

С. С. КАБАЛКИНА, член-корреспондент АН СССР Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН,
В. П. МЫЛОВ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СУРЬМЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Известно, что сурьма является структурным аналогом висмута. Естественно предположить, что при высоком давлении оба вещества ведут себя одинаково. Однако по данным Бриджмена в интервале давлений до 100 кбар в висмуте существуют пять фазовых переходов ⁽¹⁾, а в сурьме только один — при $p = 85$ кбар. По-видимому, тот же переход в сурьме был зафиксирован по скачку электросопротивления ⁽²⁾ при $p = 90$ кбар.

Нами проведено предварительное рентгенографическое исследование структуры сурьмы при давлениях $p = 30; 50; 90$ и 100 кбар. Съемка проводилась в новой рентгеновской камере*, с успехом используемой в настоящее время для работы при давлениях до 100 кбар и выше ⁽³⁻⁵⁾. Как уже сообщалось ⁽⁵⁾, камера тарировалась по p путем фиксации скачков электросопротивления висмута во время фазовых переходов **.

Исследование показало, что рентгенограммы сурьмы при нулевом давлении и $p = 50$ кбар отличаются друг от друга. Снимок при $p = 50$ кбар содержит значительно меньшее число линий, хотя общий вид исходной дифракционной картины на нем сохраняется. Создается впечатление, что при высоком давлении некоторые линии слились друг с другом. Действительно, при атмосферном давлении на рентгенограмме обнаруживаются четыре сильных линии приблизительно равной интенсивности (гексагональные индексы их (110), (014), (212) и (116), на снимке при $p = 50$ кбар остаются только две; линия (110) сливается с (014), (212) — с (116)). Всего при этих условиях удалось зафиксировать шесть линий, которые можно проиндцировать в примитивной кубической решетке с параметром ячейки $a = 2,96 \pm 0,01$ Å, $\rho_{\text{выч}} = 7,8$ г/см³. Соответствующие данные приведены в табл. 1.

Таким образом, по-видимому, при $p \cong 50$ кбар сурьма испытывает обратимый фазовый переход, который сопровождается превращением исходной ромбоэдрической решетки в примитивную кубическую. Остается невыясненным вопрос о характере перехода, т. е., имеем ли мы дело с переходом второго или первого рода. То обстоятельство, что Бриджмен не обнаружил объемного скачка в Sb до 85 кбар, говорит в пользу первого предположения. Окончательный ответ может быть получен при помощи рентгенографического определения зависимости $c/a = f(p)$. Исходная решетка имеет $c/a = 2,617$, из условия наложения рефлексов (110) и (014), (212) и (116) следует, что в момент перехода $c/a = \sqrt{6} \cong 2,44_9$. Надо выяснить, меняется ли c/a с давлением непрерывно или скачком и при каком минимальном давлении вы-

Таблица 1

$d, \text{Å}$	hkl	Простая кубич. решетка	
		$a, \text{Å}$	I
2,94	100	2,94	сильн.
2,09	110	2,95	ср.
1,71 ₅	111	2,97	ср.
1,48	200	2,96	слаб.
1,33	210	2,97	ср.
1,21	211	2,96	слаб.

$$a = 2,96 \pm 0,01 \text{ Å}$$

* Основной частью камеры является таблетка, спрессованная из порошкообразного бора с каналом для образца.

** Величины давления были взяты по шкале Кеннеди ⁽⁶⁾.

полняется условие $c/a = \sqrt{6}$. Снимки при $p = 90$ и 100 кбар подтвердили наличие обратимого фазового перехода в сурьме при $85-90$ кбар (¹, ²). Они указывают на кардинальное изменение структуры; на рентгенограммах отсутствуют линии исходной и примитивной кубической фаз. Новой фазе соответствуют четыре четкие линии и одна очень слабая, индицируемые в плотнейшей гексагональной структуре с параметрами: $a = 3,33 \text{ \AA}$, $c = 5,27 \text{ \AA}$, $c/a = 1,58$, $\rho_{\text{выч}} = 8,0 \text{ г/см}^3$ (табл. 2).

Необходимо отметить наличие некоторого несоответствия интенсивностей линий на рентгенограмме гексагональной сурьмы (при $90-100$ кбар) по

Таблица 2

hkl	$d_{\text{выч}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{набл}}, \text{ \AA}$	I
010	2,88	2,88	оч. слаб.
002	2,64	2,63	сильн.
101	2,53	2,53	средн.
012	1,95	1,97	средн.
110	1,67	нет	
		1,71 (P)	диффузн.
112	1,41	1,40	средн.
201	1,39		

сравнению с обычно наблюдаемыми в такого рода структурах, например в магнии. Так, относительные интенсивности трех первых линий (010), (002) и (101) в сурьме: очень слабая, сильная, средняя, а для магния: средняя, средняя и сильная. Картина, наблюдаемая в сурьме, сходна с данными для α -лантана (³), у которого отражение (002) оказывается наиболее сильным, а (010) наиболее слабым. Авторы (³) считают, что нарушение нормального распределения интенсивностей является следствием поглощения образца более значительного при малых углах, и наличия ориентационного эффекта. В нашем случае надо учесть также искажение кристаллической решетки в результате негидростатичности давления. Картина осложняется наличием дифракционных полос бора и значительного фона (некогерентное рассеяние бора), накладывающихся на линии исследуемого вещества. Согласно данным Бриджмена, переход в сурьме при $85-90$ кбар является переходом первого рода со скачком объема $\Delta v/v = 3,7\%$. Наши данные не позволяют пока оценить чистый скачок объема в Sb при переходе от примитивной кубической к плотнейшей гексагональной структуре. Для этого необходима рентгенограмма смеси обеих фаз, получаемая при неполном фазовом переходе в образце.

Фазовые переходы в сурьме сопровождаются возрастанием координационного числа. При первом переходе из ромбоэдрической в примитивную кубическую структуру координационное число становится равным шести (вместо трех), при переходе в плотнейшую гексагональную — двенадцати. Соответственно атомный радиус Sb для координационного числа шесть составляет $1,48 \text{ \AA}$ ($p = 50$ кбар), для двенадцати — $1,64 \text{ \AA}$ ($p = 90$ кбар).

Таким образом, результаты рентгенографического анализа показали, что Sb при $p = 90$ кбар имеет плотную гексагональную структуру, характерную для многих типичных металлов в обычных условиях.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

Поступило
13 VI 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Art. Sci., 74, 425 (1942). ² Л. Ф. Верещагин, А. А. Семерчан и др., ДАН, 136, № 2 (1961). ³ J. C. Jamieson, A. W. Lawson, J. Appl. Phys., 33, № 3, 776 (1962). ⁴ J. C. Jamieson, Science, 139, № 3556, 762 (1963). ⁵ С. С. Кабалкина, З. В. Троицкая, ДАН, 151, № 5 (1963). ⁶ Kennedy La Mori, Progress in Very High Pressure Research, N. Y.—London, 1961, p. 304. ⁷ J. C. Lennan, McKay, Zs. anorg. Chem., 208, 275 (1932).