

# 高 压 相 图

沈 中 毅

(中国科学院物理研究所)

高压相图是压力作用下的物质状态图。高压相图可以给出在温度和压力的联合作用下固体的结构状态和相平衡的关系,揭示物质在高压下的许多特殊行为,也可以为高压合成技术和工艺提供有用的信息。

压力对相变的影响是上世纪研究气体液化时开始的。本世纪五十年代,人工合成金刚石的实践和理论上的兴趣,促进了高压相图的研究。目前,大部分元素都能在实验室中通过施加一定的高压而转向更致密的结构,有些元素还能出现丰富的高压变态。对稀土元素加压时,其结构按 hcp  $\rightarrow$  Sm 型结构  $\rightarrow$  dhcp (双密排六方结构)  $\rightarrow$  fcc 的次序变化,这些结构只是它们的密排晶面在压力作用下,感生的不同次序堆垛方式的表现。在更高的压力下,物质的另一种电子能态变得更加稳定,导致压力感生电子相变。高压相变服从某些固有规律,可惜至今它们还没有被我们完全掌握。

本文首先简单介绍高压相图的测量技术,然后叙述  $P-T$  平面上相关系的一些基本准则及各相区结构的初步规律,最后列举几个具有典型高压物理现象以及几个对金刚石合成有重要关系的相图。

迄今只对元素和各种化合物的单组元  $P-T$  相图,作过较多的测定工作和较系统的资料收集和评价。希望详细了解这方面内容的读者可参阅文献[1—8]。文献[5]收集了1975年以前发表的740余种物质的  $P-T$  相图和高压相变的测定结果,它附有1100多篇参考文献,是目前最完整的权威性资料。Ross等人在此基础上编制了  $P-T$  相图的材料索引<sup>[6]</sup>。文献[6]收集了元素的高压相图,并附有较完整的晶体学及热

力学数据。美国高压数据中心也发表过一些收集到的物质系列的高压相图<sup>[3,4]</sup>。

## 一、测量技术

从原则上说,高压  $P-T$  相图和常压  $x-T$  相图的测量原理是相同的,即高压相变时伴随的物理性能变化都可用来表征相变的开始。高压下的差热测量和电阻测量是常规的有效原位测量法。体积不连续法是检测高压相变的简单有效方法之一,它特别适用于用 DTA (差热分析) 法难于测定的缓慢相变。把样品从压力下淬火到常态的研究方法有时是很方便的。这样可以用相消失法来逼近相界。虽然严格地说,那些能用淬火方法保存下来的相有可能以中间结构的形式存在,但对一些非常缓慢的相变,这个方法仍经常被使用。高压 X-线衍射法则能和上述方法配合,以测定相变前后的晶体结构。这种方法也能测定相变前后的体积变化。但由于实验工作量的限制,不常用它来测定相界。

一般采用恒定压力下改变温度的方法以检测相变(首先完成压力和温度的精确标定)。在不同压力下,相变温度的变化给出相界的轨迹。在相界走向和温度轴接近平行时,需要改用恒定温度下变动压力的测定方式。此时应当用体积不连续法测量,因为应用热分析法测量时,由于压缩热效应会对 DTA 测量产生很大的干扰。在画出  $P-T$  平面上各相界的走向和确切位置时,还要考虑到相平衡必须满足相律的基本规则和后面谈到的一些热力学关系。同类物质的已知的相图,也可以作为判断和确定相的存在或相界方位的重要参考。

高压下相变的滞后现象往往是特别严重的。在升温或降温时，测得的相变温度可能产生很大的偏离。升、降压力时的测量结果则可能相差更大。必须根据情况作具体分析，以确定真正的平衡数值<sup>[9]</sup>。对于固-液相变，一般取升温熔化的温度作为相变的平衡温度，因为对大多数物质，难于产生过热现象而很易产生过冷现象。在固态介质中，非静水压的剪切作用以及颗粒状样品在受到外压时相互间的局部挤压作用，都可影响相平衡条件。但这些作用究竟有多大的份量，要根据不同的材料作具体分析。

