

Структура твердых фаз SiH₄

А.И. Прохвятилов, Н.Н. Гальцов, Н.А. Клименко, М.А. Стржемечный

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: prokhvatilov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 6 октября 2007 г.

Проведены рентгеновские исследования поликристаллических образцов моносилана SiH₄ в области существования низкотемпературной и высокотемпературной фаз с использованием фото- и дифрактометрических методов. Установлено, что элементарные ячейки обеих фаз имеют моноклинную симметрию. Фазовый переход низкотемпературной фазы в высокотемпературную фазу сопровождается заметным скачком объема $\Delta V/V = 1,9\%$ и изменением числа молекул в ячейке от 4 до 32. Элементарная ячейка в низкотемпературной фазе (при $T = 6$ К) имеет параметры $a = (8,198 \pm 0,002)$ Å, $b = (4,601 \pm 0,001)$ Å, $c = (7,364 \pm 0,002)$ Å, $\beta = (90,32 \pm 0,08)^\circ$, объем $V = 41,85$ см³/моль и плотность $(0,78 \pm 0,05)$ г/см³. Высокотемпературная фаза существенно ориентационно разупорядочена, содержит $Z = 32$ молекулы в ячейке и имеет параметры $a = (13,660 \pm 0,003)$ Å, $b = (12,767 \pm 0,003)$ Å, $c = (13,333 \pm 0,003)$ Å, $\beta = (93,66 \pm 0,06)^\circ$, объем $V = 43,67$ см³/моль и плотность $0,735$ г/см³ при $T = 65$ К. Проведено сравнение структурных и ряда физических характеристик силана с соответствующими свойствами других кристаллов, образованных тетраэдрическими молекулами.

Проведено рентгеновські дослідження полікристалічних зразків моносилану SiH₄ в області існування низькотемпературної та високотемпературної фаз з використанням фото- та дифрактометричних методів. Встановлено, що елементарні комірки обох фаз мають моноклінну симетрію. Фазовий перехід з низькотемпературної до високотемпературної фази супроводжується значним стрибком об'єму $\Delta V/V = 1,9\%$ та зміною кількості молекул в комірці з 4 на 32. Елементарна комірка в низькотемпературній фазі (при 6 К) має параметри $a = (8,198 \pm 0,002)$ Å, $b = (4,401 \pm 0,001)$ Å, $c = (7,364 \pm 0,002)$ Å, $\beta = (90,32 \pm 0,08)^\circ$, об'єм $V = 41,85$ см³/моль та густину $(0,78 \pm 0,05)$ г/см³. Високотемпературна фаза є істотно орієнтаційно розупорядкованою та має 32 молекули в комірці з параметрами $a = (13,660 \pm 0,003)$ Å, $b = (12,767 \pm 0,003)$ Å, $c = (13,333 \pm 0,003)$ Å, $\beta = (93,66 \pm 0,08)^\circ$, об'єм $V = 43,67$ см³/моль та щільність $(0,735 \pm 0,05)$ г/см³ при $T = 65$ К. Проведено порівняння структурних та ряду фізичних характеристик силану з відповідними властивостями інших кристалів, які утворені тетраедричними молекулами.

PACS: **64.70.K**– Фазовые переходы в твердом состоянии;
61.66.–f Структура конкретных кристаллических твердых тел.

Ключевые слова: твердый силан, структура, параметры элементарной ячейки, фазовый переход.

Введение

В последнее время возобновился интерес к кристаллам, составленным из молекул типа XY₄, где X — элемент группы углерода, а Y — изотоп водорода или галоген. Этот «ренесанс» объясняется несколькими причинами, одной из которых является тот факт, что при относительно низких давлениях бинарные смеси с участием таких веществ (например, метан CH₄ с легким водородом [1]) образуют богатство твердых

фаз с четкими стехиометрическими составами; обнаружены и исследуются [2,3] новые кристаллические фазы легкого силана SiH₄ при высоких давлениях [4]. При высоких давлениях и низких температурах обнаружены металлизация [5] и переход силана в сверхпроводящее состояние [6]. Другая причина обусловлена поиском молекулярных систем на основе новых углеродных материалов, клатратов и других для хранения и легкого извлечения молекулярного водорода

как топлива будущего. В клатратных системах наличие метана (и, возможно, силана) служит положительным фактором, в частности, ввиду высокого содержания в нем водорода.

