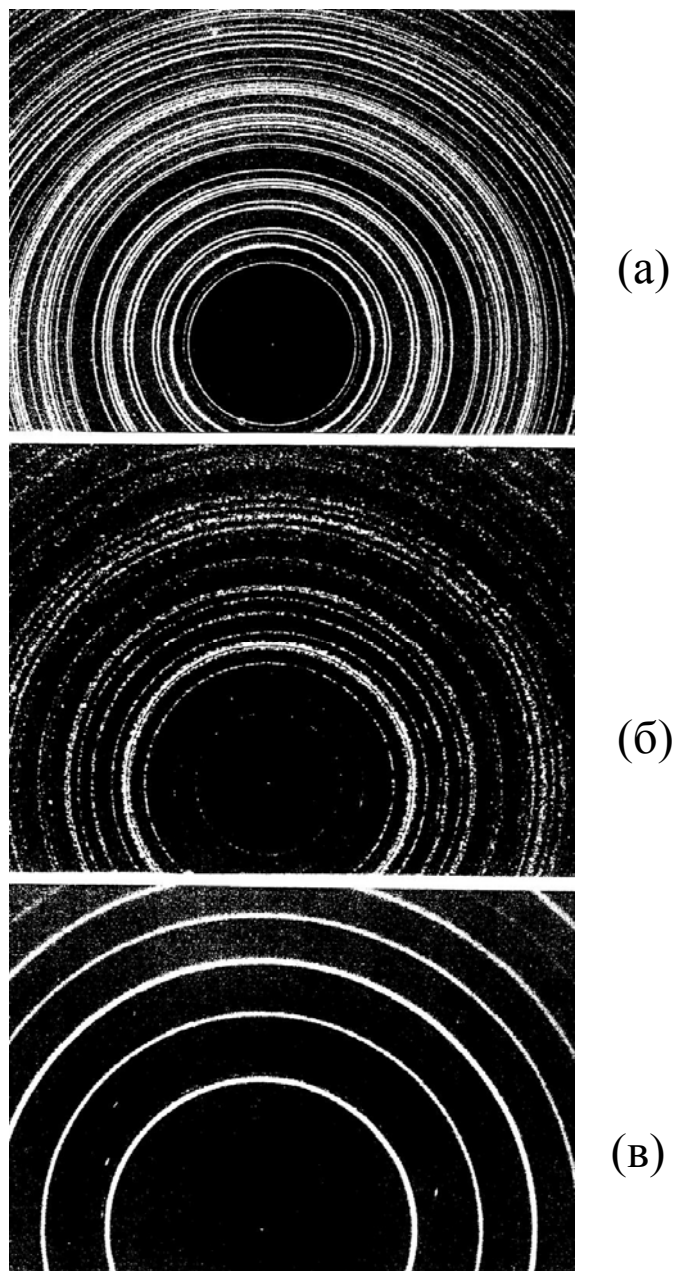


Рис. 5.16. Рентгенограммы *image plate* сплава SnBi:

- (a) 0 ГПа, двухфазная смесь Sn+Bi;
- (б) 5.6 ГПа, фаза oC16-Cmca;
- (в) 16.3 ГПа, фаза оцк.

Полученные данные о параметрах структуры приведены в Таблице 4.5. Ранее Федотовым и Понятовским [47] был показан изоморфизм X - фазы в сплавах висмута и модификации висмута  $\text{Bi IV}$ . Дифракционные данные для  $\text{Bi IV}$ , полученные группой японских исследователей, были интерпретированы на основе моноклинной ячейки [48]. Однако эти данные хорошо соответствуют структуре  $oC16\text{-Cmca}$ , как было рассчитано в работе [170] и показано в Таблице 4.5.

Эта структура не имеет аналогов при нормальном давлении, но была обнаружена при высоком давлении для некоторых элементов (Si, Ge, Rb, Cs), данные для которых также приведены в Таблице 4.4. Анализируя эти данные, следует отметить, что для всех фаз имеются характерные отношения параметров решетки  $b \approx c \approx a / \sqrt{3}$ . Атомы в структуре всех фаз занимают позиции с близкими значениями, для позиции 8f получено  $y \sim 1/6$  и  $z \sim 1/3$ .

При таких значениях атомы образуют в плоскостях  $bc$  квадратно-треугольные сетки типа  $3^2434$  по классификации Пирсона. Такие сетки соответствуют плотной упаковке атомов в  $bc$  плоскостях, как показано на Рис. 4.15 (b). Причины устойчивости сложной орторомбической фазы и области ее устойчивости обсуждаются в Главе 5. Таким образом, полученные результаты по сплавам  $\text{Bi}$ , показывают, что воздействие давления приводит к образованию сложных низкосимметричных структур, характерных как для элементов, так и для сплавов, с возможностью атомного упорядочения в двухкомпонентных системах.

Таблица 4.5. Структурные данные для фаз *oC16-Ctca* в сплавах на основе Bi (данная работа) и литературные данные для элементов (Si, Ge, Rb, Cs). Для Bi IV приведен расчет *oC16-Ctca* по данным [48].

| Phase                               | Bi <sub>40</sub> Sn <sub>60</sub><br>at 5.8 GPa | Bi <sub>80</sub> Pb <sub>20</sub><br>quenched<br>from 1.7 GPa<br>to AP | Bi <sub>70</sub> In <sub>30</sub><br>quenched<br>from 2.0 GPa<br>to AP | Bi-IV<br>3.9 GPa<br>503K | Si-VI<br>38.4 GPa | Ge<br>135 GPa | Rb-VI<br>48.1 GPa | Cs-V<br>12 GPa |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|---------------|-------------------|----------------|
| a (Å)                               | 10.739                                          | 11.209                                                                 | 11.236                                                                 | 11.121                   | 8.024             | 7.885         | 9.372             | 11.205         |
| b (Å)                               | 6.326                                           | 6.672                                                                  | 6.555                                                                  | 6.580                    | 4.796             | 4.655         | 5.5501            | 6.626          |
| c (Å)                               | 6.312                                           | 6.658                                                                  | 6.531                                                                  | 6.580                    | 4.776             | 4.651         | 5.5278            | 6.595          |
| V <sub>atom</sub> (Å <sup>3</sup> ) | 26.80                                           | 31.12                                                                  | 30.07                                                                  | 30.09                    | 11.49             | 10.67         | 17.97             | 30.60          |
| a/c                                 | 1.701                                           | 1.684                                                                  | 1.721                                                                  | 1.690                    | 1.680             | 1.695         | 1.689             | 1.699          |
| b/c                                 | 1.002                                           | 1.002                                                                  | 1.004                                                                  | ~ 1                      | 1.004             | 1.001         | 1.004             | 1.005          |
| d <sub>short</sub> (Å)              | 2.985                                           | 3.242                                                                  | 3.146                                                                  | 3.220                    | 2.340             | 2.315         | 2.764             | 3.235          |
| d <sub>long</sub> (Å)               | 3.434                                           | 3.592                                                                  | 3.600                                                                  | 3.545                    | 2.545             | 3.084         | 3.046             | 3.570          |
| d <sub>other</sub> (Å)              | 3.26-3.33                                       | 3.43-3.49                                                              | 3.37-3.44                                                              | 3.38-3.44                | 2.44-2.51         | 2.38-2.51     | 2.81-2.90         | 3.40-3.47      |
| y (8f)                              | 0.167                                           | 0.172                                                                  | 0.170                                                                  | 0.173                    | 0.173             | 0.164         | 0.170             | 0.173          |
| z (8f)                              | 0.333                                           | 0.328                                                                  | 0.330                                                                  | 0.327                    | 0.328             | 0.313         | 0.318             | 0.327          |
| x (8d)                              | 0.212                                           | 0.214                                                                  | 0.212                                                                  | 0.216                    | 0.218             | 0.218         | 0.211             | 0.216          |

#### 4.8 Выводы по Главе 4.

Исследованиями бинарных сплавов под давлением *in situ* было показано, что получаемые закалкой под давлением новые промежуточные фазы действительно являются фазами высокого давления.

Подтверждена направленность изменений фазовых равновесий в бинарных системах при повышении давления, сформулированная по результатам исследований методом закалки под давлением [126]. Получены новые примеры, показывающие тенденции превращений в бинарных системах под давлением:

- Образование новых промежуточных фаз показано на примере системы Ga-Sn, в которой под давлением синтезирована новая фаза с *простой гексагональной* структурой, аналогичная фазе нормального давления в системе In-Sn. Этот пример подтверждает правило гомологии бинарных систем под давлением.

- Расширение области твердых растворов на базе структуры металлического типа, как для промежуточной фазы, так и для компонента, показано на примере сплавов на основе In и Sn. Так, для *оцт* фазы Sn получено расширение области растворимости индия по сравнению с фазой "белого олова". Для фазы *гцт* ( $c/a < 1$ ) в сплавах In-Pb область стабильности расширяется от ~30 ат.% Pb - граничного значения при нормальном давлении - до ~60 ат.% Pb при давлении 30 ГПа.

- Распад стехиометрических фаз, стабильных при нормальном давлении, показан на примере соединения  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ , которое под давлением превращается в две фазы разного состава с неупорядоченным расположением атомов.

- В бинарных системах при высоком давлении образуется общая последовательность фаз, контролируемых фактором электронной концентрации.



## Глава 5.

### Устойчивость кристаллических структур *sp* металлов и сплавов.

#### 5.1 Кристаллическая энергия и основные энергетические вклады.

Полная энергия кристалла может быть представлена в виде суммы энергетических вкладов

$$E = E_o + E_{эл.стат.} + E_{зон.стр.}.$$

Здесь  $E_o$  - независимая от структуры часть энергии, определяемая объемом атомной сферы;

$E_{эл.стат.}$  - электростатическая энергия Эвальда;

$E_{зон.стр.}$  - энергия зонной структуры, определяемая вкладом в энергию электронов в периодическом поле ионов.

Периодический потенциал с обратным вектором  $q$  вызывает образование энергетической щели и приводит к понижению энергетических уровней электронов с волновым вектором  $k$  при  $k \leq 1/2 q$ , как показано на Рис. 5.1. Подробное рассмотрение энергетических вкладов можно найти, например, в монографиях Харрисона [2], Хейне и Уэйра [171], Петтифора [172] и других авторов [173,174].

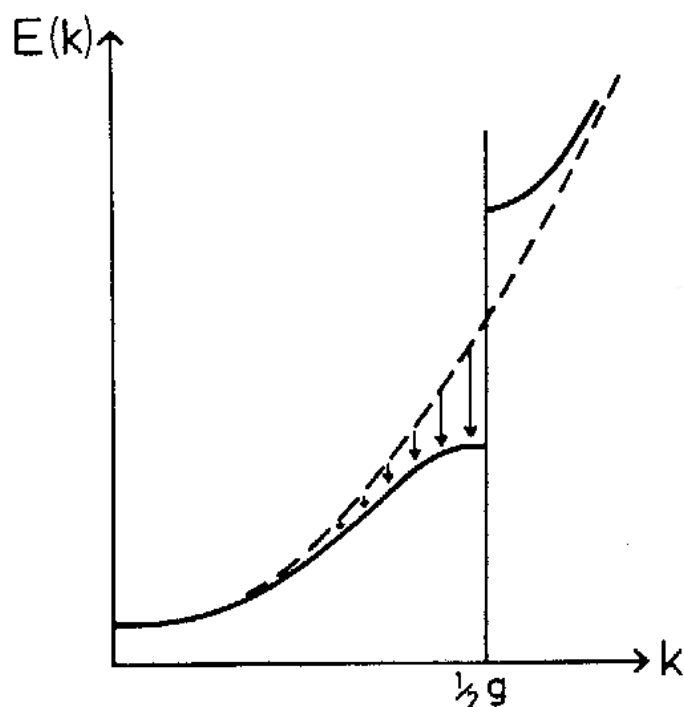


Рис.5.1. Энергия электронов в твердом теле

(одномерный случай):

штриховая линия - для свободных электронов;

сплошная линия - распределение энергии электронов с учетом взаимодействия с плоскостью Бриллюэна с вектором  $q$ .

Для импульсов  $k < 1/2 q$  энергия электронов понижается из-за энергетической щели на грани зоны Бриллюэна, возникающей в результате брэгговского отражения электронов проводимости.

Фазовое превращение наблюдается в веществе при условии равенства энергии Гиббса для двух фаз. Теоретическое рассмотрение устойчивости фаз в веществе проводится на основании расчета зависимости энергии от объема для различных структур и определение стабильной для данного объема структуры по минимальной энергии.

Пример такого расчета показан на Рис. 5.2 для кремния. Фазовый переход при уменьшении объема (повышении давления) происходит по линии касательной к кривым энергии, а точки касания определяют давление перехода [175].

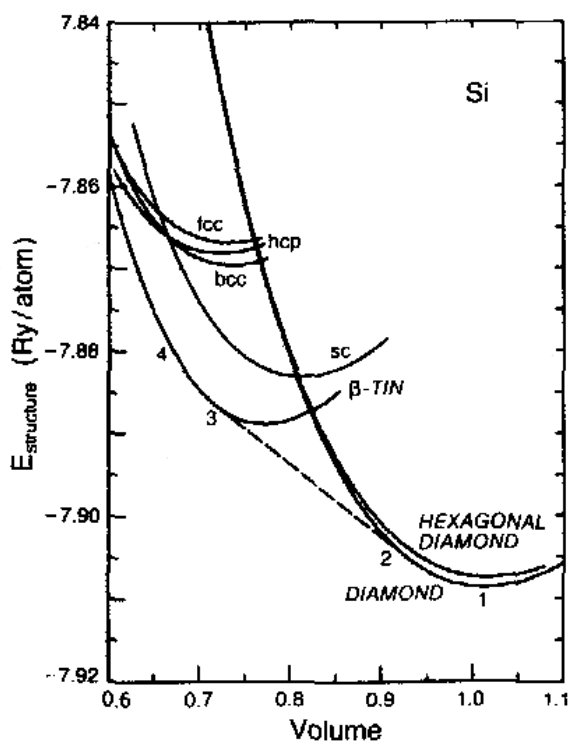


Рис. 5.2. Кривые общей энергии для семи фаз Si как функция объема [175].

Пунктирной линией показана общая касательная для фаз со структурами алмаза и белого олова .

Для проводимого в данной работе анализа устойчивости фаз в *sp* металлах и сплавах, описываемых приближением свободных электронов (ПСЭ), важно отметить некоторые качественные зависимости. Энергия зонной структуры по Харрисону [2] определяется структурным фактором  $S(q)$  и характеристической функцией зонной структуры  $\Phi(q)$ :

$$E_{\text{зон.стр.}} = \sum_q |S(q)|^2 \Phi(q).$$

Вклад  $\Phi(q)$  определяется плотностью электронного газа и параметрами псевдопотенциала и не зависит от структуры. Для устойчивости структуры имеет значение вклад плоскостей Бриллюэна с сильным структурным фактором  $S(q)$ .

## 5.2 Электростатическая энергия взаимодействия атомов в металлической решетке.

Взаимодействие ионов в кристаллической структуре определяется формулой Эвальда:

$$E_{\text{эл.стат.}} = -\alpha \frac{(Ze)^2}{2r_0} \quad (5.1)$$

где  $r_0$  - радиус сферы атомного объема  $\Omega_0$ ,  $Ze$  - заряд иона,  $\alpha$  - постоянная Маделунга, характерная для данной структуры (см. Таблицу 1.1.).

