УДК 539.89:536.652:546.18

V. L. Solozhenko[1,*], C. Lathe[2]
[1]LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord,
Villetaneuse, France
[2]GFZ Helmholtz Centre for Geosciences, Potsdam, Germany
**vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr*

Про плавлення фосфору з примітивною кубічною ґраткою під тиском

Плавлення фосфору з примітивною кубічною ґраткою досліджували за тисків 9–13 ГПа за допомогою синхротронної енергодисперсійної рентгенівської дифракції у пресі великого об'єму. Отримана крива плавлення має позитивний нахил 93(6) К/ГПа, що є суттєво нижчим за раніше опубліковану інформацію про нахил плавлення – 300(90) К/ГПа.

***Ключові слова**: фосфор, плавлення, високий тиск, висока температура.*

Фосфор з примітивною кубічною ґраткою (*Pm*-3*m*), *sc*-P [1–3], є (над)твердим алотропом високого тиску з твердістю за Кнупом ~ 25 ГПа, згідно з оцінками авторів, заснованими на термодинамічній [4] та Ляхова–Оганова [5] моделях твердості. З огляду на порівняно низький модуль всебічного стиску *sc*-P (B_0 = 70,7(9) ГПа; B' = 4,7(1) [3]), його твердість має стрімко зростати зі збільшенням тиску [6].

Нещодавно було запропоновано уточнену рівноважну фазову *p*, *T*-діаграму фосфору [7], яка описує експериментально спостережувані фазові співвідношення у твердому та рідкому фосфорі за тиску до 12 ГПа та температури до 2000 К. Однак дуже високий (300(90) К/ГПа) нахил кривої плавлення фосфору з примітивною кубічною ґраткою залишається сумнівним, особливо з огляду на те, що в більшості експериментів з плавлення поява рідкої фази супроводжувалася миттєвим викидом.

У даному дослідженні було вивчено плавлення фосфору з примітивною кубічною ґраткою в діапазоні тисків 9–13 ГПа за допомогою синхротронної енергодисперсійної рентгенівської дифракції у пресі великого об'єму.

Однофазний *sc*-P було синтезовано *in situ* з аморфного червоного фосфору (Sigma-Aldrich, 99,99 %) за допомогою послідовності фазових переходів у твердому стані: червоний – орторомбічний (*Cmca*) – ромбоедральний (*R*–3*m*) – примітивний кубічний кубічний (*Pm*–3*m*), під час стиснення до 9 ГПа та нагрівання до 800–1000 К у 6-поршневому багатонаковальному пресі Астер-15 (mavo LPQ6-1500-100), встановленому на лінії P61B синхротрона PETRA III, DESY [8]. Було використано збірки COMPRESS 10/5 з нагрівачами з ренієвої (Re) фольги та циліндричними капсулами з *h*BN [9]. Усі збірки були оснащені вікнами з B-епоксидної смоли, прозорими для рентгенівського випромінювання. Для оцінки тиску в зразку використовували *p*, *V*, *T*-рівняння стану для MgO [10], а температуру вимірювали термопарою типу W/Re D. У разі виходу з ладу термопари температуру оцінювали за допомогою калібрувальної кривої потужність–температура. Дифрактограми енергодисперсійної рентгенівської

© V. L. SOLOZHENKO, C. LATHE, 2026

дифракції отримували за допомогою двох Ge-детекторів, розташованих за значеннями 2θ, які дорівнювали 2,9703(8)° та 4,9966(6)°, що дало змогу охопити ширший діапазон *d*-інтервалів. Дані збирали в процесі стиснення та подальшого нагрівання після 100-секундного часу експозиції, а їхню візуалізацію та обробку здійснювали за допомогою програмного забезпечення PDIndexer [11].