Исследование структуры и других термодинамических свойств твердого силана SiH_4 имеет достаточно давнюю историю. Слабость межмолекулярного взаимодействия в твердом SiH_4 подтверждается тем, что фундаментальные частоты в ИК спектрах [7] различаются мало в жидкой и высокотемпературной кристаллической (традиционно обозначаемой I) фазах. Установлено также [7], что при переходе в низкотемпературную твердую фазу II вырожденные ИК линии спектра расщепляются, что свидетельствует о понижении симметрии на переходе. Кристаллы фазы II нецентросимметричны, и точечные группы симметрии не содержат осей 3-го и более высоких порядков. Большая часть выводов работы [7] была подтверждена и расширена последующими спектроскопическими данными. Фурнье с соавторами [8] высказали предположение, что для фазы II силанов SiH_4 и SiD_4 наиболее вероятными являются тетрагональная, тригональная или гексагональная элементарные ячейки. Побочным, но важным результатом ИК спектроскопии [9] матрично изолированных молекул SiHD_3 в кристаллах SiD_4 было обнаружение при $T = 38$ К еще одного фазового превращения (предположительно 2-го рода) в SiD_4 , причем узловая симметрия в самой низкотемпературной фазе SiH_4 должна быть низкой (C_1).

Явление спин-ядерной конверсии в твердых силанах, по аналогии с твердыми метанами (см. обсуждение в последнем разделе), должно иметь непосредственное отношение к проблеме фазовых переходов во всем ряду изотопозамещенных силанов. Попытки обнаружить конверсию в SiH_4 с помощью ЯМР методик [10,11] оказались безуспешными.

Первая попытка определения типа решетки твердых фаз легкого силана структурными методами была предпринята Клейном с соавторами [12]. На основе полученных при азотной и гелиевой температурах фоторентгенограмм было установлено, что обе твердые фазы силана имеют решетку более низкой симметрии, чем кубическая. Однако полученные рентгенограммы содержали количество линий, недостаточное для надежного определения типа ячейки. Более детальные структурные исследования SiH_4 были затем выполнены на поликристаллических образцах при азотной и гелиевой температурах [13]. Благодаря более чувствительной технике регистрации рентгеновских отражений получен относительно большой массив отражений, позволивший авторам провести индентификацию рентгенограмм и поиск типа ячейки. Авторы пришли к выводу, что высокотемпературная фаза имеет тетрагональную ячейку с параметрами $a = 12,5$ Å, $b = 14,2$ Å

с $Z = 32$ и плотностью $\rho = (0,76 \pm 0,03)$ г/см³. Определен также коэффициент линейного теплового расширения, при 77 К равный $\alpha = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ 1/К. Явного различия структур низко- и высокотемпературной фаз обнаружено не было, а низкотемпературной фазе приписывалась объемно центрированная тетрагональная решетка, но более низкой симметрии $I4$ или $I4/m$. Эти результаты, однако, противоречили выводам спектроскопических работ [7,14] о сильном ориентационном разупорядочении молекул в высокотемпературной фазе SiH_4 . Для пластических фаз простейших молекулярных кристаллов, как правило, характерны плотноупакованные кубические ГЦК или гексагональные ГПУ структуры [15].

Структурные исследования дейтерированного силана SiD_4 впервые проведены нейтронографическим методом [16] на поликристаллических образцах при четырех температурах от 6,9 до 85,5 К. Подтверждено существование трех фаз [9] в твердом SiD_4 , однако ни одна из них не изоструктурна фазам метана. Высокотемпературная фаза I была удовлетворительно проиндентифицирована в рамках предложенной ранее [13] тетрагональной ячейки. Однако полученные правила погасания не соответствовали объемно центрированной ячейке. Фазе I при 85,5 К приписывалась ячейка с параметрами $a = 12,63$ Å, $b = 14,34$ Å. При определении параметров решетки учитывался полученный ранее [13] коэффициент теплового расширения высокотемпературной фазы легкого силана. При понижении температуры, в отличие от предыдущих наблюдений [13], дифракционная картина существенно изменялась при переходе как в фазу II, так и в фазу III. К сожалению, полученного количества отражений было недостаточно для надежного определения типа ячейки этих фаз. Предполагалось, однако, что при переходе от высокотемпературной фазы I к средней фазе II и далее к низкотемпературной фазе III происходит последовательное понижение симметрии элементарной ячейки и уменьшение количества независимых молекул.