## 二、P-T 相图中的相平衡条件

P-T 平面上衡量各相平衡的极有用的关系式是众所周知的 Clapyron (克拉珀龙) 方程:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}, \quad (1)$$

式中 T, P 为相变温度及压力, ΔV, ΔS, ΔH 分别为相变前后的体积、熵及焓的增量。

### 1. 相界的走向和曲率

在大多数情况下，物质的高温相总是具有较高的熵值。但这并不意味着高温相一定具有较大的体积。高压相则必然具有更紧密的结构，故压力感生相变一般与温度感生相变有相反的体积变化。所以高压相既可以是高温相[图 1(c), 1(e)], 也可以是低温相[图 1(a), 1(b), 1(d)]。图 1(c) 的情况比较少见，因为常压下高温相总是趋向疏松结构，但实际上也确实存在体积收缩的温度感生相变。压力感生相变的 ΔV 总是负值，而 ΔS 则可以是正值，也可以是负值。

Clapyron 方程的二阶微分可以确定相界弯曲的倾向:

$$\frac{d}{dP} \left( \frac{dT}{dP} \right) = \frac{1}{\Delta V} \cdot \frac{dT}{dP} \left[ \left( \frac{\partial \Delta V}{\partial P} \right)_T + 2 \left( \frac{dT}{dP} \right) \left( \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{dT}{dP} \right)^2 \frac{\Delta c_p}{T} \right]. \quad (2)$$

如果(2)式为正值，则相界具有正的曲率，反之

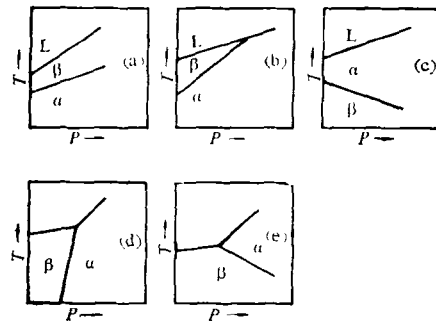


图 1 P-T 平面上相界的走向和三相点的形成条件

则凸向上方。但是，要精确地测定(2)式中所包含的等温压缩率、体膨胀系数和等压比热是比较困难的，实际上相界的走向往往仍按实验测定。Bridgman<sup>[10]</sup>在大量实验的基础上，对液-固相变(熔化曲线)提出了一个经验不等式，它可以帮助我们判断 P-T 相图中平衡相界的走向:

$$-\left( \frac{\partial \Delta V}{\partial P} \right)_T \geq \left( \frac{dT}{dP} \right) \left( \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P \geq \left( \frac{dT}{dP} \right)^2 \frac{\Delta c_p}{T}. \quad (3)$$

### 2. 三相点上的平衡

如果在 P-T 平面上存在两条相界，它们是否能够相交而形成一个三相点呢？Kaufman<sup>[11]</sup>在 Clapyron 方程的基础上提出了一个有用的判断方法(图 1)。假设在 P-T 平面上存在一个液相 L 及两种不同结构的固相 α 和 β，它们的比容存在关系式  $V_L > V_\beta > V_\alpha$ ，则根据不同条件，可以出现下述情况:

(1) 物质在常压下有型性相变  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ，α 为低温相，β 为高温相，则当  $(V_L - V_\beta)/(S_L - S_\beta) > (V_L - V_\alpha)/(S_L - S_\alpha)$  时，存在 L-α-β 三相点 [图 1(b)]，不等式反向时三相点不出现 [图 1(a)]。

(2) 如果在常压下，β 为低温相，α 为高温相，则不存在 L-α-β 三相点 [图 1(c)]。

(3) 如常压下不存在  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  多型性相变，而 β 为常压相，则可以存在三相点。当  $S_\beta < S_\alpha$  时，随着温度升高，α-β 的相变压力降低 [图 1(e)]；若  $S_\beta > S_\alpha$  时，α-β 相变压力随温度的

增高而增加[图 1(d)].