Добре відомо, що зі зростанням температури розмір зерен порошку збільшується, утворюються крупні кристали, які мають тенденцію орієнтуватися вздовж певних напрямків у комірці високого тиску та розвивати переважну орієнтацію [12]. За таких обставин дифракційний сигнал може бути частково або навіть повністю втрачений під час використання одновимірної енергодисперсійної рентгенівської дифракції. Саме це спостерігали у разі фосфору за тисків понад 9 ГПа та температур понад 1500 К через значне зростання зерен. У даному разі однозначними критеріями для ідентифікації плавлення фосфору були поява широкої дифузної смуги рідини та значне падіння тиску в камері внаслідок зміни об'єму, спричиненої плавленням.

На рис. 1 показано типову картину енергодисперсійної рентгенівської дифракції розплавленого фосфору, яка демонструє асиметричну розмиту смугу рідини в діапазоні 60°–70°, а також інтенсивні лінії флуоресценції від компонентів збірно-розбірної конструкції, які не спостерігали до плавлення.

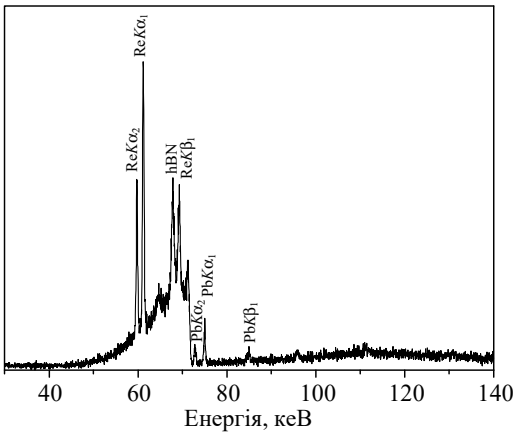


Рис. 1. Енергодисперсійна рентгенівська діфрактограма розплавленого фосфору за тиску 12,3 ГПа та температури 1875 К (2θ = 2,9703°).

Експериментальні дані щодо температури плавлення фосфору з примітивною кубічною ґраткою в діапазоні 9–13 ГПа наведено на рис. 2. Отримана крива плавлення (пунктирна лінія, побудована методом найменших квадратів) має додатний нахил 93(6) К/ГПа. Це значення значно нижче за раніше опублікований нахил кривої плавлення фосфору з примітивною кубічною ґраткою (300(90) К/ГПа [7]), але вище, ніж у ромбоедрального фосфору (58(2) К/ГПа [7]).

ПОДЯКИ

Автори висловлюють подяку доктору Шріканту Бхату (DESY), а також панам Рейк Зюнкель та Андреасу Еберту (GFZ) за допомогу в проведенні експериментів під високим тиском. Дослідження методом рентгенівської дифракції було проведено на лінії P61B синхротрона PETRA III у рамках часу, виділеного для проєктів I-20250830 EC та STP-20010448.

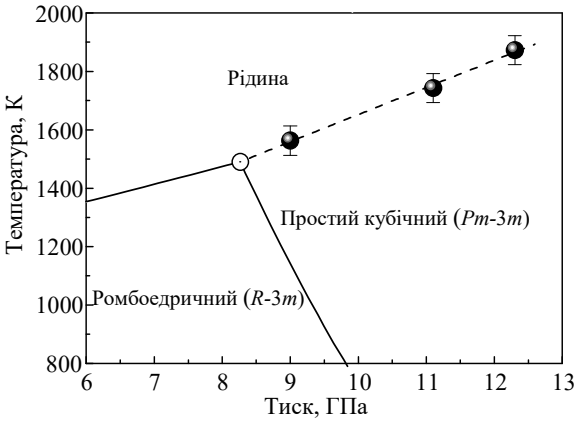


Рис. 2. Залежність температури плавлення фосфору з примітивною кубічною ґраткою від тиску: пунктирна лінія – лінійне наближення кривої плавлення, визначене методом найменших квадратів. Дані про положення ліній фазових рівноваг ромбоедричного алотропу з *sc*-P та з рідкою фазою взято з [7].