Отметим несколько деталей, важных для дальнейшего анализа результатов структурных исследований силанов. Из нейтронографических данных Леграна и Пресса [16] следует, что полное дейтерозамещение водорода в силане SiH_4 не влияет на тип структуры фаз I и II: они для обоих силанов полностью изоструктурны. В этом отношении картина аналогична наблюдаемой в твердых метанах CH_4 и CD_4 [15]. Происходит только повышение температуры фазового перехода I–II и уменьшение молярного объема ячейки. Кроме того, в дейтерированном силане появляется еще один фазовый переход, что также соответствует картине в твердом CD_4 . Однако все фазы SiD_4 и соответствующие им фазы CD_4 не изоструктурны и ни

одна из фаз обоих силанов не имеет решетку кубической симметрии.

Таким образом, из проведенного анализа следует, что к моменту выполнения данной работы, несмотря на большое количество работ, имелась неполная и противоречивая информация как о структуре фаз силана SiH₄, так и о точечной симметрии молекул. Структурная задача оставалась нерешенной даже на первом этапе определения типа решеток Браве низкотемпературной и высокотемпературной модификаций. В этой связи требовалось проведение дополнительных исследований с использованием как различных взаимно дополняющих методик, позволяющих с относительно высокой точностью получить как можно больший набор экспериментальных отражений, так и усовершенствованные математические приемы работы с массивами данных порошковой дифрактометрии. В процессе анализа полученного нами массива структурных данных предполагалось максимально учесть информацию о структуре фаз и фазовых переходах тетрагалоидов метана и других кристаллов, образованных тетраэдрическими молекулами. Выводы о структуре фаз силана будут также базироваться на аналогиях со структурными и другими физическими свойствами твердых соединений типа XY₄.

Методика эксперимента

Экспериментальные результаты получены на дифрактометре ДРОН-3М с использованием K α излучения медного анода с $\lambda_{av} = 1,54178 \text{ \AA}$. Образцы твердого поликристаллического силана SiH₄ выращивали непосредственно в гелиевом рентгеновском криостате при конденсации газа исследуемого вещества на плоскую медную подложку. Конденсация производилась при температуре 40 К несколькими малыми порциями, затем образец толщиной до 0,1 мм отжигали при 50 К в течение 0,5 часа. До и после отжига записывали контрольные дифрактограммы. Образец затем охлаждали до 6 К и в режиме нагрева с шагом по температуре 5–10 К производили съемку рентгенограмм в относительно широком интервале углов дифракции $2\Theta = 20 - 60^\circ$, в котором экспериментально было возможно зафиксировать отражения. Измерение и стабилизацию температуры образцов осуществляли с погрешностью не более $\pm 0,1 \text{ К}$. Погрешность определения межплоскостных расстояний и параметров решетки находилась в пределах $\pm 0,02\%$. С целью получения дополнительной и более полной информации о дифракционной картине производили также съемки фоторентгенограмм. Это позволило при достаточно больших экспозициях (до 3 часов) кроме интенсивных линий выявить значительное количество более слабых и очень слабых линий, не всегда фиксируемых

стандартным методом. Процедура получения фоторентгенограмм была следующей. После проведения юстировки образца и записи дифрактограммы на гониометр устанавливали специальную цилиндрическую кассету с рентгеновской пленкой в светозащитном конверте. Радиус кассеты практически соответствовал расстоянию от оси гониометра до приемной щели счетчика импульсов. Отметка на пленке нуля отсчета производилась располовиненным поверхностью образца первичным рентгеновским пучком при юстировочном режиме дифрактометра. Затем поверхность образца поворачивали на угол Θ , соответствующий выбранной группе отражений, и в рабочем режиме дифрактометра производили съемку фоторентгенограмм при экспозиции до 3 часов. Измерения положений дифракционных отражений выполнены на компараторе ИЗА-2. Интенсивности дифракционных линий были оценены по визуальной пятибальной шкале. Использование фотометода в дополнение к дифрактометрии позволило проанализировать почти вдвое больший массив отражений и, что также важно, определить начало интенсивной рекристаллизации, которая была заметной только в высокотемпературной фазе при температурах выше 75 К.