在实验测定了某种物质在三相点附近的比容后,应用 Clapyron 方程还可以对测得的相图作一些有用的检验<sup>[12]</sup>.

设  $\Delta V_{ij} \equiv V_i - V_j$ ,  $Y_{ij} \equiv \left(\frac{dP}{dT}\right)_{ij}$ , 则有

$$\Delta V_{\gamma\alpha} = \frac{Y_{\beta\gamma} - Y_{\alpha\beta}}{Y_{\gamma\alpha} - Y_{\beta\gamma}} \cdot \Delta V_{\alpha\beta} \quad (4)$$

相反,如果测定了三相点上每条相界的斜率,则只要知道任意二相的比容差,就可以得到另外两个相应的数值.

### 三、 $P$ - $T$ 相图和高压相结构的预测

从原则上说,高压相变的条件可以从理论上用多种方法来计算.但由于高压相变时往往只有很小的自由能差,因此目前理论计算的精度往往达不到要求.压力感生不同结构之间的自由能差( $\int \Delta V dp$ )与它们的结合能相比要小得多,它经常与理论计算结合能的误差有相同数量级甚至更小.因此,尽管正在进行各种努力并已有一些局部的成效,从总的情况来看,目前用理论计算预测高压相变和相图还是不现实的. $P$ - $T$  相图仍然主要依靠实验方法测定.

尽管如此,人们还是从大量实验观测的结果中,得到一些晶体化学方面的经验规律,并在很大程度上需要依赖这些经验规律来对测定的相图进行综合分析和评价.

高压相变总是向着致密的结构,即配位数增加的方向转变.例如碱金属卤化物在加压时,由四配位的纤锌矿(或闪锌矿)结构向着六配位的 NaCl(B1) 结构,再向着八配位的 CsCl(B2) 结构转变.有意思的是它们的 B1/B2 相变压力和阴离子几乎没有关系,却和阳离子的类型密切相关.例如钠的卤化物的 B1/B2 相变都在  $\sim 300$  kbar 附近发生,钾的卤化物在 19 kbar 左右发生相变,铷的卤化物在 4 kbar 时发生相变,而铯化物则在常压下已经是 B2 结构,表明 B1 结构只在负压下是稳定的(图 2).这个规律甚至在更为复杂的阴离子时也是成立

物理

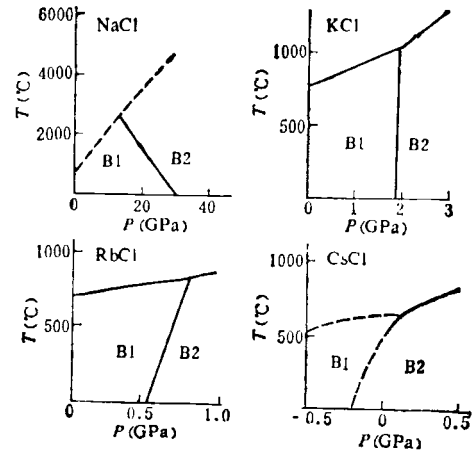


图 2 碱卤化合物 B1/B2 相变的规律性

的.例如 KCN 具有棒状阴离子,其 B1/B2 相变也在 20 kbar 附近发生;  $\text{KNO}_2$  阴离子是 V 形的,其相应转变压力只低了 3—8 kbar.因此,具有复杂形状阴离子或阳离子的 X-Y 型化合物的行为,可以由相应的同类物质的相图来预测.随着压力的增加,高压相结构按相同的配位关系变化,但它们的有序度却可能不同.有序度是随温度升高而减小的,而其配位数则随压力而增加.因此,这类化合物中很多盐类的高压相图中,与熔化曲线毗邻的固相区往往并不是 B1 或 B2 结构.

高压相变的另一个明显趋向是阳离子半径的增加与压力的增高是等价的.例如,如果某种钾盐和相应的铷盐不属相同结构,则钾盐在高压下可望变为铷盐结构.同理,如果二者在常压下有相同的结构,则具有较大阳离子的化合物将在较低压力下产生相变.