В методе Эвальда - Фукса рассматривается взаимодействие положительных ионов металла в однородном отрицательном фоне, создаваемом электронами:

$$E_{\text{эл.-стат.}} = \frac{1}{2} Z^2 e^2 \left\{ \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_q \left( \frac{e^{-q^2/4\eta}}{q^2} S^*(q) S(q) - \frac{2\eta^{1/2}}{\pi^{1/2}} + \sum_j \left( \frac{G(\eta^{1/2} r_j)}{r_j} - \frac{\pi}{\eta \Omega_0} \right) \right\} \quad (5.2)$$

где  $S(q)$  - структурный фактор,  $r_j$  - расстояние между данным ионом и его  $j$ -м соседом, величина  $\eta^{1/2}$  пропорциональна радиусу гауссовой "шапки" для каждого иона и определяет сходимость обоих рядов (по прямой и обратной решеткам). Для второй суммы рассматриваемая функция  $G$  имеет вид:

$$G(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-x^2} dx.$$

Для сравнения стабильности структур интерес представляет разность их энергии, при этом проблема сводится к суммированию только в пространстве волновых векторов. Такое рассмотрение приводит к важному следствию, которое качественно можно сформулировать как выгодность симметрии для обратной решетки. Для устойчивости структуры важным фактором является симметрия зоны Бриллюэна.

### 5.2.1 Простая гексагональная структура.

Фаза с  $h_g$  структурой существует при нормальном давлении в сплавах Sn с In и Hg и образуется под давлением в Si и Ge и в ряде бинарных сплавов (Al-Ge, Zn-Sb, Cd-Sb, Ga-Sn). В Таблице 5.1 приведены известные фазы с  $h_g$  структурой, на данный момент следует добавить также элемент V группы - фосфор [52,53].

Таблица 5.1.

## Simple Hexagonal Structure

*hP1*, space group *P6/mmm*, structure type HgSn<sub>9</sub>

| Conditions of formation                         | Materials                  | Alloy system / element                                                                   | References                                                                                                                                                                |
|-------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ambient pressure                                | Sn-based binary alloys     | Sn - Hg (10 at % Hg)<br>Sn - In (20 at % In)<br>Sn - Cd (5 at % Cd)                      | Raynor G.V. and Lee J.A.<br><i>Acta Met.</i> <b>2</b> , 616 (1954)                                                                                                        |
| Quenching from the liquid state<br>(metastable) | Sn-based binary alloys     | Sn + Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ga, Mg, Pb, Pd, and Zn<br>Sn - Cd (5-40 at % Cd)<br><br>Sn + Ti | Kane R.H., Giessen B.C., Grant N.J.,<br><i>Acta Met.</i> <b>14</b> , 605 (1966)<br><br>Giessen B.C., Vitek J.M., Grant N.J.,<br><i>Met. Trans.</i> <b>3</b> , 2449 (1972) |
|                                                 | Binary alloys (without Sn) | In - Sb<br>In - Bi<br>Cd - Sb                                                            | Giessen B.C.,<br><i>Adv. X-Ray Anal.</i> <b>12</b> , 23 (1969)                                                                                                            |
| Pressure quenching (metastable)                 | Binary alloys              | Pb - Sn<br>In - Bi<br>Cd - Sb<br>Al - Ge                                                 | Ponyatovskii E.G., Degtyareva V.F.,<br><i>High Press. Res.</i> <b>1</b> , 163 (1989)                                                                                      |
| High pressure                                   | Group IV elements          | Si (16-35 GPa)                                                                           | Olijnyk H., Sikka S.K., Holzapfel W.B. <i>Phys. Lett.</i> <b>103A</b> , 137 (1984)<br>Hu J.Z. and Spain I.L., <i>Solid State Commun.</i> <b>51</b> , 263 (1984)           |
|                                                 |                            | Ge (72-102 GPa)                                                                          | Vohra Y.K., Brister E., Desgreniers S., Ruoff A.L., Chang K.L., Cohen M.L., <i>Phys. Rev. Lett.</i> <b>56</b> , 1944 (1986)                                               |
|                                                 | Binary alloys              | Al - Ge (30/70 at %)                                                                     | Degtyareva V.F., Porsch F., Ponyatovskii E.G., Holzapfel W.B., <i>Phys. Rev. B</i> <b>53</b> , 8337 (1996)                                                                |
|                                                 |                            | Cd - Sb (40/60 at %)<br>Zn - Sb (40/60 at %)                                             | Degtyareva V., Bdikin I., Khasanov S., <i>Phys. Solid State</i> <b>39</b> , 1341 (1997)                                                                                   |

Характерной особенностью данной структуры является осевое отношение  $c/a \sim 0.93$ . Эта структура представляет плотную шаровую укладку в слое с последовательностью слоев ААА... . Для такой шаровой укладки ожидается  $c/a = 1$ .

Объяснение экспериментального значения  $c/a \approx 0.93$  было дано в работе Уэйра [176], в которой предполагается, что минимум электростатической энергии соответствует балансу вкладов от сумм прямой и обратной решетки в формуле (5.2). Это достигается при равенстве осевых отношений обеих решеток

$$c/a = c^*/a^*.$$

Учитывая соотношение между осями прямой и обратной решетки

$$c^*/a^* = \sqrt{3}/2 (a/c), \text{ получаем баланс при } c/a = (\sqrt{3}/2)^{1/2} = 0.931.$$

Интересно, что  $c/a$  для  $ng$  фазы мало изменяется с давлением (например, в Al-Ge), что подтверждает стабильность этой фазы при данном значении  $c/a$  в соответствии с предложенным объяснением.

### 5.2.2 Плотнупакованная гексагональная структура.

Баланс вкладов в электростатическую энергию решеточных сумм в прямом и обратном пространстве имеет значение для осевого отношения  $gnu$  структуры. Для случая идеальных шаров  $c/a = 1.633$ . В реальных  $gnu$  структурах значение  $c/a$  не соответствует идеальному. Рассматривая зону Бриллюэна в обратном пространстве (Рис. 5.3) и предполагая  $q_{101} = q_{002}$ , получаем  $c/a = 1.50$ . Этот случай имеет место для Ва под давлением [56]. При нормальном давлении металлы имеют обычно  $c/a$ , промежуточное между этими значениями, что соответствует балансу энергетических вкладов, рассмотренных выше.

Другой специальный случай симметрии для  $gnu$  имеет место при  $q_{100} = q_{002}$ , при котором  $c/a = \sqrt{3} = 1.73$ . Этим были объяснены особенности зависимости  $c/a$  от давления для Zn и Cd в работе Takemura [16], где наблюдалось уменьшение  $c/a$  под давлением с образованием перегиба при  $c/a \sim 1.73$ . Однако, позднее в опытах с лучшей гидростатикой этот эффект не наблюдался. Тем не менее, высокие значения  $c/a$ , равные 1.70 и 1.68 наблюдались для  $gnu$  структур в кремнии и в сплаве  $Al_{30}Ge_{70}$  [31,163]. В этом случае важно касание сферы Ферми плоскостей Бриллюэна (102), как показано на Рис. 5.3 (б). Рассмотрение конфигурации зон Бриллюэна для фаз  $ng$ ,  $gnu$ , белого олова и некоторых других фаз проведено автором в работе [177].

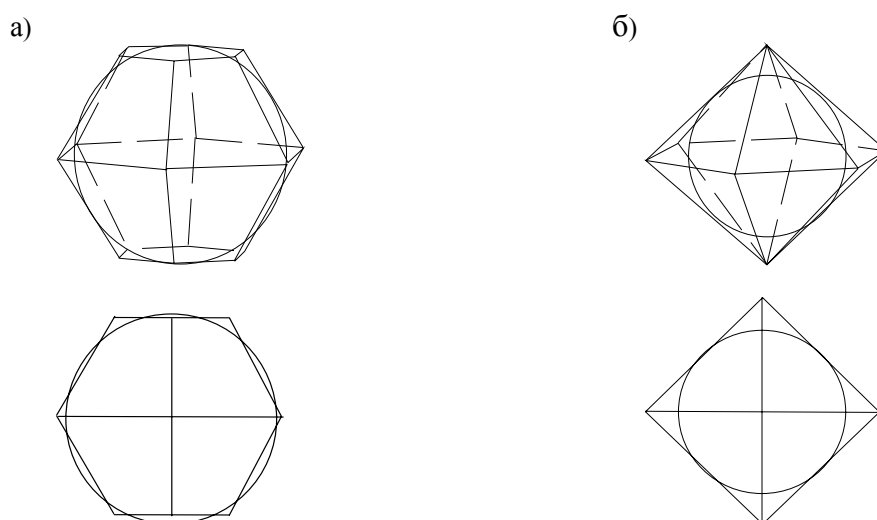


Рис. 5.3. Зоны Бриллюэна

для *плотнупакованной гексагональной* структуры,

показан общий вид (вверху) и сечение  $\perp$  базовой плоскости (внизу):

(а)  $gnu$ -Ba (под давлением), при условии  $q_{101}=q_{002}$ , получаем  $c/a=1.50$ , сфера Ферми дана для  $n=2$ ;

(б)  $gnu$ - $Al_{30}Ge_{70}$ , даны плоскости Бриллюэна (102),  $c/a \approx \sqrt{3}$ , сфера Ферми дана для  $n = 3.7$ .



### 5.3 Концепция зон Бриллюэна и стабильность фаз Юм-Розери.

Устойчивость кристаллической структуры вещества определяется рядом факторов: размер атомов, электроотрицательность, конфигурация внешних (валентных) электронов и т.д. Для рассмотрения стабильности фаз и сплавов особое значение имеет электронный фактор, который характеризуется числом валентных электронов на атом или электронной концентрацией,  $n$ . Классическим примером электронных фаз (или фаз Юм-Розери) являются фазы в сплавах благородных металлов (Cu, Ag, Au) с соседними *sp* элементами [178]. Структура фаз в бинарных сплавах Cu-Zn и других подобных сплавах определяется электронной концентрацией и изменяется в последовательности

$$\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \varepsilon \text{ при изменении } n: 1.35 \rightarrow 1.5 \rightarrow 1.62 \rightarrow 1.75.$$

Объяснение устойчивости фаз Юм-Розери и их последовательности в сплавах было дано Моттом и Джонсом на основании представлений о взаимодействии сферы Ферми и зон Бриллюэна [179,180]. Энергия электронов с волновым вектором  $q$ , близким к плоскости обратной решетки понижается из-за вклада энергии зонной структуры, как это показано на Рис. 5.1 для одномерного случая. Величина этого вклада зависит от структурного фактора  $S(q)$ , поэтому Джонс предложил рассматривать зоны Бриллюэна, ограниченные плоскостями с высоким структурным фактором.

Такие зоны, построенные в расширенном обратном пространстве, получили название зон Бриллюэна-Джонса. Примером такой зоны является зона Бриллюэна-Джонса для  $\gamma$  латуни (Рис. 5.4), образованная гранями типа (330) и (411). Объем этой зоны вмещает  $\sim 1.6$  электронов/атом, что

соответствует электронной концентрации, при которой эта фаза образуется в сплавах.

Основные положения Мотта и Джонса об устойчивости структур для фаз Юм-Розери были подтверждены недавно теоретическим анализом [181].

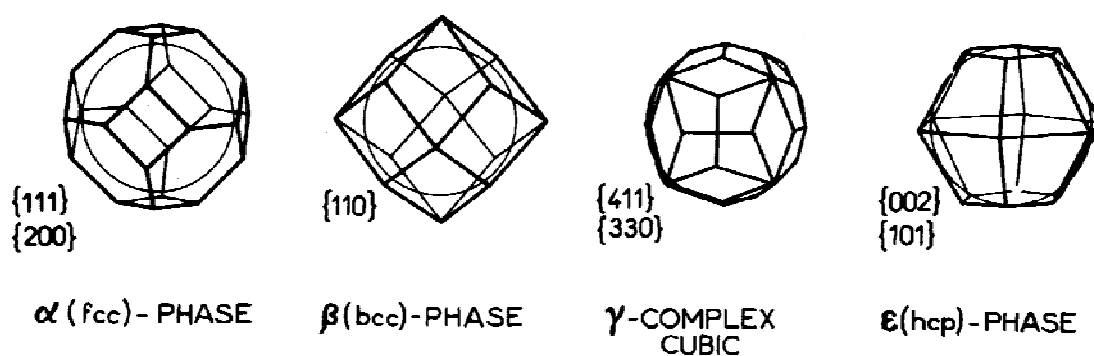


Рис.5.4. Зоны Бриллюэна для фаз Юм-Розери:

*гцк* - *оцк* -  $\gamma$ -латунь - *гну* для электронной концентрации

1.35 - 1.5 - 1.62 - 1.75. Указаны индексы граней зон.

## 5.4 Фазы высокого давления *sp* металлов - новые электронные фазы.

### 5.4.1 Последовательность фаз в сплавах в зависимости от электронной концентрации.

Семейство интерметаллических фаз, полученных в сплавах *sp* элементов, продолжает ряд фаз Юм-Розери в области электронной концентрации 2 - 5 электронов на атом (с понижением плотности упаковки и координационного числа):

$гцк, гпу (12) \rightarrow оцт (гцт), \omega (12-8) \rightarrow оцк (8) \rightarrow \gamma (2+6) \rightarrow \beta\text{-Sn} (4+2) \rightarrow \pi (6)$ .

Устойчивость структур и их последовательность также связана с фактором электронной концентрации,  $n$ . Критерий Джонса применим здесь так же, как и для фаз Юм-Розери: структура стабильна, если плоскости зоны Бриллюэна-Джонса находятся в контакте с Ферми-сферой. Повышение значения радиуса  $k_F$  при возрастании  $n$ , соответствует переходу от плотноупакованных структур, для которых сфера Ферми помещается в первой зоне, к менее компактным структурам, для которых 1-я зона остается внутри сферы. Для этих структур становится важным значение больших зон, их конфигурация и контакт со сферой Ферми, как показано на Рис. 5.5.

Следует отметить в ряду фаз высокого давления *sp* металлов образование высокосимметричных структур, как, например, *простая гексагональная* и *простая кубическая*.

Это указывает на большой вклад электростатической энергии. Значение этого вклада проявляется в образовании симметричных полиэдров для зон Бриллюэна-Джонса, как например, в случае  $\beta$ -Sn.

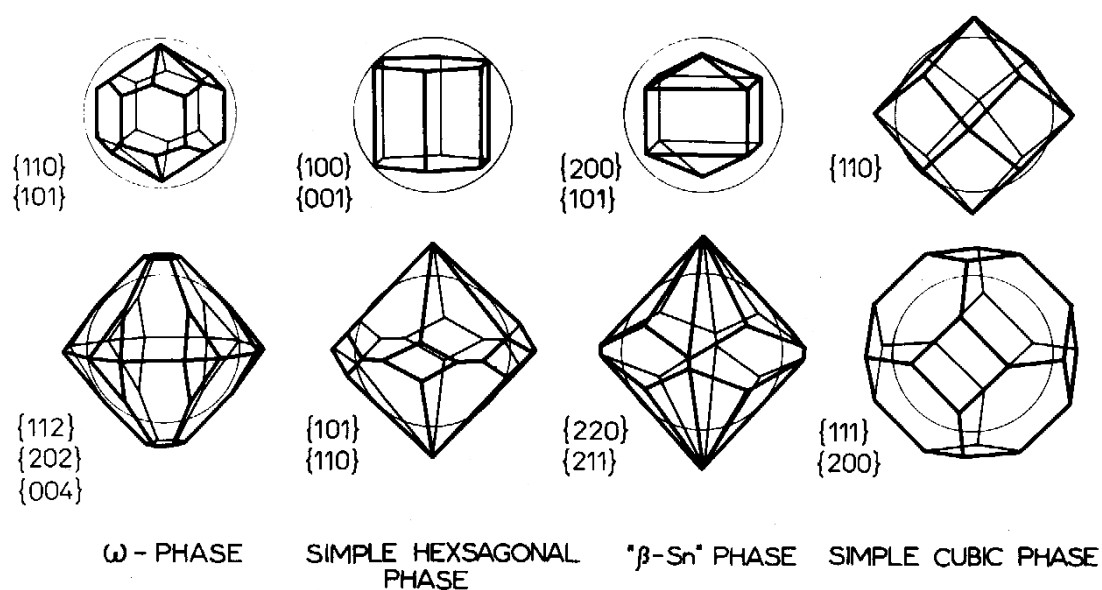


Рис.5.5. Зоны Бриллюэна для фаз в сплавах *sp* металлов:

$\omega$ -фаза - *пр. гекс.* -  $\beta$ -Sn - *пр. куб.*;

верхний ряд - первые зоны Бриллюэна,

нижний ряд - зоны Бриллюэна-Джонса, вмещающие сферу Ферми. Указаны индексы граней зон.