Конечно, наиболее надежно кристаллическая структура веществ определяется при анализе дифракционных данных, полученных для монокристаллов. Однако для криокристаллов получение таких данных часто невозможно или сопряжено со значительными трудностями. Во-первых, криокристаллы имеют довольно низкие температуры плавления, что усложняет процедуру выращивания монокристаллов. Во-вторых, ряд простейших молекулярных веществ, в том числе и силаны, имеют фазовые переходы, сопровождаемые значительными скачками объема. Вследствие этого, если даже и удастся вырастить качественные монокристаллы вблизи точки плавления, то они разрушаются при фазовом переходе в низкотемпературную фазу. В связи с этим в большинстве случаев анализ структуры криокристаллов вынужденно проводится на основе данных об угловом положении и интенсивности отражений от поликристаллов.

Порошковый метод установления структуры веществ по сравнению с монокристалльным методом обладает ограниченными возможностями. В основном это связано с тем, что в анализе используется сравнительно небольшой набор интенсивностей отражений, измеренных с меньшей точностью. Кроме того, однозначное решение структурной задачи затрудняется возможным присутствием в образцах текстуры, напряжений, дефектов решетки, макроблоков, перекрытием ряда отражений и др.

Определение кристаллической структуры обычно проводится в два этапа. На первом этапе на основе

экспериментального массива углов отражений определяется тип элементарной ячейки, ее параметры, количество молекул в ней и из анализа проведенного индирования плоскостей отражения устанавливаются основные правила погасания отражений. Последняя процедура позволяет предложить возможные пространственные группы симметрии. На втором этапе исследование структур проводится путем создания различных моделей взаимного ориентационного положения молекул в элементарной ячейке предполагаемой пространственной группы симметрии и расчета интенсивности отражений.

В последнее время благодаря развитию математических методов восстановления структуры по данным порошковой дифрактометрии стало возможным определение типа решетки даже низкосимметричных кристаллов. В данной работе использована программа Dicvol [17], основанная на модифицированном методе Ито итерационного перебора некомпланарных векторов обратной решетки с целью определения в одной из сингоний элементарной ячейки, соответствующей наилучшему согласию расчетной и экспериментальной рентгенограмм.

Результаты и их обсуждение

Из проведенных экспериментов следует, что дифракционные картины низкотемпературной ($T < 63,45$ К) и высокотемпературной ($T > 63,45$ К) фаз легкого силана SiH_4 заметно различаются по количеству, угловым положениям и интенсивности отражений. Наши результаты не подтверждают выводы работы [13] о том, что при фазовом переходе в силане рентгенографическая дифракционная картина практически не изменяется и обе фазы имеют объемно центрированную тетрагональную ячейку. Представленные на рис. 1 рентгенограммы низко- и высокотемпературной фаз легкого силана SiH_4 качественно соответствуют картине нейтронной дифрактометрии [16] для средней и высокотемпературной фаз тяжелого силана SiD_4 . Таким образом, выводы настоящих исследований и работы [16] практически совпадают и свидетельствуют об изменении симметрии кристаллов как легкого, так и тяжелого силанов на высокотемпературном фазовом переходе.

Результаты обработки фото- и дифрактограмм низкотемпературной фазы SiH_4 приведены в табл. 1. Как и ожидалось, на фоторентгенограммах можно различить заметно больше линий, чем на дифрактограммах. При фотографическом методе регистрации в результате длительной экспозиции выявляется много слабых линий, которые не разрешались при выбранных нами оптимальных режимах дифрактометрии. Полученная при 6 К дифракционная картина сохраняется во всем интервале существования низкотемпературной фазы.