### 四、几个典型的高压相图

目前已测定的  $P$ - $T$  相图的物质有几百种.对一些重要的材料,如碳、铋、水等的高压相变和相图,都已有数十篇文献报道.

#### 1. Cs 的相图

Cs 的高压相图已有很多测定工作.图 3 为这些测量的综合结果.

Cs-I 为常压相, bcc 结构. Cs-II 及 Cs-III 为 fcc 结构,它们在转变时有 9% 的体积收缩.

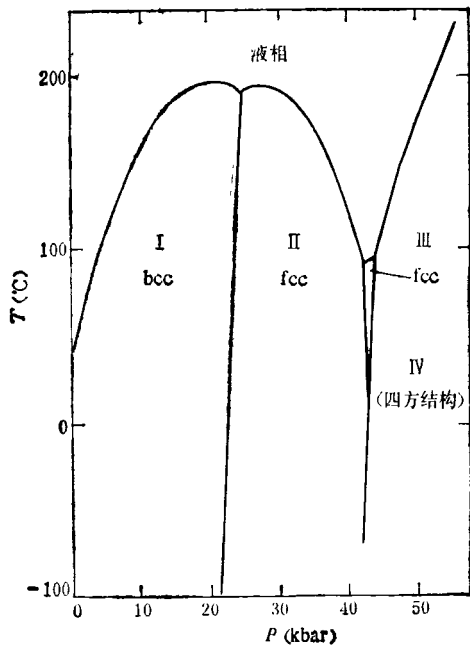


图3 Cs 的高压相图

Sternheimer<sup>[13]</sup> 认为这是由于在压力作用下, Cs 的 6s 电子向着 5d 能级崩塌的结果。在初期, Cs-II  $\rightarrow$  Cs-III 以及 Cs-III  $\rightarrow$  Cs-IV 两个相变被认为是同一过程而未被分辨。后来 Hall 和 Jayaraman 等人先后确认了两个相变并测定了相界上的少数点。II-III-IV 三相点很难确定, 因为两条相界接近平行。后来测定它位于 41 kbar 和 7°C 之处。近来已经确定 Cs-IV 属于八配位的四方结构<sup>[14]</sup>, 这是在金刚石压砧上用位置灵敏探测器测定的, 它在 1.5K 以下呈超导性。除图 3 中的各相外, 在 0.14Mbar 附近室温处还发现了一个 Cs-V 相。

Cs 的  $P$ - $T$  相图特点是, 熔化曲线上出现两个极大值。17 kbar 附近的极大值, 可以解释为液体配位数随压力增加的结果 (即在负的斜率处液态铯比 bcc 铯有较大的压缩率)。但是, Cs-II 相的极大值则不能用此方法解释, 因为 fcc 代表最大的密排结构。fcc 金属的熔点应当随压力的增加而单调地增加。Jayaraman<sup>[15]</sup> 在 Cs-II  $\rightarrow$  Cs-III 转变的 6s 电子崩塌的基础上, 提出了在熔体中要先于固体中相变的设想。他认为, 上述转变在固态下 42.5 kbar 时是突然发生的, 而在熔体中, 则远在这个压力以下就已开

始。液态中较早发生的相变导致了 Cs-II 相的熔化曲线具有负的斜率。Simozar<sup>[16]</sup> 基于铯存在三种不同电子构型, 用统计力学方法计算了它在 60 kbar 以下的熔化曲线以及其它热力学量, 所得结果和实验符合极好。

## 2. Ce 的相图

Ce 在常压下有多个多型性转变。 $\gamma$ -Ce  $\rightarrow$   $\alpha$ -Ce 的压力感生相变是 Bridgman 很早就发现的。相变前后均为 fcc 结构, 但体积减小 10%。这是由于在压力作用下, Ce 中 4f 电子的去局