Построение проведено с помощью программы ZONE.

На практике, устойчивость кристаллической структуры определяется балансом между двумя энергетическими вкладами. Этот баланс существенно смещается под давлением в связи с изменением объема. Зависимость этих вкладов от объема различна:

$$E_{эл.стат.} \sim V^{-1/3};$$

$$E_{зон.стр.} \sim V^{-2/3}.$$

Очевидно, что при повышении объема баланс энергетических вкладов смещается с усилением вклада  $E_{зон.стр.}$ .

Такое представление объясняет образование искаженных структур, родственных  $пг$  и  $пк$ , которые близки по объему и координационным числам. Энергии этих структур, по-видимому, близки, однако имеется небольшое преимущество в пользу искажения благодаря зонному вкладу. Здесь возможно только лишь качественное рассмотрение, так как современные методы расчета структур не обеспечивают достаточной точности.

#### 5.4.2 Устойчивость фазы *oC16-Стса*.

Подобно фазе  $\gamma$  - латуни между высокосимметричными структурами *оцк* и *гну* в ряду фаз Юм-Розери, для кремния под давлением возникает сложная фаза *oC16* между *простой гекс.* и *гну*. Образование фазы  $\gamma$  - латуни с 52 атомами в ячейке связывается с энергетической "выгодой" такой структуры, для которой зона Бриллюэна образует многогранный полиэдр, описывающий сферу Ферми. Для структуры *oC16* были построены зоны Бриллюэна, показанные на Рис. 5.6.

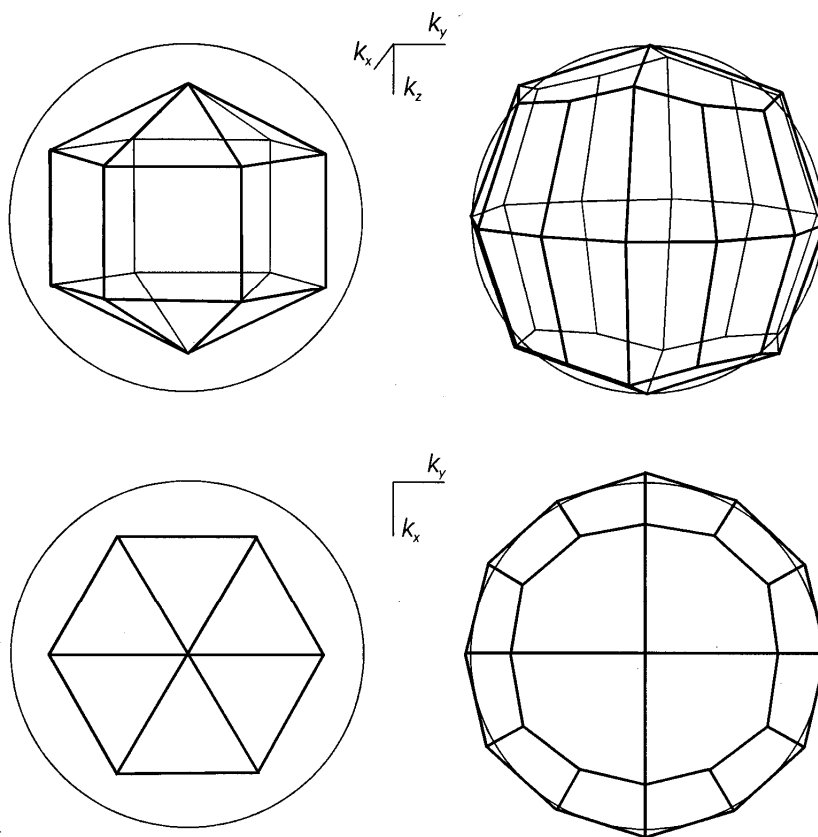


Рис.5.6. Зоны Бриллюэна для фазы *oC16-Ctca*.

Слева - первая зона, образованная плоскостями  $(112)$ ,  $(202)$ ,  $(220)$ , и  $(400)$ ), соответствующими первым рефлексам с сильным структурным фактором.

Справа - зона Бриллюэна, прилегающая к сфере Ферми, образованная плоскостями  $(113)$ ,  $(131)$ ,  $(421)$  и  $(511)$ .

Сфера Ферми дана для  $n = 4.4$ .

Концепция взаимодействия зон Бриллюэна и сферы Ферми может быть применена для объяснения устойчивости фазы *oC16* для элементов IV группы Si и Ge, а также для полученной в данной работе X - фазы в сплавах висмута.

Зона Бриллюэна, построенная для первых ярких максимумов образует высокосимметричный полиэдр с почти правильными гексагональными сечениями  $\perp c^*$  и вдоль  $c^*$ . Как рассмотрено выше, образование зоны Бриллюэна в форме симметричного полиэдра важно для минимизации электростатической энергии. По-видимому, с этим связано специальное отношение параметров ячейки  $b \approx c \approx a/\sqrt{3}$  для всех экспериментально наблюдаемых *oC16* фаз (см. Таблицу 4.2).

С другой стороны, важна конфигурация зоны Бриллюэна, прилегающей к сфере Ферми. Такая зона, построенная для граней (113), (191), (421) и (511) имеет объем, вмещающий 4.3 электронных состояния. Это объясняет образование такой фазы для Si и Ge ( $n = 4$ ) и в сплавах Bi-In ( $n = 4.4$ ), Bi-Sn ( $n = 4.5$ ) и Bi-Pb ( $n = 4.8$ ). Можно предположить, что область стабильности этой фазы простирается до  $n = 5$ , так как структура *oC16* может быть предложена для висмута в модификации Bi IV.

Открытие в элементах при высоком давлении фазы *oC16-Ctca*, не имеющей аналогов по структуре при нормальном давлении, вызвало интерес к устойчивости этой структуры с позиций кристаллохимического и энергетического анализа. Рассмотрение атомных упаковок в виде квадратно-треугольных (компактных) сеток, как показано на Рис. 4.15, позволяет поставить эту структуру в ряд семейства бинарных фаз с

различным чередованием квадратно-треугольных сеток, классификация которых рассмотрена Пирсоном [182].

Теоретический анализ устойчивости структуры *oC16-Ctca* для элементов проведен несколькими группами исследователей [183-186].

Необычным кажется появление фазы *oC16* в щелочных металлах Cs и Rb. Проведенный анализ соответствия зон Бриллюэна и сферы Ферми позволяет предположить, что для Cs и Rb в условиях сжатия до  $\sim 0.3$ , возможна гибридизация внешних *sd* электронов и электронов внутренних оболочек. Возможность такой гибридизации рассмотрена, например, в работе [187].

Такое предположение было высказано автором в работе [170], принимая во внимание другие случаи аналогии структур высокого давления для элементов I - II групп и элементов IV - V В групп:

*простой куб*:       $\text{Ca} \rightarrow \rightarrow \text{As}$ ;

*"белое олово"*:       $\text{Sr} \rightarrow \rightarrow \text{Sn}$ .

Таким образом, исследование структур в бинарных сплавах *sp* металлов помогает в понимании "нетипичных" для металлов структур в элементах, для которых возможны электронные переходы под давлением.



### 5.5 Деформация Бейна $гцк \rightarrow оцк$ в бинарных сплавах на основе In и Sn под воздействием валентных электронов.

Две основные металлические структуры  $гцк$  и  $оцк$  можно рассматривать на основе общей тетрагональной структуры  $оцт$  с осевым отношением  $c/a$ , равным  $\sqrt{2}$  и 1, соответственно. Применяется также общая ячейка  $гцт$  с  $c/a$ , равным 1 и  $1/\sqrt{2}$  для  $гцк$  и  $оцк$ , соответственно. Превращение  $гцк \rightarrow оцк$  можно осуществить растягиванием или сжатием решетки по оси  $c$ , как это было рассмотрено Бейном в 1924 г. [188], и получило впоследствии название деформации Бейна.

Интерес к превращению  $гцк \rightarrow оцк$  возник в связи с металлургической проблемой - превращениями в железе и в системе железо-углерод при термической обработке. Для железа переход  $оцк \rightarrow гцк$  происходит при  $906^\circ\text{C}$ . При легировании углеродом в зависимости от содержания C и скорости закалки, образуется сталь с различной структурой и свойствами. Так, при содержании  $C < 0.8$  вес.% возможно образование мартенсита с  $оцт$  структурой, для которой  $c/a$  зависит от содержания углерода.

В системе Fe-C переход  $гцк \rightarrow оцк$  происходит при температурном воздействии. Подобные переходы вызывает воздействие давления, например,  $гцк \rightarrow оцк$  для элементов Ca и Sr, или  $оцк \rightarrow гцк$  для щелочных металлов от Li до Cs, как было рассмотрено в Главе 1.

Превращение Бейна наблюдается в металлических пленках при осаждении на подложку вследствие напряжений из-за размерного несоответствия решеток осажденного металла и подложки.

Во всех рассмотренных выше случаях превращение Бейна происходит под влиянием внешних факторов - температуры, давления или напряжения. Особый случай структурного перехода  $гцк \rightarrow оцк$  под воздействием внутреннего фактора - числа валентных электронов имеет место в сплавах  $sp$  металлов III - V групп (на основе In, Sn, Pb, Bi).

### 5.5.1 Переход $гцк \rightarrow гцт$ в сплавах In.

Выше в Главе 4 рассматривалась относительная устойчивость кубической и тетрагональной фаз для In и его сплавов с двухвалентным металлом Cd и с 4-х валентными металлами Sn и Pb. Экспериментально показано, что давление вызывает превращение в сплаве In-6 ат.% Cd фазы  $гцк$  в  $гцт$   $c/a > 1$ , а в сплавах In с 40 и 60 ат.% Pb  $гцк$  переходит в  $гцт$   $c/a < 1$ .

Зависимость  $c/a$  от состава для фаз в сплавах In при нормальном и высоком давлении представлена на Рис. 5.7. Было высказано предположение о влиянии на степень тетрагональности энергетического вклада, обусловленного взаимодействием сферы Ферми и зоны Бриллюэна. Свечкарёв предположил, что деформация структуры вызывается подтягиванием Ферми сферой плоскостей типа (200) до касания сферы уголков зоны Бриллюэна типа W или W' [189]. Расчет  $c/a$  для условия такого касания показан на Рис. 5.7.

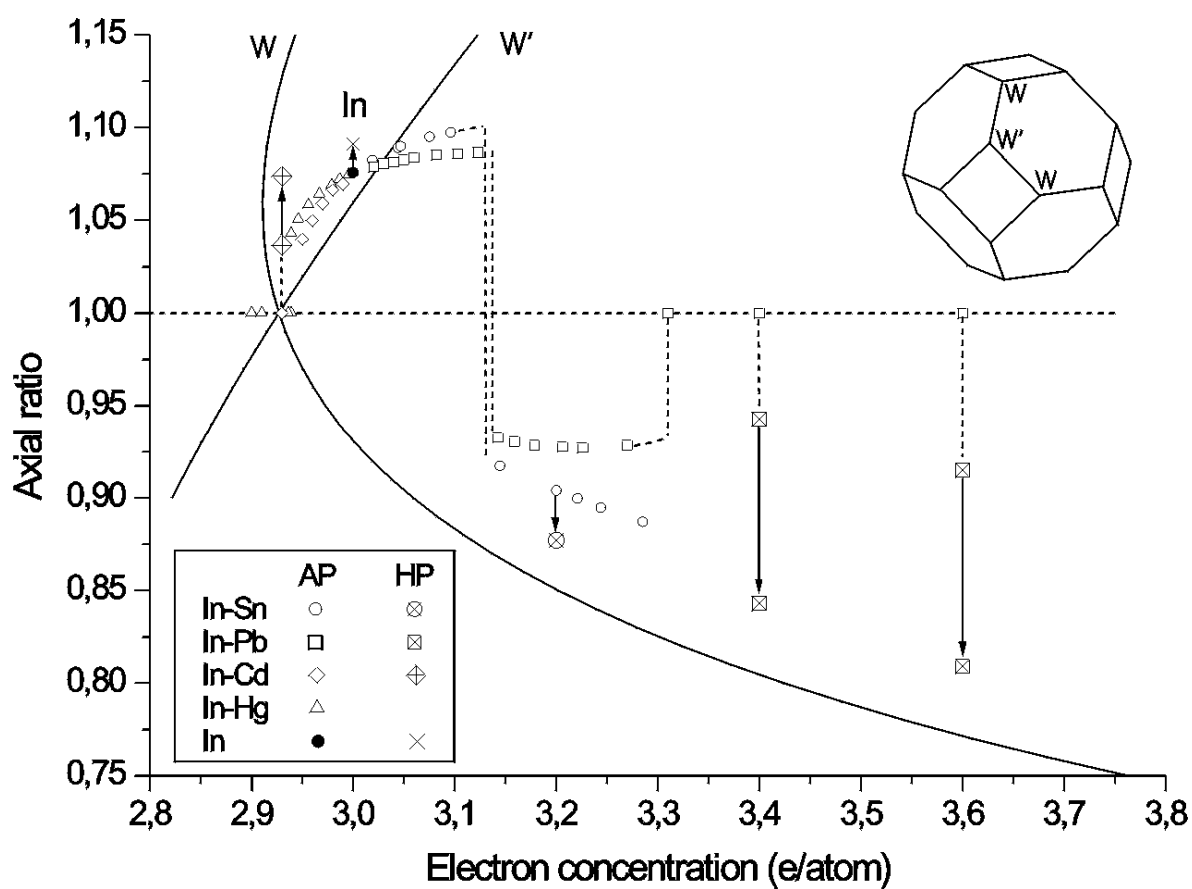


Рис.5.7. Зависимость  $c/a$  от  $n$  для  $гцт$  фаз в сплавах In.

Открытые символы - данные при нормальном давлении;  
символы с крестиком - данные при высоком давлении.

Сплошные линии - расчет значений  $c/a$  от  $n$  из условия касания сферы Ферми и уголков зоны Бриллюэна W или W' (ЗБ показана на вставке).

В соответствии с этой моделью, *гцк* структура образуется при касании уголков зоны обоих типов  $W$  и  $W'$ , на графике - это место пересечения двух кривых при  $n = 2.94$ . Это соответствует экспериментальному факту образования *гцк* фазы в сплавах  $In$  с двухвалентными металлами  $Cd$  и  $Hg$  при их содержании  $\sim 6$  ат. %.

Воздействие давления, по-видимому, вызывает усиление электронного вклада и искажение структуры так, что выгодным становится "подтягивание" плоскостей типа  $(200)$ , при котором наступает касание зоны в точке  $W$  и сферы. Значение  $c/a$  в этом случае приближается к верхней ветви на Рис. 5.7.