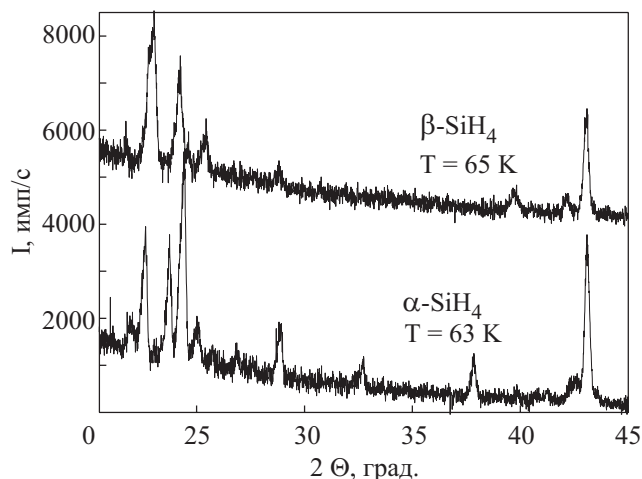


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы низкотемпературной ($T = 63$ К) и высокотемпературной ($T = 65$ К) фаз силана SiH_4 . Дифрактограммы смещены по вертикали друг относительно друга для удобства восприятия.

С повышением температуры происходит только смещение линий к малым углам, что обусловлено тепловым расширением кристалла.

На базе экспериментального набора векторов обратной решетки низкотемпературной фазы был проведен поиск возможных типов решеток. Расчеты проведены с учетом плотности и молекулярной массы силана. На основании проведенного выше анализа литературных источников и вида полученных нами рентгенограмм из расчетов исключались кубическая и гексагональные сингонии. В результате оказалось, что из всех возможных типов решеток экспериментальным данным удовлетворяет только решетка моноклинной симметрии с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Выбранная моноклинная решетка при $T = 6$ К имеет параметры $a = (8,198 \pm 0,002)$ Å, $b = (4,601 \pm 0,001)$ Å, $c = (7,364 \pm 0,002)$ Å, $\beta = (90,32 \pm 0,08)^\circ$ и объем $V = 277,94$ Å³ ($41,85$ см³/моль). Данный объем ячейки соответствует значению рентгеновской плотности $\rho = (0,78 \pm 0,05)$ г/см³. Наиболее характерная дифрактограмма низкотемпературной фазы силана с указанием индексов плоскостей отражения в соответствии с установленной моноклинной ячейкой приведена на рис. 2.

При независимом индировании дифрактограмм α - SiH_4 при 60 К была установлена, как и при 6 К, моноклинная структура с параметрами решетки $a = (8,296 \pm 0,002)$ Å, $b = (4,612 \pm 0,001)$ Å, $c = (7,440 \pm 0,001)$ Å, $\beta = (90,30 \pm 0,06)^\circ$, объемом $V = 284,62$ Å³ ($42,85$ см³/моль) и плотностью $\rho = (0,75 \pm 0,05)$ г/см³. Полученные значения рентгеновской плотности при 6 и 60 К удовлетворительно согласуются с данными [13] пикнометрических измерений для 77 К

Таблица 1. Угловое положение 2Θ и интенсивности I рентгеновских отражений hkl при дифрактометрическом и фотографическом методах регистрации в низкотемпературной фазе силана SiH₄ при $T = 6$ К. Величины $\Delta 2\Theta$ и ΔQ отражают расхождение экспериментальных и расчетных значений углов отражения и векторов обратной решетки.