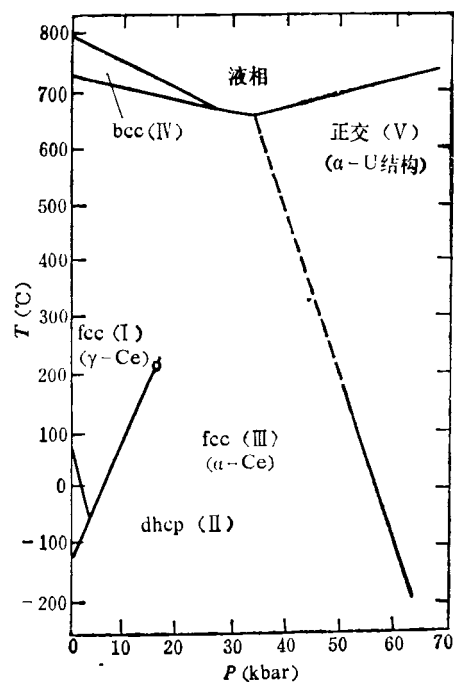


图4 Ce 的高压相图

域化过程而产生的<sup>[17]</sup>。此时, Ce 从三价逐渐转变为四价。这个过程也许是迄今研究得最多的一个压力感生电子相变。

Ce 的  $\gamma$ - $\alpha$  相界在 14.5 kbar、480K 处中断 (图 4), 它很象水的  $P$ - $T$  相图中的汽-液相界在某一压力 (217.7bar) 及温度 (374°C) 下中断的情况。相变时潜热的大小和体积的变化都沿着相界向上而不断减小, 并当到达某一点时消失。各种测量都证实该处存在一个临界点。这是迄今所发现唯一的固-固相界的临界点。由于测量结果对杂质的敏感性, 目前报道的临界点的位置还不很一致。

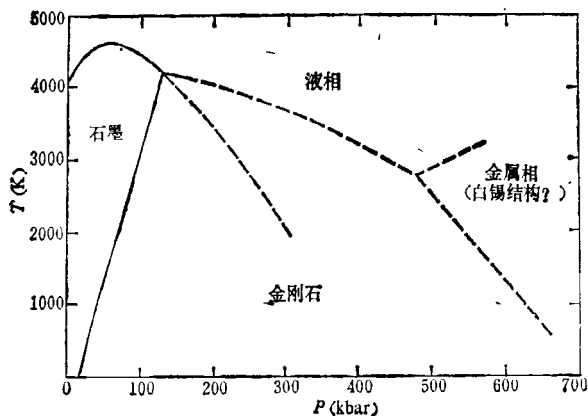


图5 C的高压相图

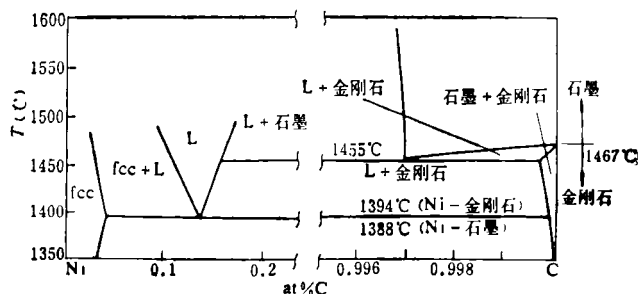


图6 Ni-C 二元系在 54kbar 下的相图

铈的熔化曲线在 31.5kbar 附近出现一个极小值。过去人们把这个极小值的出现和  $\gamma$ - $\alpha$  相界联系起来，因为它正好位于这个中断了的相界的延长线上。这样，我们仍然可以象解释铯的熔化曲线那样来解释铈熔化曲线的负的斜率。这就是说，铈熔体中部分 4f 电子的去局域化过程使熔体在较小压力下达到较大的密度。极小值后正的斜率，可以解释为固体中  $\gamma \rightarrow \alpha$  的连续相变而使密度随压力有反常增加，因为此时固态已处于超临界范围以内。七十年代初，在 55 kbar 处又发现了一个由  $\alpha$ -Ce 变成正交的  $\alpha$ -U 结构的 (Ce-V) 相变。Kiwi<sup>[18]</sup> 等人认为 Ce-V 相可能是完全四价的。按目前测定的  $\alpha$ -Ce—Ce-V 相界走向看来，铈熔化曲线上的极小值很可能是 fcc-正交-液相的三相点，而不是  $\gamma$ - $\alpha$  相界以上超临界区中的反常行为造成的。这种观点还有待于 III-V 相界的精确测定来证实。此外，还报道过室温时在 0.13Mbar 处，发