Данные по сплавам  $In-Pb$  под давлением расширяют область *гцт* фазы с  $c/a < 1$ . Давление вызывает усиление искажения в сплавах  $In-Pb$  и  $In-Sn$ ; экспериментальные точки приближаются к нижней ветви расчетной кривой  $c/a$  от  $n$  по Свечкарёву.

### 5.5.2 Фазы *оцт* в сплавах олова.

Элемент IV группы  $Sn$  ( $n = 4$ ) переходит в *оцк* при давлении выше 40 ГПа, однако перед переходом в *оцк*, при давлении  $\sim 10$  ГПа олово принимает *оцт* структуру. Теоретические расчеты дают очень близкие значения энергии для *оцк* и *оцт* фаз олова [190].

Значение  $c/a$  для фазы *оцт* изменяется от 0.92 до 0.96 как для  $Sn$ , так и для  $InBi$ . При легировании  $Sn$  металлами более низкой валентности  $Hg$  или  $In$ , под давлением образуются твердые растворы на основе *оцт* -  $Sn$ . Экспериментально получены зависимости верхнего предела  $c/a$  для *оцт* фазы от электронной концентрации (Рис. 5.8.1), которые можно объяснить в рамках модели приближения свободных электронов - условием соответствия сферы Ферми и параметров зоны Бриллюэна (Рис. 5.8.2).

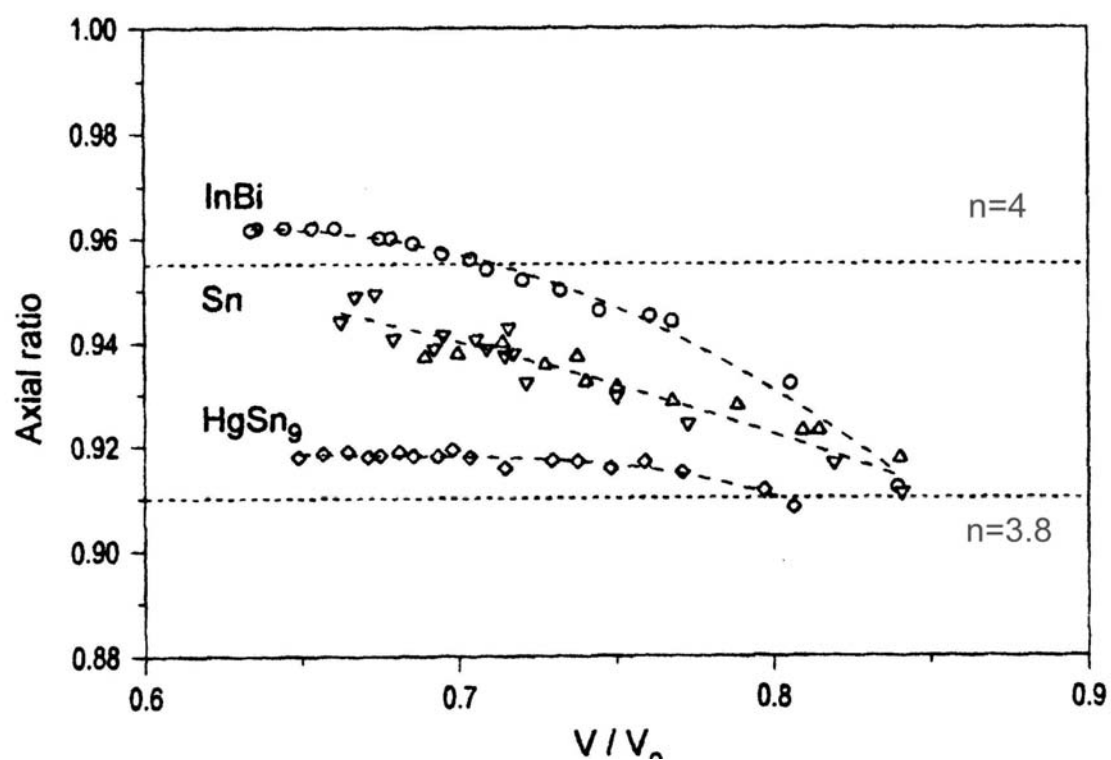


Рис. 5.8.1. Изменение осевого отношения  $c/a$   
 для тетрагональной фазы *oym*  
 в Sn и InBi ( $n = 4$ ),  $c/a \rightarrow 0.96$ ,  
 в сплаве HgSn<sub>9</sub> ( $n = 3.8$ ),  $c/a \rightarrow 0.92$ .

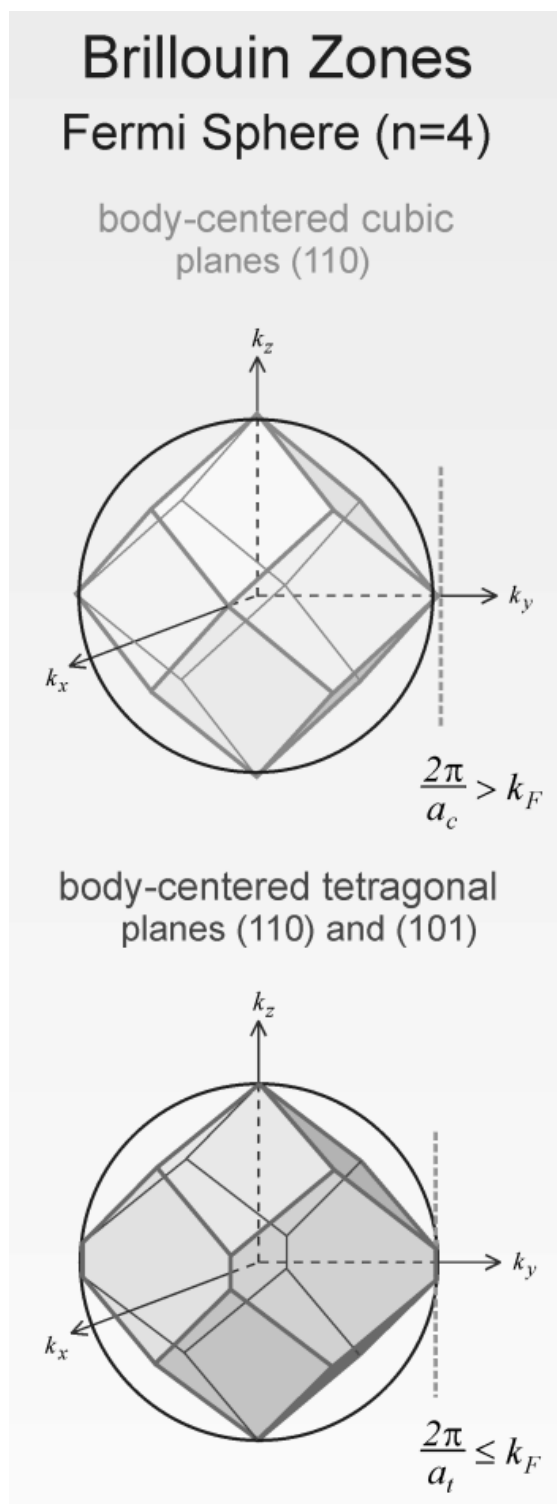


Рис. 5.8.2. Зоны Бриллюэна для кубической фазы *оцк* и для тетрагональной фазы *оцт* с  $c/a = 0.95$ . Сфера Ферми дана для  $n = 4$ .

Для *оцк* структуры зона Бриллюэна полностью помещается в сфере Ферми при  $n = 4.2$ . Если  $n \leq 4$ , то условие вмещения зоны Бриллюэна в сферу Ферми и условие касания сферы гранями (200) определяют степень тетрагонального искажения. Для структуры *оцк* - *cI2* с атомным объемом  $V = a^3/2$ , и параметрами решетки в  $k$ -пространстве  $\frac{2\pi}{a}$ , при  $n = 4$  отношение

$$\frac{k_F}{2\pi/a} = \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} < 1,$$

откуда следует, что  $k_F < \frac{2\pi}{a}$  и что плоскости (110) будут пересекать СФ.

Энергетически выгодно тетрагональное искажение при условии

$$\frac{2\pi}{a_t} \leq k_F, \text{ из которого следует } \frac{c}{a} \leq \frac{3}{4\pi} \cdot n.$$

Такая оценка дает  $c/a \leq 0.96$  для  $n = 4$  (Sn, InBi) и

$$c/a \leq 0.92 \text{ для } n = 3.8,$$

что было экспериментально получено в бинарных сплавах Sn с 10 ат.% Hg и Sn с 20 ат.% In. Рассчитанная линейная зависимость  $c/a$  от  $n$  и экспериментальные данные для *оцт* фаз в сплавах Sn показаны на Рис. 5.9.

### 5.5.3 Обобщенная зависимость $c/a$ от $n$

**для тетрагональных фаз в сплавах *sp* металлов.**

В сплавах на основе элементов III и IV группы (In и Sn) наблюдается переход *цк-оцк* при изменении электронной концентрации. Обобщенный график  $c/a$  от  $n$  представлен на Рис. 5.9.

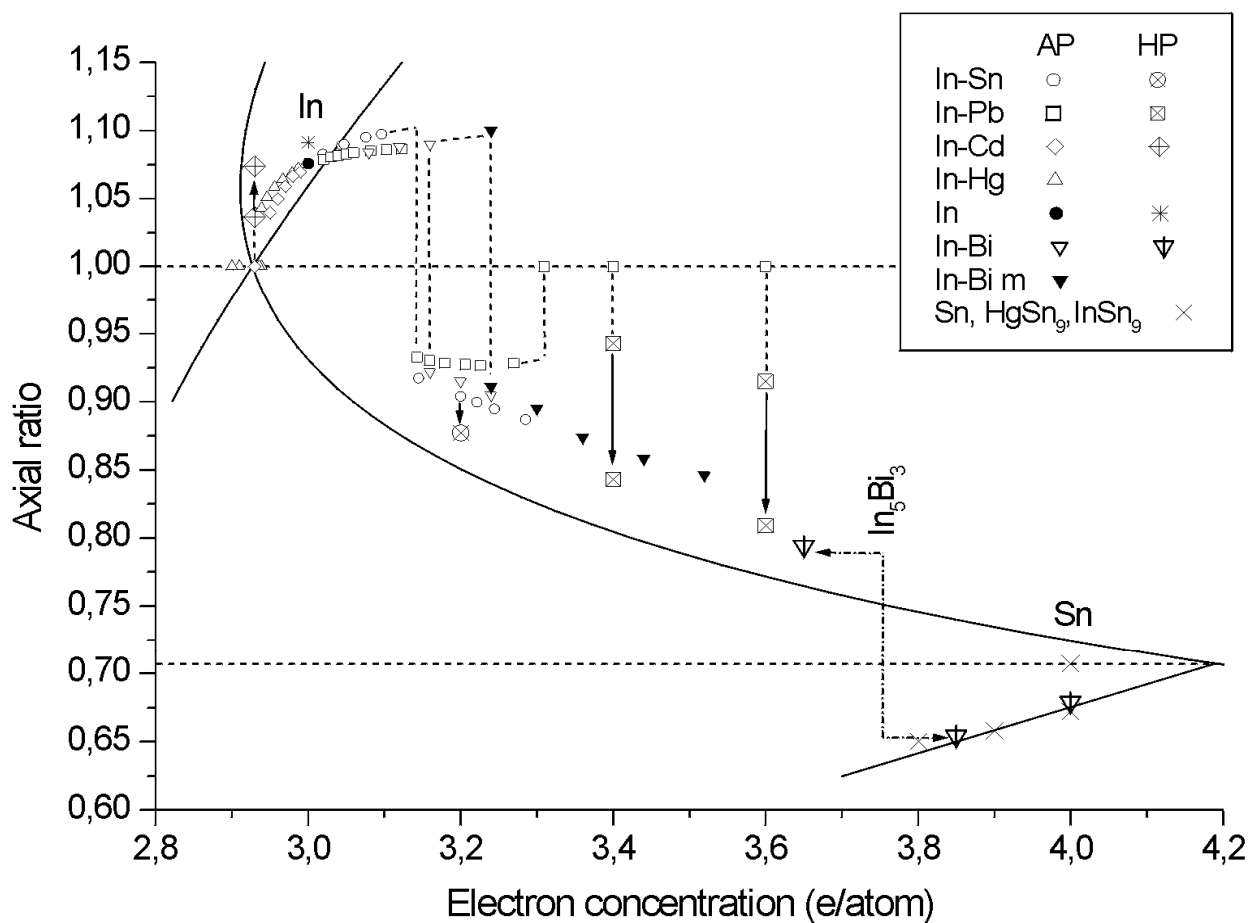


Рис.5.9. Обобщенный график  $c/a$  от  $n$ , представляющий деформацию Бейка  $гцк \rightarrow оцк$ .  
Вертикальная штрих-пунктирная линия отмечает положение  $In_5Bi_3$ ;  
стрелки показывают составы двух тетрагональных фаз, полученных при распаде  $In_5Bi_3$  под давлением.



Средняя часть графика имеет зависимость близкую к линейной. Такое поведение соответствует изменению электростатической энергии от  $c/a$  для тетрагональной структуры.  $E_{эл.стат.}$  имеет два минимума при  $c/a$  для кубических структур  $гцк$  и  $оцк$  с невысоким, пологим максимумом между ними (Рис. 5.10).

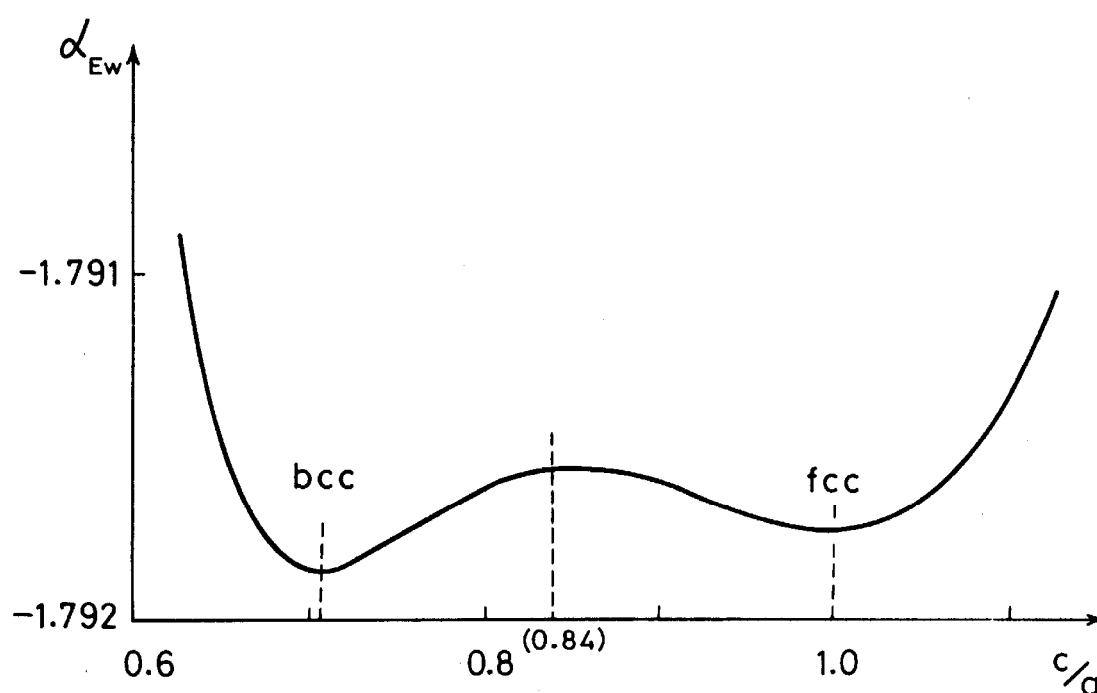


Рис.5.10. Энергия Эвальда  
для структуры  $гцт$  ( $= оцт$ ) как функция  $c/a$ .  
 $\alpha$  - константа Маделунга.  
Минимумы энергии соответствуют  
кубическим структурам  $гцк$  и  $оцк$ .