Дифрактограмма		Расчет				Фото	
2Θ , град	I , имп/с	(hkl)	$2\Theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\Theta$	ΔQ	2Θ , град	I_{rel}^*
—	—	2 0 0	21,707	0,003	0,00005	21,71	о.сл.
22,16	102	110	22,163	-0,003	0,00005	22,18	ср.
22,78	673	011	22,793	-0,013	0,0001	22,84	о.с.
24,12	471	002	24,171	-0,051	0,0003	24,14	с.
24,78	1068	$\bar{2}$ 0 1	24,823	-0,043	0,0003	24,77	о.с.
—	—	2 0 1	24,943	—	—	—	—
25,28	63	$\bar{1}$ 1 1	25,257	0,024	-0,0001	25,30	ср.
—	—	1 1 1	25,316	—	—	—	о.сл.
—	—	$\bar{1}$ 0 2	26,487	0,063	—	—	—
—	—	1 0 2	26,599	0,059	0,0005	26,54	о.сл.
29,19	325	210	29,201	-0,01	0,0002	29,22	о.с.
—	—	0 1 2	31,115	—	—	—	—
31,645	20	$\bar{2}$ 1 1	31,634	0,011	0,0001	—	—
31,86	22	2 1 1	31,731	-0,011	0,0001	31,72	сл.
—	—	3 0 0	32,813	—	—	—	—
—	—	$\bar{1}$ 1 2	32,979	—	—	—	—
33,06	86	1 1 2	33,072	-0,011	0,0001	33,06	ср.
—	—	$\bar{2}$ 1 2	38,176	—	—	—	—
—	—	$\bar{1}$ 0 3	38,218	-0,028	0,0002	38,19	ср.
—	—	2 1 2	38,339	-0,039	0,0004	—	—
38,30	225	103	38,340	-0,040	0,0004	—	—
—	—	2 1 2	38,341	—	—	—	—
—	—	3 1 0	38,347	—	—	—	—
—	—	$\bar{3}$ 1 1	40,269	—	—	—	—
40,36	54	3 1 1	40,386	-0,026	0,0002	40,41	ср.
—	—	1 2 0	40,748	—	—	—	сл.
—	—	$\bar{3}$ 0 2	41,054	—	—	40,98	сл.
—	—	0 2 1	41,114	—	—	—	—
41,26	18	3 0 2	41,284	0,024	0,0002	—	—
41,75	23	0 1 3	41,707	0,052	-0,0005	41,82	о.сл.
—	—	$\bar{1}$ 2 1	42,618	—	—	—	—
—	—	1 2 1	42,655	—	—	—	—
42,87	21	$\bar{2}$ 0 3	42,850	0,02	0,0002	42,91	о.сл.
—	—	2 0 3	43,072	—	—	—	—
—	—	$\bar{1}$ 1 3	43,156	—	—	—	—
—	—	1 1 3	43,266	—	—	—	—
44,28	88	4 0 0	44,247	0,033	-0,0004	44,15	ср.
45,77	19	$\bar{3}$ 1 2	45,740	—	—	—	—
45,94	20	$\bar{4}$ 0 1	45,949	-0,009	—	—	—
—	—	3 1 2	45,951	—	—	—	—
—	—	4 0 1	46,089	—	—	—	—

Примечание: * В табл. 1 и 2 интенсивности отражений при фотометодe оценены по 5-бальной шкале: о.с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о.сл. — очень слабая.

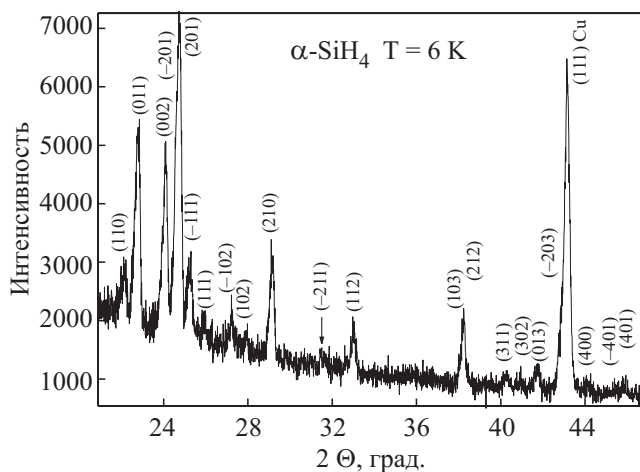


Рис. 2. Типичная рентгенограмма низкотемпературной фазы силана SiH_4 с указанием индексов плоскостей отражения.

$\rho = (0,73 \pm 0,02) \text{ г/см}^3$, если учесть поправки на тепловое расширение кристаллов и возможный скачок объема на фазовом переходе, который по данным [18] может достигать 2,4%. Достоверность определения сингонии и параметров элементарной ячейки низкотемпературной фазы силана подтверждается и тем, что при выбранной моноклинной ячейке во всем температурном интервале ее существования массивы экспериментальных отражений, полученных фотометодом и дифрактометрией, успешно индицируются почти с одинаковым соответствием расчетных и экспериментальных рентгенограмм.