物理

现了另一个 Ce-V  $\rightarrow$  Ce-VI 的相变。

### 3. C 的 $P$ - $T$ 相图及高压下 Ni-C 的 $x$ - $T$ 相图

尽管由于 C 的超高熔点造成相图测量上的困难，但由于实用的要求，仍有大量的研究工作集中在它的相图的测量和计算方面。图 5 为 C 的相图，它是大量静态的和动态的压力实验以及一系列理论计算结果的综合碳的液相-石墨-金刚石三相点处于 110kbar, 4,000K 附近。石墨-金刚石在 1000°C 以下的平衡相界，是 Berman 及 Simon<sup>[19]</sup> 应用已有的热力学数据进行计算后得到的，并且外推到更高的压力和温度范围。已经发现，在 1Mbar 附近金刚石还存在一个金属化相变。此外，还发现过碳的两个多型体——Lonsdaleite 和 Chaotite 在  $P$ - $T$  相图中，是否有它们的稳定区域尚不清楚。

对石墨  $\rightarrow$  金刚石的相变动力学研究表明，在这个转变过程中存在一个能量很高的中间态，因而需要原子有很高的激活能。为了提高反应速度，采用了触媒方法，才使人工合成金刚石在工业规模上取得成功。作为触媒的过渡金属及它们的合金在提高反应速率中的作用机制仍有不同的解释。Strong 等人<sup>[20]</sup> 提出了一种液相理论。他们根据 Ni-C 二元相图的一个高压截面(图 6)认为，在用镍作触媒时，金刚石生长温度应处于 1455—1394°C 之间。因为从图 6 可知，在 54kbar 压力以上，这个区域中是金属液相和金刚石的共存区，因此碳原子可以从石墨经镍的熔体到达金刚石晶核，源源不断地供给金刚石的生长，而不需要克服很高的位垒。

### 参 考 文 献

- [1] W. Klement, Jr. and A. Jayaraman, *Prog. Solid State Chem.*, 3 (1966), 289.
- [2] 金子武次郎等, 日本金属学会会报, 8(1969), 473; 9 (1970), 231.
- [3] Leo Merrill, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6(1977), 1205.
- [4] J. F. Cannon, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 3 (1974), 781.

- [5] C. W. F. T. Pistorious, *Prog. Solid State Chem.*, **11**(1975), 1.
- [6] Е. Ю. Тонков, Фазовые Диаграммы Элементов при Высоком Давлении, Наука, (1979).
- [7] Landolt-Börnstein (Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology), Group IV, Vol. 4, High-Pressure Properties of Matter, Springer-Verag, (1980), pp2—70.
- [8] J. Ross et al., *Prog. Solid State Chem.*, **12**(1977), 177.
- [9] S. Akimoto et al., in High Pressure Science and Technology, Proceed, 7th Intern. AIRAPT Conf., B. Vodar and Ph. Marteau ed., Pergamon Press, (1980), Vol. I, 194.
- [10] P. W. Bridgman, The Physics of High Pressure, C. Bell and Sons, Ltd., (1952), London, 213.
- [11] L. Kaufman, in Solid Under Pressure, W. Paul and D. M. Warschauer eds., McGraw-Hill, (1963), 303.
- [12] I. L. Spain, in High Pressure Technology, Vol. II, I. L. Spain and J. Paauwe ed., Marcel Dekker Inc., (1977), 109.
- [13] R. Sternheimer, *Phys.Rev.*, **78**(1950), 235.
- [14] K. I. Takemura et al., in Physics of Solids Under High Pressure, S. S. Schilling and R. N. Shelton ed., North-Holland Pub. Com., (1981), 137; *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982), 1772.
- [15] A. Jayaraman et al., *Phys. Rev.*, **159**(1967), 527.
- [16] S. Simozar et al., *J. Phys. F*, **13**(1983), 1145.
- [17] S. H. Liu, in Physics of Solids Under High Pressure, S. S. Schilling and R. N. Shelton ed., North-Holland Pub. Comp., (1981), 327.
- [18] R. A. Kivi et al., *Phys. Rev. B*, **6**(1972), 3700.
- [19] R. Berman et al., *Z. Electrochem.*, **59**(1955), 333.
- [20] H. M. Strong et al., *J. Chem. Phys.*, **46**(1967), 3668.