Резкое отклонение от линейности  $c/a$  от  $n$  происходит при приближении к кубическим структурам  $гцк$  и  $оцк$  на краях графика. при этом наблюдаются скачки  $c/a$  с изменением знака деформации. Такое поведение объясняется вкладом энергии зонной структуры.

Скачки  $c/a$  соответствуют значениям  $n$ , при которых происходит смена механизма взаимодействия зон Бриллюэна и сферы Ферми. Для  $гцт$  фаз, близких  $гцк$ , изменение условий касания различным типом уголков  $W$  или  $W'$  зоны Бриллюэна и сферы Ферми (Рис. 5.11). Для структур, близких к  $оцк$ , более выгодным становится "подтягивание" к сфере Ферми плоскостей типа (200).

Подтверждением справедливости такой модели является результат по распаду под давлением соединения  $In_5Bi_3$  на две  $оцт$  фазы с  $c/a > 1$  и  $c/a < 1$ . Для полученных фаз значение  $c/a$  попадает на обобщенном графике в область  $гцт$   $c/a < 1$  ( $= оцт$   $c/a > 1$ ) и  $оцт$   $c/a < 1$ . Образование двух фаз в сплаве  $In_5Bi_3$  указывает на скачкообразное изменение  $c/a$  вблизи  $n = 3.75$ .

Таким образом, превращение  $гцк \rightarrow оцк$ , деформация Бейна, происходит в сплавах  $sp$  металлов при изменении электронной концентрации. Значение  $c/a$  для фаз при таком превращении определяется балансом вкладов электростатической энергии и энергии зонной структуры.

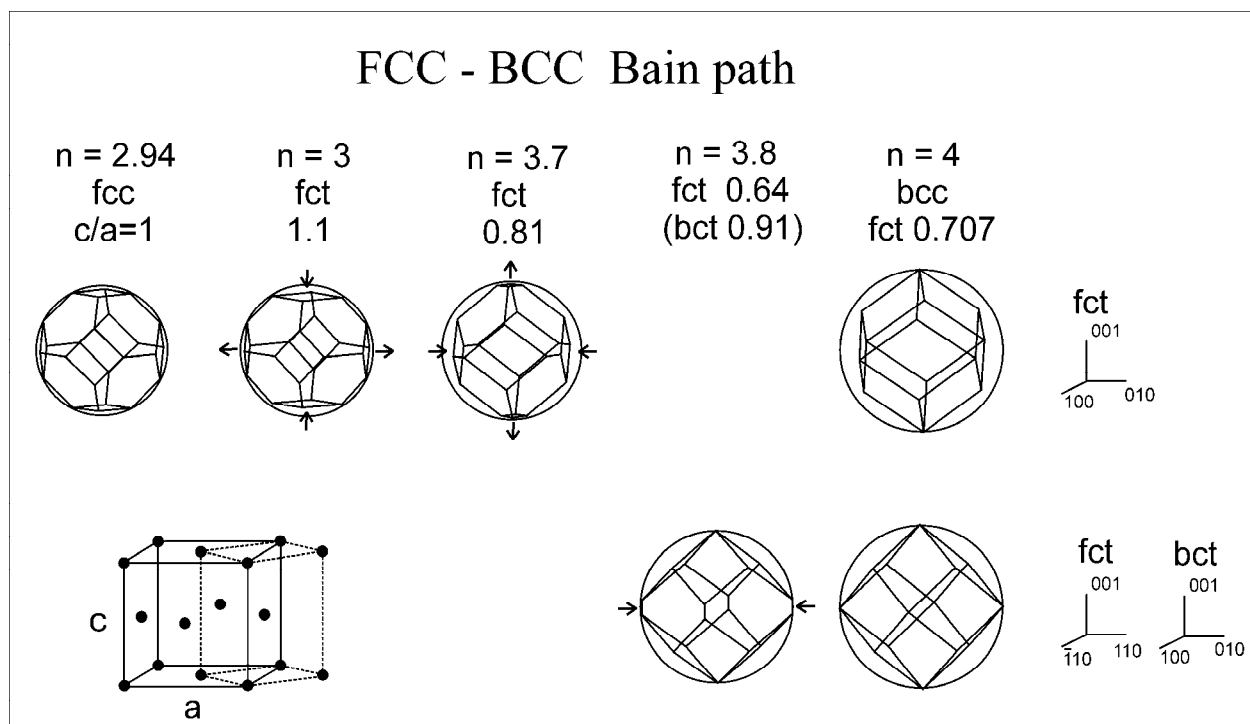


Рис. 5.11. Деформация Бейка  $гцк \rightarrow оцк$  и концепция взаимодействия зон Бриллюэна и сферы Ферми: разные типы деформация зоны Бриллюэна соответствуют различным осевым отношениям  $c/a$  для тетрагональной решетки в реальном пространстве.

Рассмотрение деформации Бейна и стабильности тетрагональных структур с учетом электронного вклада как определяющего фактора, проведено в данной работе для простых металлов с *sp* валентными электронами. Эта модель может быть полезна для анализа устойчивости тетрагональных структур в металлах с переменной валентностью, как, например, лантаниды и актиниды. Для этих элементов характерно наличие *f*-электронов, которые могут иметь локализованный и делокализованный характер, изменяющийся под давлением.

Для этих элементов число валентных электронов является переменной величиной, изменяющейся под давлением, что позволяет применить для них модель бинарных сплавов *sp* металлов. Тетрагональные структуры, образующиеся в лантанидах и актиниде при нормальном и высоком давлении могут найти свое место на обобщенном графике  $c/a$  от  $n$ . Так, *oцт* Ра с  $c/a = 0.825$  соответствует нижней ветви графика при  $n = 3.5$ . Это значение числа валентных электронов соответствует теоретической оценке для делокализованных *f*- электронов.

Интересно, что структура *oцт* Ра устойчива под давлением до 52 ГПа, при этом  $c/a$  мало изменяется с давлением, повышаясь до 0.84 при 50 ГПа [191]. Это позволяет отнести структуру *oцт* Ра к рассматриваемому семейству *oцт* фаз в Sn, InBi и сплавах Sn с In и Hg, для которых  $c/a < 1$ .

Другое семейство тетрагональных фаз с  $c/a \sim 1.7$  ( $c/a \sim 1.2$  для *гцт*) следует отнести к левой верхней ветви графика  $c/a$  от  $n$ . К числу этих фаз относятся:

$$\text{Ce } oцт > 12 \text{ ГПа} < 208 \text{ ГПа}, \quad c/a = 1.68 \text{ (1.19 } гцт);$$

$$\text{Th } oцт > 100 \text{ ГПа} < 300 \text{ ГПа}, \quad c/a = 1.65 \text{ (1.17 } гцт);$$

Устойчивость тетрагональных структур для Ce и Th [196,197] при довольно высоких давлениях указывает на значительный энергетический вклад, который преобладает над электростатическим вкладом, благоприятным для высокосимметричных структур. Таким образом, бинарные сплавы *sr* металлов можно представить как "модельный металл" с переменным числом валентных электронов и рассматривать структуру фаз и их последовательность в зависимости от одного переменного параметра - числа электронов на атом (электронной концентрации,  $n$ ).

## 5.6 Выводы по Главе 5.

Применением высокого давления получено семейство новых промежуточных фаз в бинарных системах, для которых структура и области стабильности коррелируют с числом валентных электронов на атом - электронной концентрацией. Это семейство бинарных фаз расширяет известное при нормальном давлении семейство электронных фаз - фаз Юм-Розери, устойчивых в области электронной концентрации 1 – 2 электрона/атом, до области 3 - 5 электрона/атом.

Концепция взаимодействием сферы Ферми и зоны Бриллюэна, развитая Джонсом для объяснения устойчивости фаз Юм-Розери, применима для бинарных фаз *sr* металлов, образующихся при высоком давлении.

## Заключение.

Основные результаты исследований и анализа экспериментальных данных, представленных в диссертационной работе заключаются в следующем:

1. Экспериментально исследовано воздействие давления на бинарные системы *sp* металлов; изучено  $\sim 20$  бинарных систем. Определена структура новых интерметаллических фаз (свыше 40 фаз) в числе которых:

- орторомбическая *oC16-Cmca* /Bi-In, Bi-Pb, Bi-Sn/;
- плотноупакованная гексагональная /Al-Ge, Pb-Sb, Pb-Sn, In-Sn/;
- объемцентрированная кубическая /Pb-Sb, Sn-Bi, In-Bi/;
- объемцентрированная тетрагональная /In-Sn, Hg-Sn, In-Pb, In-Bi/;
- простая гексагональная /Al-Ge, In-Bi, Zn-Sb, Cd-Sb, Pb-Sn, Sn-Ga/;
- простая кубическая /In-Sb/ и ряд других фаз.

2. Установлены основные тенденции изменения фазовых равновесий при повышении давления от типа *металл-полупроводник/диэлектрик* к типу *металл-металл*. Направленность этих изменений состоит в следующем:

- расширение области твердых растворов на основе компонента с плотноупакованными металлическими структурами;

- расширение областей фаз нормального давления с металлическим типом связи;
- деструкция фаз полупроводникового типа и фаз стехиометрических составов;
- образование новых промежуточных фаз высокого давления с металлическим типом связи.

3. Для анализа превращений под давлением в бинарных системах показана необходимость учета наряду с переменными термодинамическими параметрами - давлением и температурой также еще одного переменного параметра - состава компонентов. Это увеличивает число степеней свободы в соответствии с правилом фаз Гиббса. Для двухкомпонентной системы показана возможность превращения при повышении давления из двухфазной смеси в одну фазу (синтез фазы) и превращения одной фазы в две фазы разного состава (распад фазы);

4. Определена последовательность кристаллических структур в фазах *sp* металлов и сплавов, получаемых воздействием давления, в зависимости от электронной концентрации сплава, *n*. При возрастании *n* понижается плотность упаковки структуры и координационное число:

*гцк, гпу(12) → оцк(8) → простая гекс(~8) → белое олово(~6) → простая куб(6).*

5. Изучение бинарных систем *sp* элементов с близкими кристаллохимическими свойствами (атомный размер, электронное строение, электроотрицательность) позволило рассматривать бинарные сплавы как "модельный" элемент с варьируемой валентностью и провести

анализ устойчивости металлических структур в зависимости от одного параметра - электронной концентрации. Полученное семейство фаз высокого давления расширяет последовательность фаз Юм-Розери в области  $n$  от 3 до 5 эл/атом.

6. Устойчивость фаз высокого давления в сплавах *sp* металлов рассмотрена на основании концепции взаимодействия зоны Бриллюэна и сферы Ферми, которая была предложена для фаз Юм-Розери. Стабильность фаз со структурами неплотной упаковки и низкой симметрии, как, например,  $\beta$ -Sn, простая гексагональная, *oC16-Ctca*, связана с образованием высокосимметричных зон Бриллюэна, аккомодирующих сферу Ферми, аналогично фазам Юм-Розери типа  $\gamma$  – латуни.

7. Установлена последовательность тетрагональных фаз в сплавах на основе In и Sn, которая соответствует структурному переходу *гцк*  $\rightarrow$  *оцк*, известному как деформация Бейна. Изменение осевого отношения  $c/a$  коррелирует с составом сплавов - электронной концентрацией. Показано, что баланс вкладов электростатической энергии и энергии зонной структуры смещается под давлением в пользу  $E_{\text{зон.стр.}}$ , вызывая стабилизацию тетрагонально искаженных структур. Общая зависимость  $c/a$  от  $n$  имеет линейный характер с сильным отклонением при приближении к *гцк* и *оцк*. Установленный характер изменения  $c/a$  от  $n$  соответствует концепции соответствия зоны Бриллюэна и сферы Ферми.



### **Апробация работы.**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях по кристаллографии и высокому давлению, в том числе:

III Национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов, Москва, Россия, 2001 (РСНЭ-2001);

Российская Конференция по Физике Высоких Давлений (ФВД), Черноголовка, Россия, 2000;

Европейский Кристаллографический Конгресс (ЕСМ): 19 - Краков, Польша, 2001; 18 - Прага, Чехия, 1998; 17 - Лиссабон, Португалия, 1997;

Международный Кристаллографический Конгресс (IUCr): 18 – Глазго, Великобритания, 1999; 12 - Москва, СССР, 1989;

Европейская Конференция по Порошковой Дифракции (EPDIC): 7 – Барселона, Испания 2000; 6 - Будапешт, Венгрия, 1998; 5- Парма, Италия, 1997; 3 - Вена, Австрия, 1993; 1 - Мюнхен, Германия, 1991.

Европейская Конференция по Высокому Давлению (EHPRG): 31 – Белфаст, Великобритания, 1993; 30 - Баку, Азербайджан, 1992;

Международная Конференция по Высокому Давлению (AIRAPT): 12 – Падерборн, Германия, 1989; 11 - Киев, СССР, 1987; 5 - Москва, СССР, 1975;

Международное Совещание по Кристаллографии при Высоких Давлениях: Орсей, Франция, 2001; Аргонна, США, 1998; Гренобль, Франция 1997;

Международный Симпозиум по Синхротронной Кристаллографии, Краков, Польша, 2001 (SynCrys 2001);

Американский Кристаллографический Конгресс (ACA): Монреаль, Канада, 1995;

Школа-Семинар: "Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations" - NATO - ASI, Rhodes, Greece, 1992;

Школа-Семинар: "Stability of Materials" - NATO - ASI, Corfu, Greece, 1995;

2-я Дальневосточная школа "Физика и химия твердого тела", Благовещенск, 1988;

Юбилейный Дифракционный Семинар, посвященный 100-летию открытия Рентгеновских Лучей, Черноголовка, 1995;

Всесоюзное совещание по физике и технике высоких давлений, Донецк 1973;

Научный семинар "Влияние высоких давлений на вещество", Киев, 1983;

Всесоюзная школа-семинар по диаграммам состояния в материаловедении, Кацивели, 1982;

Всесоюзная школа "Исследование энергетических спектров электронов и теория фаз в сплавах", Майкоп, 1988;

Следует отметить, что результаты работы получили отклик среди других исследовательских работ и были использованы в работах других авторов. Например, обобщенная карта бинарных фаз (Рис. 3.9) включена в монографию Хафнера [174].

Исследования данной работы по системе In-Sb поставили вопрос о правильности Т-Р диаграммы соединения InSb, что инициировало другие исследования по InSb [148].

Изучение сплавов In-Sn в данной работе показало распад под давлением фазы с простой гексагональной структурой и образование фаз высокого давления *oцт* и *гпу* с различными составами по содержанию компонентов. На эту работу откликнулась группа исследователей, показавшая, в полном соответствии с нашими данными, для сплава определенного состава (In - 75 ат.% Sn) переход *пг* → *гпу* [192].

Группа японских исследователей /*Hamaya et al.*/, обнаруживших, что молекулярное соединение  $\text{SnI}_4$  переходит под давлением в аморфное состояние, а при  $P > 60$  ГПа в образце наблюдается *гцк* фаза, пришла к выводу об образовании металлического твердого раствора Sn в *гцк* структуре йода [125]. Здесь очевидно влияние работ, проводимых в данной диссертации, так как автор имел возможность неоднократно проводить обсуждение своих результатов с Hamaya на семинарах и конференциях.