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

V. L. Solozhenko[1], C. Lathe[2]

[1]LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France

[2]GFZ Helmholtz Centre for Geosciences, Potsdam, Germany

On melting of simple cubic phosphorus under pressure

Melting of simple cubic phosphorus was studied at pressures of 9–13 GPa using synchrotron energy-dispersive X-ray diffraction in a large-volume press. The resulting melting curve exhibits a positive slope of 93(6) K/GPa which is significantly lower than the previously reported melting slope of 300(90) K/GPa.

***Keywords**: phosphorus, melting, high pressure, high temperature*

1. Jamieson J.C. Crystal structures adopted by black phosphorus at high pressures. *Science*. 1963. Vol. 139, no. 3561. P. 1291–1292. https://doi.org/10.1126/science.139.3561.1291
2. Kikegawa T., Iwasaki H. An X-ray diffraction study of lattice compression and phase transition of crystalline phosphorus. *Acta Cryst.* 1983. Vol. B39, no. 2. P. 158–164. https://doi.org/10.1107/S0108768183002220
3. Akahama Y., Kobayashi M., Kawamura H. Simple-cubic–simple-hexagonal transition in phosphorus under pressure. *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59, no. 13. P. 8520–8525. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.8520
4. Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. The interrelation between hardness and compressibility of substances and their structure and thermodynamic properties. *J. Superhard Mater*. 2008. Vol. 30, no. 6. P. 368–378. https://doi.org/10.3103/S1063457608060026
5. Lyakhov A.O., Oganov A.R. Evolutionary search for superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO_2. *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84, no. 9, art. 092103. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.092103
6. Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. Hardness of materials at high temperature and high pressure. *Phil. Mag.* 2009. Vol. 89, no. 25. P. 2117–2127. https://doi.org/10.1080/14786430903032563
7. Solozhenko V.L., Turkevich V. *p–T* phase diagram of phosphorus revisited. *J. Phys. Chem. C*. 2023. Vol. 127, no. 12. P. 6088–6092. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00687
8. Farla R., Bhat S., Sonntag S., Chanyshev A., Ma S., Ishii T., Liu Z., Néri A., Nishiyama N., Faria G.A., Wroblewski T., Schulte-Schrepping H., Drube W., Seecka O., Katsura T. Extreme

conditions research using the large-volume press at the P61B endstation, PETRA III. *J. Synchrotron Rad.* 2022. Vol. 29, no. 2. P. 409–423. https://doi.org/10.1107/S1600577522001047
9. Leinenweber K.D., Tyburczy J.A., Sharp T.G., Soignard E., Diedrich T., Petuskey W.B., Wang Y., Mosenfelder J.L. Cell assemblies for reproducible multi-anvil experiments (the COMPRES assemblies). *Am. Mineral.* 2012. Vol. 97, nos. 2–3. P. 353–368. https://doi.org/10.2138/am.2012.3844
10. Tange Y., Nishihara Y., Tsuchiya T. Unified analyses for *P-V-T* equation of state of MgO: A solution for pressure-scale problems in high *P-T* experiments. *J. Geophys. Res*. 2009. Vol. 114, art. B03208. https://doi.org/10.1029/2008JB005813
11. Seto Y., Nishio-Hamane D., Nagai T., Sata N. Development of a software suite on X-ray diffraction experiments. *Rev. High. Press. Sci. Technol.* 2010. Vol. 20. P. 269–276.
12. Ma Y., Mao H., Hemley R.J., Gramsch S.A., Shen G., Somayazulu M. Two-dimensional energy dispersive x-ray diffraction at high pressures and temperatures. *Rev. Sci. Instrum.* 2001. Vol. 72, no. 2. P. 1302–1305. https://doi.org/10.1063/1.1343865

Надійшла до редакції 09.07.26
Після доопрацювання 09.07.26
Прийнята до опублікування 13.07.26