## 第五届全国半导体物理学术会议在厦门举行

中国物理学会委托厦门大学物理系组织筹办的第五届全国半导体物理学术会议于1985年12月3—6日在厦门市举行。来自全国各地的研究所、高等院校以及有关工厂70个单位共230多名代表出席了会议。

大会征集到学术论文、工作报告401篇,会上交流论文387篇。内容涉及到材料物理、表面与界面、杂质缺陷与深能级、电子态与光学性质、非晶半导体、半导体器件物理与工艺等六个不同方面。这次会议显示了第四届会议以来我国半导体物理学在各个领域研究中所取得成绩,广泛地开展学术交流,展望今后我国半导体物理基础理论与应用基础、应用技术的发展前景。会议指出,“六五”期间,尤其是近两年来我国半导体物理学术水平有了新的提高,基础理论研究已经出现了具有我国特色的工作,应用基础与应用技术的研究不断受到重视并取得新进展。令人高兴地看到,半导体科学研究的队伍日益壮大并年青化,这是我国半导体科学兴旺发达的重要标志,从而也说明我国半导体物理学的发展是有希望的。

从会议收到的大量学术论文、工作报告表明,近年来我国半导体物理有些基础理论研究已进入国际先进行列,表面与界面电子态的研究更加深入。利用先进的实验手段和当代科学技术新成就开展新型材料制备和物理研究工作正在向纵深发展。与材料工作有关的杂质缺陷和深能级工作无论在方法上,还是在研究对象上都有了新发展。对辐照损伤以及非晶半导体、超晶格与调制结构的研究进一步得到加强,并取得显著成绩。此外,高迁移率的器件与多量子阱器件的研究

已经受到许多研究部门的重视。

大会期间,代表们听取了中国科学院学部委员、复旦大学校长谢希德教授作的《关于过渡金属硅化物及其和硅界面电子结构的理论研究》,清华大学李志坚教授作的《MOS新结构和界面物理的研究》,南京固体器件研究所林金庭总工程师作的《砷化镓集成电路和异质结器件进入重要发展阶段》以及参加第十一届国际非晶半导体学术会议的表——南京大学陈坤基、中山大学彭少麒作的《非晶半导体与超晶格半导体的新进展》等专题学术报告。

代表们一致认为,几年来,我国半导体物理研究既重视半导体体内又注意到表面与界面的工作,同时注意宏观性质与微观结构的联系。研究的范围不局限于单一学科,也注意到邻近的有关学科。同时强调了基础理论与应用基础,材料与器件,测试技术与计算机数据处理紧密配合,互相促进。只有这样,才有助于理论研究进一步深化,应用领域不断得到开拓,有利于和国民经济的密切联系。

会议希望广大科技工作者、工程技术人员继续努力,把基础理论研究工作做得更扎实一些,把应用技术工作开展的更活跃一些。各研究单位之间应加强信息交往、工作联系,争取多出论文,多出成果,积极创造条件为1990年国际半导体物理学术会议在我国召开而努力。

会议决定第六届全国半导体物理学术会议于1987年召开。

(林秀华)