## Список публикаций автора по теме диссертации.

1. А.А. Бойко, В.Ф. Дегтярева, А.Г. Рабинькин, Е.Г. Понятовский,  
Структура сплава BiSn, подвергнутого воздействию высокого  
давления,  
Физика твердого тела, **14**, 5, 1484-1487 (1972).
2. А.А. Бойко, В.Ф. Дегтярева, А.Г. Рабинькин,  
Рентгенографическое исследование метастабильных фаз в сплавах,  
Приборы и техника эксперимента, **4**, 226-227 (1972).
3. В.Ф. Дегтярева, Е.Г. Понятовский,  
Исследование кристаллической структуры сплавов Bi-In после  
воздействия высокого давления,  
Физика твердого тела, **17**, 8, 2413-2415 (1975).
4. В.Ф. Дегтярева, Е.Г. Понятовский, Л.Н. Расторгуев,  
Исследование структуры сплавов Bi-Pb, подвергнутых воздействию  
высокого давления, Физика твердого тела, **17**, 2, 439-444 (1975).
5. В.Ф. Дегтярева, Ю.А. Скаков,  
Некоторые закономерности образования фаз в двойных системах В-  
элементов,  
Кристаллография, **21**, 2, 405-407 (1976).
6. В.Ф. Дегтярева, В.Н. Сикоров,  
Кубическая модификация селена, полученная воздействием  
импульсного давления,  
Физика твердого тела, **19**, 7, 2201-2203 (1977).

7. В.Ф. Дегтярева, С.А. Ивахненко, Е.Г. Понятовский, В.И. Ращупкин,  
Кристаллическая структура и сверхпроводимость сплавов Pb-Sb после  
воздействия высокого давления,  
Физика твердого тела, **20**, 2, 412-417 (1978).
8. В.Ф. Дегтярева, С.А. Ивахненко, Е.Г. Понятовский, В.И. Ращупкин,  
Кристаллическая структура и сверхпроводимость сплавов Sn-Bi после  
воздействия высокого давления,  
Физика твердого тела, **21**, 3, 752-756 (1979).
9. В.Ф. Дегтярева, С.А. Ивахненко, Е.Г. Понятовский,  
Образование новых промежуточных фаз в сплавах In-Sb в результате  
воздействия высоких давлений,  
Физика твердого тела, **21**, 10, 3164-3166 (1979).
10. В.Ф. Дегтярева, С.А. Ивахненко, В.И. Ращупкин,  
Новые промежуточные фазы в системе Pb-Sn, индуцированные  
высоким давлением,  
Физика твердого тела, **23**, 4, 1177-1179 (1981).
11. В.Ф. Дегтярева, С.А. Ивахненко, Е.Г. Понятовский, В.И. Ращупкин,  
Кристаллическая структура и сверхпроводимость сплавов In-Bi и In-Sb,  
богатых индием, после воздействия высоких давлений,  
Физика твердого тела, **23**, 6, 1630-1635 (1981).
12. Е.Г. Понятовский, В.Ф. Дегтярева,  
Новые электронные фазы в сплавах В-элементов, полученные  
воздействием высокого давления,  
Физика и техника высоких давлений, **6**, 3-24 (1981).
13. В.Ф. Дегтярева, С.А. Ивахненко, Е.Г. Понятовский, В.И. Ращупкин,  
Воздействие высоких давлений на сплавы InBi-Bi,  
Физика твердого тела, **24**, 5, 1360-1367 (1982).

14. В.Ф. Дегтярева, Е.Г. Понятовский,  
Фазы высокого давления в сплавах В-элементов - новый тип  
электронных фаз, Физика твердого тела, **24**, 9, 2672-2681 (1982).
15. Г.В. Чипенко, В.Ф. Дегтярева, Е.Г. Понятовский,  
Фаза высокого давления в сплавах Ge-Sb,  
Физика твердого тела, **25**, 4, 1228-1231 (1983).
16. В.Ф. Дегтярева, И.Т. Белаш, Г.В. Чипенко, Е.Г. Понятовский, В.И.  
Ращупкин,  
Промежуточные фазы в системе In-Sb, полученные воздействием  
высоких давлений,  
Физика твердого тела, **25**, 10, 2968-2974 (1983).
17. В.Ф. Дегтярева, Г.В. Чипенко, Е.Г. Понятовский, В.И. Ращупкин,  
Сверхпроводимость алюминия, легированного под давлением  
германием и кремнием,  
Физика твердого тела, **26**, 4, 1208-1210 (1984).
18. Г.В. Чипенко, В.Ф. Дегтярева,  
Образование фаз Юм-Розери в сплавах Ag-Ge и Au-Ge при высоких  
давлениях,  
Физика твердого тела, **26**, 4, 1210-1212 (1984).
19. V.F. Degtyareva, G.V. Chipenko, I.T. Belash, O.I. Barkalov, and E.G.  
Ponyatovskii,  
F.C.C. solid solutions in Al-Ge and Al-Si alloys under high pressure,  
Phys. Stat. Sol. (a), **.89**, K127-K131 (1985).
20. И.Т. Белаш, В.Ф. Дегтярева, Е.Г. Понятовский, В.И. Ращупкин,  
Новые промежуточные фазы и аморфное состояние в сплавах Cd-Sb и  
Zn-Sb после воздействия высоких давлений,  
Физика твердого тела, **29**, 6, 1788-1793 (1987)

21. О.И. Баркалов, И.Т. Белаш, В.Ф. Дегтярева Е.Г. Понятовский,  
Кристаллическое и аморфное состояние сплавов Al-Ge после  
воздействия высокого давления,  
Физика твердого тела, **29**, 7, 1975-1978 (1987).
22. E.G. Ponyatovskii and V.F. Degtyareva,  
Specific Features of T-C-P diagrams for binary systems of B-elements,  
High Pressure Research, **1**, 3, 163-184 (1989).
23. В.Ф. Дегтярева, И.Т. Белаш, Е.Г. Понятовский, В.И. Ращупкин,  
Переход в аморфное состояние кристаллической фазы высокого  
давления GaSb,  
Физика твердого тела, **32**, 5, 1429-1432 (1990).
24. V.F. Degtyareva, I.T. Belash, and E.G. Ponyatovskii,  
Spontaneous amorphization of high-pressure phases in binary alloys of  
B-elements,  
Physica Status Solidi (a), **124**, 465-471 (1991).
25. V.F. Degtyareva and E.G. Ponyatovskii,  
Formation of electron phases in binary s,p-bonded metal alloys under high  
pressure,  
*in*: “Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations”,  
Vol. **319** of *NATO -ASI, Series B: Physics*, edited by P.E.A.Turchi and  
A.Gonis (Plenum Press, New-York), 163-170 (1994).
26. V.F. Degtyareva,  
Brillouin zone concept and crystal symmetry of intermetallic high pressure  
phases,  
*in*: “Stability of Materials”, Vol. **355** of *NATO - ASI, Series B: Physics*,  
edited by A. Gonis, P.E.A. Turchi, and J.Kudrnovsky (Plenum Press, New-  
York) 465-470 (1995).

27. V.F. Degtyareva, F. Porsch, E.G. Ponyatovskii, and W.B. Holzapfel,  
Structural investigations of the amorphous alloy  $\text{Al}_{30}\text{Ge}_{70}$  under high  
pressure,  
Phys.Rev.B, **53** 13, 8337-8339 (1996).
28. V.F. Degtyareva, I. Bdikin and S. Khasanov,  
Bcc high-pressure phase in the SnBi alloy,  
Solid State Commun. **99** 12, 907-909 (1996).
29. В.Ф. Дегтярева, И. К. БДИКИН, С.С. ХАСАНОВ,  
Кристаллическое и аморфное состояние в сплавах Zn-Sb и Cd-Sb при  
высоком давлении,  
Физика твердого тела, **39**, 9, 1509-1512 (1997).
30. V. Degtyareva, G. Nover, D. Schoenbohm and H. Klapper,  
A new intermetallic phase in Ag-Bi alloy produced by pressure-temperature  
action, Solid State Commun. **106**, 5, 259-262 (1998).
31. V.F. Degtyareva, M. Winzenick and W.B. Holzapfel,  
Crystal structure of InBi under pressure up to 75 GPa,  
Phys. Rev. B, **57**, 9, 4975-4978 (1998).
32. V.G. Tissen, V.F. Degtyareva, M.V. Nefedova, E.G. Ponyatovskii, and  
W.B. Holzapfel,  
Superconductivity and crystallographic transitions of InBi under pressure,  
J. Phys.: Condens. Matter **10**, 7303-7308 (1998).
33. V.F. Degtyareva, O. Degtyareva, M. Winzenick, and W.B. Holzapfel,  
Structural transformations in a simple hexagonal Hg-Sn alloy under  
pressure,  
Phys. Rev. B, **59**, 9, 6058-6062 (1999).



34. V.F. Degtyareva, O. Degtyareva, W.B. Holzapfel, and K. Takemura,  
Phase transitions of a simple hexagonal  $\text{In}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$  alloy under high  
pressure,  
Phys. Rev. B, **61**, 9, 5823-5826 (2000).
- 35 V.F. Degtyareva,  
Crystal structure of high-pressure phase in Bi-based alloys related to Si VI,  
Phys. Rev. B, **62**, 1, 9-12 (2000).
36. O. Degtyareva, V. F. Degtyareva, F. Porsch and W. B. Holzapfel,  
Face-centered cubic to tetragonal transitions in In alloys under high  
pressure,  
J. Phys.: Condens. Matter **13**, 33, 7295-7303 (2001).
37. O. Degtyareva, V. F. Degtyareva, F. Porsch and W. B. Holzapfel,  
Phase transitions under high pressure in binary Sn alloys (with In, Hg and  
Ga),  
J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3, 389-406 (2002).
38. O. Degtyareva, V.F. Degtyareva,  
Structural transformations in the  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  compound under high pressure,  
J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3, 407-414 (2002).

В заключение считаю своим приятным долгом выразить свою глубокую благодарность проф. Е. Г. Понятовскому, который является инициатором и организатором исследований бинарных систем при высоком давлении, и проф. В. Ш. Шехтману, за содействие проведению структурных исследований и постоянному научному росту автора в структурном анализе.

Автор выражает благодарность проф. В. Б. Хольцапфелю за содействие в освоении методики *in situ* под давлением в алмазных наковальнях и проведение совместных исследований.

Выражаю благодарность своим соавторам и коллегам С. С. Хасанову, И. К. Бдикину, С. А. Ивахненко О. Н. Дегтяревой, Ф. Поршу. Благодарю всех сотрудников Лаборатории Структурного Анализа и Лаборатории Физики Высоких Давлений ИФТТ РАН за поддержку на разных этапах работы.

Выражаю глубокую благодарность руководству ИФТТ РАН и директору Института академику Ю.А. Осипьяну за постоянный интерес и поддержку данной работы.

## Список литературы.

1. Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика, том V ,  
Статистическая физика, Москва, Наука, Физматлит, 608 с. (1995).
2. W.A. Harrison, Pseudopotentials in the theory of metals, New York, (1966),  
Перевод: У. Харрисон, Псевдопотенциалы в теории металлов, Москва,  
Мир, 366 с. (1968).
3. Е.Ю. Тонков, Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении,  
Москва, " Наука", Физматлит, 192 с. (1979).
4. W. B. Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals  
(Pergamon, New York, 1964), Vol. 4.
5. P.Villars and L.D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for  
Intermetallic Phases (ASM International, Materials Park, OH, 1991)
6. R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd ed. (Inter-science, New York,  
1963).
7. J. Donohue, The Structures of the Elements (Wiley, New York, 1974).
8. D.A. Young, Phase Diagrams of the Elements (University of California  
Press, Berkeley, 1991)
9. J.F. Cannon, Behavior of the elements at high pressure, J. Phys. Chim.,Ref.  
Data, Vol. 3, No. 3, 781-824 (1974).
10. E.Yu. Tonkov, High Pressure Transformations, a Handbook, Gordon and  
Breach, 1992, v. I, 359p, v. II, 333 p.

11. В.В. Евдокимова, Некоторые закономерности фазовых Р - Т-диаграмм и полиморфные превращения элементов при высоких давлениях, УФН, **88**, 1, 93-123 (1966).
12. B. K. Godwal, R. Jeanloz, First-principles equation of state of gold, Phys. Rev. B **40**, 11, 7501–7507 (1989).
13. R. Ahuja, S. Rekhi, and B. Johansson, Theoretical prediction of a phase transition in gold, Phys. Rev. B **63**, 1, 212101 (2001).
14. F. Ernst, M.W. Finnis, D. Hofmann, T. Muschik, U. Schönberger, U. Wolf, and M. Methfessel, Theoretical prediction and direct observation of the 9R structure in Ag, Phys. Rev. Lett. **69**, 4, 620-623 (1992).
15. O. Schulte, W.B. Holzapfel, Effect of pressure on the atomic volume of Zn, Cd, and Hg up to 75 GPa, Phys. Rev. B **53**, 2, 569-580, (1996).
16. K. Takemura, Structural study of Zn and Cd to ultrahigh pressures, Phys. Rev. B **56**, 9, 5170-5179 (1997).
17. K. Takemura, Absence of the c/a anomaly in Zn under high pressure with a helium-pressure medium, Phys. Rev. B **60**, 9, 6171-6174, (1999).
18. B.K. Godwal, S. Meenakshi, R.S. Rao, c/a anomalies and electronic topological transitions in Cd, Phys. Rev. B **56**, 23, 14871-14874 (1997).
19. G. Steinle-Neumann, L. Stixrude and R.E. Cohen, Absence of lattice strain anomalies at the electronic topological transition in zinc at high pressure, Phys. Rev. B **63**, 054103 (2001).
20. O. Schulte and W.B. Holzapfel, Phase diagram for mercury up to 67 GPa and 500 K, Phys. Rev. B **48**, 18, 14009-14012 (1993).
21. R.G. Greene, H. Luo, and A.L. Ruoff, Al as a Simple Solid: High Pressure Study to 220 GPa (2.2 Mbar), Phys. Rev. Lett. **73**, 15, 2075-2078 (1994).
22. Л.Ф. Верещагин, С.С. Кабалкина, З.В. Троицкая, Влияние высокого давления на структуру галлия и индия, ДАН СССР, **158**, 5, 1061-1063 (1964).

23. O. Schulte, W.B. Holzapfel, Effect of pressure on the atomic volume of Ga and Tl up to 68 GPa, *Phys. Rev. B* **55**, 13, 8122-8128 (1997).
24. K. Takemura, K. Kobayashi, M. Arai, High-pressure bct-fcc phase transition in Ga, *Phys. Rev. B* **58**, 5, 2482-2486 (1998).
25. O. Schulte and W. B. Holzapfel, Effect of pressure on atomic volume and crystal structure of indium to 67 GPa, *Phys. Rev. B* **48**, 2, 767–773 (1993)
26. K. Takemura and H. Fujihisa, High-pressure structural phase transition in indium, *Phys. Rev. B* **47**, 14, 8465-8470 (1993).
27. S.I. Simak, U. Haussermann, R. Ahuja, S. Lidin, and B. Johansson., Gallium and indium under high pressure, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1, 142-145 (2000).
28. S. Meenakshi, B. K. Godwal, R. S. Rao, and V. Vijayakumar, Tetragonal distortion and structural stability of indium at high pressures, *Phys. Rev. B* **50**, 10, 6569-6572 (1994).
29. J.C. Jamieson, Crystal Structures at high pressures of metallic modifications of Silicon and Germanium, *Science*, **139**, 3557, 762-764 (1963).
30. A. Jayaraman, W. Klement, and G. C. Kennedy, Melting and Polymorphism at High Pressures in Some Group IV Elements and III-V Compounds with the Diamond/Zincblende Structure, *Phys. Rev.* **130**, 2, 540-547 (1963).
31. H. Olijnyk, S.K. Sikka, and W.B. Holzapfel, Structural phase transitions in Si and Ge under pressures up to 50 GPa, *Phys. Lett.* 103A, 3, 137-140 (1984).
32. J.Z. Hu and I.L. Spain, Phases of silicon at high pressure, *Solid State Commun.* **51**, 5, 263-266 (1984).

33. S.J. Duclos, Y.K. Vohra, and A.L. Ruoff, Experimental study of the crystal stability and equation of state of Si to 248 GPa, *Phys. Rev. B* **41**, 17, 12021-12028 (1990).
34. Y. K. Vohra, K. E. Brister, S. Desgreniers, A. L. Ruoff, K. J. Chang and M. L. Cohen, Phase-Transition Studies of Germanium to 1.25 Mbar *Phys. Rev. Lett.* **56**, 18, 1944-1947 (1986).
35. M.I. McMahon and R.J. Nelmes, New high-pressure phase of Si, *Phys. Rev. B* **47**, 13, 8337-8340 (1993).
36. M.I. McMahon, R.J. Nelmes, N.G. Wright, and D.R. Allan, Pressure dependence of the *Imma* phase of silicon, *Phys. Rev. B* **50**, 2, 739-743 (1994).
37. R.J. Nelmes, H. Liu, S.A. Belmonte, J.S. Loveday, M.I. McMahon, D.R. Allan, D. Häusermann, and M. Hanfland, *Imma* phase of germanium at ~80 GPa, *Phys. Rev. B* **53**, 6, R2907-2909 (1996).
38. M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen, and K. Takemura, Crystal Structure of the High-Pressure Phase Silicon VI, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 6, 1197-1200 (1999).
39. Takemura K, Schwarz U, Syassen K, et al., High-pressure *Cmca* and *hcp* phases of germanium, *Phys. Rev. B* **62**, 16, R10603-R10606 (2000).
40. H. Olijnyk and W.B. Holzapfel, Phase Transitions in Si, Ge and Sn Under Pressure, *J. de Phys. C8*, 153-155 (1984).
41. M. Liu; L.-gun Liu, Compressions and phase transitions of tin to half a megabar, *High Temp.- High Press.* **18**, 1, 79-85 (1986).
42. S. Desgreniers, Y.K. Vohra, and A.L. Ruoff, Tin at high pressure: An energy-dispersive x-ray-diffraction study to 120 GPa, *Phys. Rev. B* **39**, 10359-10361 (1989).

43. C.A. Vanderborgh, Y.K. Vohra, H. Xia, and A.L. Ruoff, bcc lead at 109 GPa: Diffraction studies to 208 GPa, *Phys. Rev. B* **41**, 10, 7338–7340 (1990).
44. H.J. Beister, K. Strössner, and K. Syassen, Rhombohedral to simple-cubic phase transition in arsenic under pressure, *Phys. Rev. B* **41**, 9, 5535-5543 (1990).
45. С.С. Кабалкина, Т.Н. Колобянина, Л.Ф. Верещагин, Исследование кристаллической структуры фаз высокого давления сурьмы и висмута, *ЖЭТФ*, **58**, 2, 486-493 (1970).
46. J.H. Chen, H. Iwasaki, T. Kikegawa, Crystal structure of the high pressure phases of bismuth Bi III and Bi III' by high energy synchrotron X-ray diffraction, *High Press. Res.* **15**, 3, 143-158, (1996).
47. В.К. Федотов, Е.Г. Понятовский, В.А. Соменков, С.Ш. Шильштейн, Нейтронографическое исследование полиморфизма висмута до давления 30 кбар, *ФТТ*, **20**, 4, 1088-1096 (1978).
48. J.H. Chen, H. Iwasaki, T. Kikegawa, Structural study of the high-pressure-high-temperature phase of bismuth using high energy synchrotron radiation, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 2, 247-255 (1997).
49. R.G. Greene, H. Luo, and A.L. Ruoff, bcc arsenic at 111 GPa: An x-ray structural study, *Phys. Rev. B* **51**, 1, 597-600 (1995).
50. H. Iwasaki, T. Kikegawa, Structural systematics of the high-pressure phases of phosphorus, arsenic, antimony and bismuth, *Acta Crystallogr. B* **53**, 353-357, Part 3 (1997).
51. Y. Akahama, H. Kawamura, and A.K. Singh, EOS of Bi and crosscheck of Au and Pt scales to Megabar Pressure, Abstract of the 18<sup>th</sup> International Conference on High Pressure Science and Technology, (China, Beijing, July 23-27, 2001), p. 373.

52. Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura, Simple-cubic-simple-hexagonal transition in phosphorus under pressure, *Phys. Rev. B* **59**, 13, 8520-8525 (1999).
53. Y. Akahama, H. Kawamura, S. Carlson, T. Le Bihan, and D. Häusermann, Structural stability and equation of state of simple-hexagonal phosphorus to 280 GPa: Phase transition at 262 GPa, *Phys. Rev. B* **61**, 5, 3139-3142 (2000).
54. M.I. Eremets, R.J. Hemley, H.-k. Mao, E. Gregoryanz, Semiconducting non-molecular nitrogen up to 240 GPa and its low-pressure stability, *Nature* **411**, 170-174 (2001).
55. M.I. McMahon, O. Degtyareva, R.J. Nelmes, Ba-IV-type incommensurate crystal structure in group-V metals, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 23, 4896-4899 (2000).
56. R.J. Nelmes, D.R. Allan, M.I. McMahon, and S.A. Belmonte, Self-Hosting Incommensurate Structure of Barium IV, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 20, 4081-4084 (1999).
57. M.I. McMahon, T. Bovornratanaraks, D.R. Allan, S.A. Belmonte, and R.J. Nelmes, Observation of the incommensurate barium-IV structure in strontium phase V, *Phys. Rev. B* **61**, 5, 3135-3138 (2000).
58. M.I. McMahon, S. Rekhi, R.J. Nelmes, Pressure dependent incommensuration in Rb-IV, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 5, 055501 (2001).
59. G. Parthasarathy and W.B. Holzapfel, Structural phase transitions and equations of state for selenium under pressure, *Phys. Rev. B* **38**, 14, 10105-10108 (1988).
60. G. Parthasarathy and W.B. Holzapfel, High-pressure structural phase transitions in tellurium, *Phys. Rev. B* **37**, 8499-8501 (1988).



61. H. Luo, R. G. Greene, and A. L. Ruoff, beta -Po phase of sulfur at 162 GPa: X-ray diffraction study to 212 GPa, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 18, 2943-2946 (1993).
62. Y. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura, Structural studies of pressure-induced phase transitions in selenium up to 150 GPa, *Phys. Rev. B* **47**, 1, 20-26 (1993).
63. K. Nakano, Y. Akahama, H. Kawamura, et al., Pressure-induced metallization and structural transition of orthorhombic Se, *Phys. Status Solidi B* **223**, 2, 397-400 (2001).
64. Y. Akahama, H. Kawamura, D. Häusermann, M. Hanfland, and O. Shimomura, New High-Pressure Structural Transition of Oxygen at 96 GPa Associated with Metallization in a Molecular Solid, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 23, 4690-4693 (1995).
65. K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, Y. Fujii, and J. D. Axe, Structural aspects of solid iodine associated with metallization and molecular dissociation under high pressure, *Phys. Rev. B* **26**, 2, 998-1004 (1982).
66. Y. Fujii, K. Hase, N. Hamaya, Y. Ohishi, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, Pressure-induced face-centered-cubic phase of monatomic metallic iodine, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 8, 796-799 (1987).
67. Y. Fujii, K. Hase, Y. Ohishi, H. Fujihisa, N. Hamaya, K. Takemura, O. Shimomura, T. Kikegawa, Y. Amemiya, and T. Matsushita, Evidence for molecular dissociation in bromine near 80 GPa, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 5, 536-539 (1989).
68. Dubrovinsky, LS;Saxena, SK;Tutti, et al., In situ X-ray study of thermal expansion and phase transition of iron at multimegabar pressure, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 8, 1720-1723 (2000).

69. S.K. Saxena, L.S. Dubrovinsky, P. Haggkvist, Y. Cerenius, G Shen, H.K. Mao, H.K., Synchrotron X-ray study of iron at high pressure and temperature, *Science*, vol.269, no.5231, 1703-1704 (1995).
70. H. Fujihisa and K. Takemura, Stability and the equation of state of alpha - manganese under ultrahigh pressure, *Phys. Rev. B* **52**, 18, 13257-13260 (1995).
71. Y. Akahama, H. Kawamura, and T. Le Bihan, New delta (Distorted-bcc) Titanium to 220 GPa, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 27, 275503 (2001).
72. Y.K. Vohra and P. T. Spencer, Novel gamma -Phase of Titanium Metal at Megabar Pressures, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 14, 3068-3071 (2001).
73. Y.C. Zhao, F. Porsch, and W.B. Holzapfel, Evidence for the occurrence of a prototype structure in Sc under pressure, *Phys. Rev.B* **54**, 14, 9715-9720 (1996).
74. Y. K. Vohra, H. Olijnik, W. Grosshans, and W. B. Holzapfel, Structural phase transitions in yttrium under pressure, *Phys. Rev. Lett.* **47**,15, 1065-1067 (1981).
75. J.B. Neaton and N.W. Ashcroft, Pairing in dense lithium, *Nature* **400**, 141 (1999).
76. M. Hanfland, I. Loa, K. Syassen, et al., Equation of state of lithium to 21 GPa, *Solid State Commun.* **112**, 3, 123-127 (1999).
77. M. Hanfland, K. Syassen , N.E. Christensen and D.I. Novikov, New high-pressure phases of lithium, *Nature* **408**, 6809, 174-178, (2000).
78. M. Hanfland, K. Syassen, N.E. Christensen, D.I. Novikov, Structural changes in Li and Na at high pressure, Abstracts of XXXIX European High Pressure Research Group Meeting, (Spain, Santander, September 16-19, 2001), p. 29.

79. M. Winzenick, V. Vijayakumar, and W.B. Holzapfel, High-pressure x-ray diffraction on potassium and rubidium up to 50 GPa, *Phys. Rev. B* **50**, 17, 12381-5 (1994).
80. K. Takemura, S. Minomura and O. Shimomura, X-Ray Diffraction Study of Electronic Transitions in Cesium under High Pressure, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 24, 1772–1775 (1982).
81. U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland, K. Syassen, Crystal Structure of Cesium-V, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 13, 2711-2714, (1998).
82. K. Takemura, N.E. Christensen, D.L. Novikov, K. Syassen, U. Schwarz, and M. Hanfland, Phase stability of highly compressed cesium, *Phys. Rev. B* **61**, 21 14399-14404 (2000).
83. U. Schwarz, K. Syassen, A. Grzechnik, et al., The crystal structure of rubidium-VI near 50 GPa, *Solid State Commun.* **112**, 6, 319-322 (1999).
84. U. Schwarz, A. Grzechnik, K. Syassen, et al., Rubidium-IV: A high pressure phase with complex crystal structure, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 20, 4085-4088, (1999).
85. D.R. Allan, R.J. Nelmes, M.I. McMahon, S.A. Belmonte, and T. Bovornratanarak, Structures and transitions in Strontium, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 236-238 (1998).
86. M. Winzenick and W.B. Holzapfel, Refinement of the P-T phase diagram of barium, *Phys. Rev. B* **55**, 101-104 (1997).
87. K. Nakano, Y. Akahama, and H. Kawamura, X-ray diffraction study of Be to megabar pressure, Abstract of the 18<sup>th</sup> International Conference on High Pressure Science and Technology, (China, Beijing, July 23-27, 2001), p.98.
88. M.J. McMahon, R.J. Nelmes, S. Rekhi, Complex crystal structure of cesium-III, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 255502, (2001).

89. R.J. Nelmes, M.I. McMahon, J.S. Loveday, and S. Rekhi, Structure of Rb-III: Novel modulated stacking structures in alkali metals, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 155503 (2002).
90. U. Benedict, W. A. Grosshans, and W. B. Holzapfel, Systematics of f Electron Delocalization in Lanthanide and Actinide Elements Under Pressure, *Physica* 144B, 14-18 (1986).
91. F. Porsch and W. B. Holzapfel, Symmetry change at the fcc–distorted-fcc phase transition of lanthanides under pressure, *Phys. Rev. B* **50**, 22, 16212-16218 (1994).
92. M.I. McMahon and R.J. Nelmes, Different Results for the Equilibrium Phases of Cerium above 5 GPa, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 20, 3884-3887 (1997).
93. C.S. Yoo, H. Cynn, and Per Söderlind, Phase diagram of uranium at high pressures and temperatures, *Phys. Rev. B* **57**, 17, 10359–10362 (1998).
94. G.N. Chesnut and Y.K. Vohra,  $\alpha$ -uranium phase in compressed neodymium metal, *Phys. Rev. B* **61**, 6, R3768-R3771 (2000).
95. G.N. Chesnut and Y.K. Vohra, Phase transformations and equation of state of praseodymium metal to 103 GPa, *Phys. Rev. B* **62**, 5, 2965-2968 (2000).
96. Y.K. Vohra, S.L. Beaver, Akella J, et al., Ultrapressure equation of state of cerium metal to 208 GPa, *J. Appl. Phys.* **85**, 4, 2451-2453 (1999).
97. Y.K. Vohra , J. Akella, 5f bonding in thorium metal at extreme compressions: Phase transitions to 300 GPa, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3563–3566 (1991)
98. G.N. Chesnut and Y.K. Vohra, Structural and electronic transitions in ytterbium metal to 202 GPa, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 8, 1712-1715 (1999).
99. V. Vohra, A. Akella, S. Weir, G.S. Smith, A new ultra-high pressure phase in samarium, *Phys. Lett. A* **158**, no.1-2, 89-92 (1991).

100. A. Lindbaum, S. Heathman, K. Litfin, and Y. Méresse, R. G. Haire, T. Le Bihan and H. Libotte, High-pressure studies of americium metal: Insights into its position in the actinide series, *Phys. Rev. B* **63**, 214101 (2001).
101. D. Erskine, P.Y. Yu, K.J. Chang, and M.L. Cohen, Superconductivity and Phase Transitions in Compressed Si to 45 GPa, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2741 (1986).
102. M.I. Eremets, V.V. Struzhkin, H.-k. Mao, R.J. Hemley, Superconductivity in Boron, *Science* **293**, 272-227 (2001).
103. K Amaya, K Shimizu, M I Eremets, T C Kobayashi and S Endo, Observation of pressure-induced superconductivity in the megabar region, *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (14 December 1998) 11179-11190.
104. E. Gregoryanz, V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, M.I. Eremets, H.-k. Mao, and Y.A. Timofeev, Superconductivity in the chalcogens up to multimegabar pressures, *Phys. Rev. B* **65**, 064504 (2002).
105. V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, M.I. Eremets, H.-k. Mao, and Y.A. Timofeev, Superconductivity at 10–17 K in compressed sulphur, *Nature* **390**, 382-384 (1997).
106. J. Wittig, Pressure-Induced Superconductivity in Cesium and Yttrium, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 15, 812–815 (1970).
107. J. Wittig and B. T. Matthias, Superconductivity of Barium Under Pressure, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 13, 634–636 (1969).
108. S. Okada , K. Shimizu, T.C. Kobayashi TC, K. Amaya, S. Endo, Superconductivity of calcium under high pressures, *J. Phys. Soc. Japan* **65**, 7, 1924-1926 (1996).
109. J.C. Jamieson, Crystal Structures at High Pressures of Metallic Modifications of Compounds of Indium, Gallium, and Aluminum, *Science*, **139**, 3557, 845-847 (1963).

110. S.T. Weir, Y.K. Vohra, and A.L. Ruoff, Phase transitions in GaSb to 110 GPa (1.1 Mbar), *Phys. Rev. B* **36**, 8, 4543-4546 (1987).
111. S.T. Weir, Y.K. Vohra, C.A. Vanderborgh, and A.L. Ruoff, Structural phase transitions in GaAs to 108 GPa, *Phys. Rev. B* **39**, 2, 1280-1285 (1989).
112. A.L. Ruoff, T. Li, Phase Transitions in III-V compounds to megabar pressures, *Annual Review of Material Science*, **25**, 249-271 (1995).
113. R.J. Nelmes, M.I. McMahon, Structural transitions in the group IV, III-V, and II-VI semiconductors under pressure, *Semiconductors - Semimetals* **54**, 145-246 (1998).
114. P.W. Bridgman, Effect of pressure on binary alloys, in " Collected Experimental Papers", Vol. 7, 192, pp.4431-4497 (1964).
115. J.B. Clark and C.W.F.T. Pistorius, Effect of pressure on phase relations in the Lead-Antimony system, *J. Less-Common Metals*, **42**, 59-67 (1975).
116. J.B. Clark, M.E. Thomas and P.W. Richter, Binary alloy systems at high pressure, *J. Less-Common Metals*, **132**, 181-194 (1987).
117. M.J. Clark and M. Simpson, Pressure-induced phase transformation in  $\text{In}_2\text{Bi}$ , *Solid state Commun.*, **28**, 153-156 (1978).
118. Y. Fujinaga, Composition-pressure-temperature phase diagram of the silver-germanium system, *Z Metallkd.* **92**, 12, 1295-1298, (2001).
119. Y. Fujinaga, Y. Syono, Effect of high pressure on phase diagram of Zn-Sn system, *Mater. T JIM* **38**, 12, 1063-1066 (1997).
120. H.-M. Kagaya, T. Suzuki, M.-S. Takaya and T. Soma, Phase diagrams and compression effect on solidus curve of Al-rich Al-Cu alloy, *Physica B: Condens. Matter* **293**, 3-4, 343-346 (2001).
121. H.-M. Kagaya, K. Imazawa, M. Sato and T. Soma, Phase diagrams of Al-Si and Al-Ge systems, *Physica B: Condens. Matter* **245**, 3, 252-255 (1998).

122. С.В. Попова, Л.Н. Фомичева, Новые фазы в системах Re-Ga и Os-Ga, полученные при высоком давлении, Неорганические материалы, **18**, 2, 251-255 (1982).
123. S.V. Popova, New Gallides and Germanides of Transition Metals, Physica Scripta, **T1**, 131-133 (1982).
124. N.V.C. Shekar, K. Takemura, H. Yusa, Synthesis experiments on In-Sb and B-Sb systems in a laser heated diamond-anvil cell, High Press. Res. **15**, 6, 393-398 (1997).
125. N. Hamaya, K. Sato, K. U. Watanabe, K. Fuchizaki, Y. Fujii, Y. Ohishi, Amorphization and Molecular Dissociation of  $\text{SnI}_4$  at High Pressure, Phys. Rev. Lett. **79**, 23, 4597-4600 (1997).
126. E.G. Ponyatovskii and V.F. Degtyareva, Specific Features of T-C-P diagrams for binary systems of B-elements, High Pressure Research, **1**, 3, 163-184 (1989).
127. L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, A.P. Novikov, Device of toroid type for high pressure generation, High Temperatures - High Pressures, **9**, 637-639, (1977).
128. K. Syassen and W.B. Holzapfel, Europhys. Conf. Abstr. 1A, 75 (1975).
129. Y. K. Vohra and A. L. Ruoff, Static compression of metals Mo, Pb, and Pt to 272 GPa: Comparison with shock data, Phys. Rev. B **42**, 13, 8651-8654 (1990).
130. D.L. Decker, Equation of State of NaCl and its use as a pressure gauge in high-pressure research, J. Appl. Phys., **36**, 1, 157-161 (1964).
131. J.M. Brown, The NaCl pressure standard, J. Appl. Phys., **86**, 10, 5801-5808 (1999).
132. D.L. Heinz and R. Jeanloz, The equation of state of the gold calibration standard, J. Appl. Phys., **55**, 4, 885-893 (1983).

133. R.A. Forman; G.J. Piermarini, J.D. Barnett, S. Block, Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence, *Science*, **176**, 4032, 284-285 (1972).
134. H.K. Mao, P.M. Bell, High-pressure physics: the 1-megabar mark on the ruby  $R_1$  static pressure scale, *Science*, **191**, 4229, 851-852 (1976).
135. J.W. Otto, A facility for high-pressure X-ray diffraction at HASYLAB, *Nuclear Instr. Methods in Phys. Res., A* **384**, 552-557 (1997).
136. O. Shimomura, K. Takemura, Y. Ohishi, T. Kikegawa, Y. Fujii, T. Matsushita A. Amemiya, X-ray diffraction study under pressure using an imaging plate, *Rev. Sci. Instr.* **60**, 7, 2437, 1989.
137. O. Shimomura, K. Takemura, H. Fujihisa, Y. Fujii, Y. Ohishi, T. Kikegawa, Y. Amemiya, and T. Matsushita, Application of an imaging plate to high-pressure x-ray study with a diamond anvil cell, *Rev. Sci. Instr.*, **63**, 1, 967-973 (1992).
138. J. Chen, T. Kikegawa, O. Shimomura et al., Application of an imaging plate to the large-volume press MAX80 at the photon factory, *J. Synchrotron Radiat.*, **4**, 21-27, Part 1 (1997).
139. F. Birch, Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, *Phys. Rev.* **71**, 11, 809–824 (1947).
140. W.B. Holzapfel, Physics of Solids under Strong Compression, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 29-90 (1996).
141. H. Cynn, J.E. Klepeis, C.-S. Yoo, and D.A. Young, Osmium has the Lowest Experimentally Determined Compressibility, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 1, 135701 (2002).
142. Binary Alloy Phase Diagrams, edited by T. B. Massalski et al. (American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986).
143. R.H. Kane, B.C. Giessen and N.J. Grant, New metastable phases in binary tin alloy systems, *Acta Metallurgica*, **14**, 605-609 (1966).



144. R.K. Srivastava, B.C. Giessen and N.J. Grant, New metastable electron phases in binary B-metal alloys, *Acta Metallurgica*, **16**, 1199-1208 (1968).
145. C. Borromee-Gautier, B.C. Giessen, and N.J. Grant, Metastable phases in Pb-Sb and Pb-Bi systems, *J. Chem. Phys.* **48**, 5, 1905-1911 (1968).
146. B.C. Giessen, Crystal chemistry of stable and metastable (rapidly quenched) B-metal alloy phases, in "Advances in X-Ray Analysis" **12**, 23-49 (1969), Eds. C.S. Burrett, J.B. Nevkirk, and G.R. Mallett, N.Y., Plenum Press.
147. M.D. Banus, M.C. Lavine, The T-P phase diagram of InSb at high pressure, *J. Appl. Phys.* **40**, 1, 409-413 (1969).
148. R. J. Nelmes, M. I. McMahon, P. D. Hatton, J. Crain, and R. O. Piltz, Phase transitions in InSb at pressures up to 5 GPa, *Phys. Rev. B* **47**, 1, 35-54 (1993).
149. Е.Г. Понятовский, Т.П. Ершова, Диаграммы фазовых превращений в сплавах Fe-Mn при высоких всесторонних давлениях, *Изв. АН СССР, Сер. Металлы*, **5**, 223-230 (1967).
150. Е.Г. Понятовский, Фазовые превращения сплава 50 ат.% Bi- 50 ат.% Sn при высоких всесторонних давлениях, *ФММ*, **16**, 4, 622-624 (1963)
151. Е.Г. Понятовский, А.Г. Рабинькин, Воздействие высокого давления на фазовую диаграмму и сверхпроводящие свойства сплавов Bi-Pb, *ФММ*, **30**, 3, 607-613 (1970).
152. И.Л. Аптекарь, В.Б. Баскакова, Термодинамический расчет T - P - c - диаграммы состояния системы висмут - свинец, *ДАН СССР*, **191**, 6, 1305-1308 (1970).
153. В.К. Федотов, В.П. Жебелев, Е.Г. Понятовский, Д.Ф. Литвин, Нейтронографическое исследование фазовых превращений в сплавах Bi-Pb и Bi-Sn при высоких давлениях, *ФТТ*, **16**, 11, 3322-3328 (1974).

154. G.V. Raynor and J.A. Lee, The tin-rich intermediate phases in the alloys of tin with cadmium, indium and mercury, *Acta Metallurgica*, **2**, 615-620 (1954).
155. G.C. Che, M. Ellener, K. Schubert, The hP1-type phases in alloys of cadmium, mercury, and indium with tin, *J. Materials Science*, **26**, 2417-2420 (1991)
156. Е.Г. Понятовский, А.Г. Рабинькин, Сверхпроводимость сплава Bi-Sn, подвергнутого воздействию высокого давления, *Письма ЖЭТФ*, **6**, 1, 471-473 (1967).
157. В.Н. Лаухин, Сверхпроводимость сплавов системы висмут-свинец под высоким давлением, *ФММ*, **42**, 5, 948-953 (1976).
158. В.Н. Лаухин, В.К. Матющенко, А.Г. Рабинькин, Фазовые превращения и сверхпроводимость сплавов Bi-In под высоким давлением, *ФТТ*, **16**, 276-278 (1974).
159. А.Г. Рабинькин, В.Н. Лаухин, Сверхпроводимость сплавов системы Bi-Sn под высоким давлением, *ЖЭТФ*, **61**, 2, 642-655 (1971).
160. В.Ф. Дегтярева, И. К. Бдикин, С.С. Хасанов, Кристаллическое и аморфное состояние в сплавах Zn-Sb и Cd-Sb при высоком давлении, *Физика твердого тела*, **39**, 9, 1509-1512 (1997).
161. V.F. Degtyareva, I. Bdikin and S. Khasanov, Bcc high-pressure phase in the SnBi alloy, *Solid State Commun.* **99** 12, 907-909 (1996).
162. D.E. Gordon and B.C. Deaton, Induced high-pressure phases in the Bi-In, Bi-Sn, and Bi-Tl alloy systems, *Phys. Rev. B* **6**, 8, 2982-2984 (1972).
163. V.F. Degtyareva, F. Porsch, E.G. Ponyatovskii, and W.B. Holzapfel, Structural investigations of the amorphous alloy Al<sub>30</sub>Ge<sub>70</sub> under high pressure, *Phys.Rev.B*, **53**, 13, 8337-8339 (1996).

164. V.F. Degtyareva, O. Degtyareva, M. Winzenick, and W.B. Holzapfel, Structural transformations in a simple hexagonal Hg-Sn alloy under pressure, *Phys. Rev. B*, **59**, 9, 6058-6062 (1999).
165. V.F. Degtyareva, O. Degtyareva, W.B. Holzapfel, and K. Takemura, Phase transitions of a simple hexagonal  $\text{In}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$  alloy under high pressure, *Phys. Rev. B*, **61**, 9, 5823-5826 (2000).
166. O. Degtyareva, V. F. Degtyareva, F. Porsch and W. B. Holzapfel, Phase transitions under high pressure in binary Sn alloys (with In, Hg and Ga), *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 3, 389-406 (2002).
167. O. Degtyareva, V. F. Degtyareva, F. Porsch and W. B. Holzapfel, Face-centered cubic to tetragonal transitions in In alloys under high pressure, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 33, 7295-7303 (2001).
168. V.F. Degtyareva, M. Winzenick and W.B. Holzapfel, Crystal structure of InBi under pressure up to 75 GPa, *Phys. Rev. B*, **57**, 9, 4975-4978 (1998).
169. O. Degtyareva, V.F. Degtyareva, Structural transformations in the  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  compound under high pressure, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 3, 407-414 (2002).
170. V.F. Degtyareva, Crystal structure of high-pressure phase in Bi-based alloys related to Si VI, *Phys. Rev. B*, **62**, 1, 9-12 (2000).
171. V. Heine and D. Weaire, Pseudopotential Theory of Cohesion and Structure, in *Solid State Physics* (Vol. 24, Academic Press, New York, 1970), pp. 250-463.
172. D.G. Pettifor, Bonding and Structure of Molecules and Solids, Clarendon Press, Oxford, 1996, 259 p.
173. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 5th ed. (Wiley, New York, 1976).
174. J. Hafner, From Hamiltonians to Phase Diagrams, Solid State Sciences, Vol. 70 (Springer-Verlag, Heidelberg, 1987).

175. M.T. Yin and M.L. Cohen, Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge, *Phys. Rev. B* **26**, 10, 5668-5687 (1982).
176. D. Weaire and A.R. Williams, On the Axial Ratios of Simple Hexagonal alloys of tin, *Phil. Mag.* **19**, 162, 1105-1109 (1969).
177. V.F. Degtyareva, Brillouin zone concept and crystal symmetry of intermetallic high pressure phases, *in*: “Stability of Materials”, Vol. **355** of *NATO - ASI, Series B: Physics*, edited by A. Gonis, P.E.A. Turchi, and J.Kudrnovsky (Plenum Press, New-York) 465-470 (1995).
178. W. Hume-Rothery and G.V. Raynor. “The Structure of Metals and Alloys”, The Institute of Metals, London (1956).
179. N.F. Mott and H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Oxford University Press, London, 1936).
180. H. Jones, The theory of Brillouin zones and electronic states in crystals, (1962), Перевод: Г. Джонс, Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах, Москва, Мир, 264 с. (1968).
181. A.T. Paxton, M. Methfessel, D.G. Pettifor, A bandstructure view of the Hume-Rothery electron phases, *Proc. Royal Soc. London A* **453**, 1962, 1493-1514, (1997).
182. W.B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* (Wiley Interscience, New York, 1972).
183. R. Ahuja, O. Eriksson, and B. Johansson, Theoretical high-pressure studies of silicon VI, *Phys. Rev. B* **60**, 21, 14475-14477 (1999).
184. F.J. Ribeiro and M.L. Cohen, Theoretical prediction of the high-pressure phase Ge-Cmca, *Phys. Rev. B* **62**, 17, 11388-11391 (2000).
185. U. Schwarz, O. Jepsen, K. Syassen, Electronic structure and bonding in the Cmca phases of Si and Cs, *Solid State Commun.* **113**, 11, 643-648 (2000).

186. R. Ahuja, O. Eriksson, and B. Johansson, Theoretical high-pressure studies of Cs metal, *Phys. Rev. B* **63**, 014102 (2001).
187. A.K. McMahan, Alkali-metal structures above the s-d transition, *Phys. Rev. B* **29**, 10, 5982-5985 (1984).
188. E.C. Bain, The Nature of Martensite, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **70**, 25-46 (1924).
189. И.В. Свечкарев, Периоды решетки и электронная структура сплавов индия, *ЖЭТФ*, **47**, 3, 960-963 (1964).
190. B.H. Cheong and K.J. Chang, First-principles study of the structural properties of Sn under pressure, *Phys. Rev. B* **44**, 4103 (1991).
191. U. Benedict, J.C. Spirlet, C. Dufour, I Birkel, W.B. Holzapfel and J.R. Peterson, X-Ray Diffraction Study of Protactinium Metal to 53 GPa, *J. Magn. Magn. Materials*, **29**, 287-290 (1982)/
192. S. Meenakshi, V. Vijayakumar, B.K. Godwal, et al., Synchrotron-based x-ray-diffraction study of the intermediate-high-pressure phase in the alloy  $\text{In}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$ , *Phys. Rev. B* **64**, 212104 (2001).