По результатам индицирования мы попытались установить правила погасания и тем самым определить пространственную группу симметрии низкотемпературной фазы SiH_4 . В результате проведенного анализа сделано предварительное заключение, что ориентационная структура этой фазы может быть описана в рамках пространственной группы симметрии $P2/m$. Однако этот вывод требует дополнительных, желательных монокристаллических, исследований.

Таким образом, нами установлено, что структура низкотемпературной фазы силана имеет симметрию более низкую, чем предполагалось ранее [14,16,19]. Кроме того, полученные результаты соответствуют выводам работ [9,20] о том, что молекулы в решетке низкотемпературной фазы занимают узлы точечной симметрии C_2 . Нами также показано, что низкотемпературная моноклинная фаза силана SiH_4 имеет более упорядоченную структуру по сравнению с низкотемпературными фазами тетрагалогидов метана [21,22, 24,25] $\alpha\text{-CCl}_4$ и $\alpha\text{-CBr}_4$. Действительно, моноклинные решетки низкотемпературных фаз этих кристаллов имеют по 32 молекулы в элементарной ячейке, в

то время как силан содержит только 4 определенным образом ориентированных молекулы в ячейке. С другой стороны, для веществ, образованных тетраэдрическими молекулами XY_4 одинаковой симметрии, и с однотипным видом межмолекулярного взаимодействия надо ожидать изоструктурности как предельно упорядоченных равновесных низкотемпературных фаз, так и полностью разупорядоченных высокотемпературных модификаций. Как показывает проведенный нами анализ, наблюдается большое сходство структурных характеристик низкотемпературных фаз силана и тетрафторметана CF_4 [26]. Ранее установлено [25–28], что низкотемпературная ориентационно упорядоченная фаза тетрафторметана, так же, как силана, имеет моноклинную решетку с четырьмя молекулами в элементарной ячейке симметрии $C2/c$. Близость структур низкотемпературных фаз SiH_4 и CF_4 наглядно проявляется в качественном подобии дифракционных картин от этих кристаллов (рис. 3). Различие данной пары веществ, образованных тетраэдрическими молекулами, наблюдается в основном в небольшом несоответствии абсолютных значений решеточных параметров. Отметим, что для этих веществ соотношения параметров решетки близки друг к другу. Так, для SiH_4 при нормировании полученных параметров моноклинной решетки на параметр b имеем соотношение 1,78:1,0:1,6, а для CF_4 — 1,95:1,0:1,94. Интенсивности же дифракционных отражений от рассматриваемых кристаллов различаются значительно. Последнее обстоятельство представляется естественным в связи с разным элементарным строением молекул. Этот эффект будет особенно ощутим при тождественности ориентационных структур силана и CF_4 . При замене водорода на фтор в одних и тех же решеточных позициях должно произойти существенное увеличение амплитуды рассеяния рентгеновских лучей.

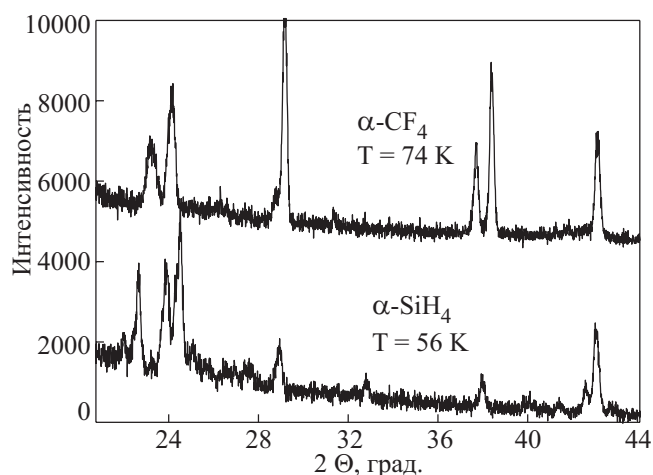


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы низкотемпературных фаз силана SiH_4 и тетрафторметана CF_4 [25].

Результаты структурных исследований высокотемпературной фазы силана представлены на рис. 4 и в табл. 2. При установлении типа элементарной ячейки высокотемпературной фазы силана SiH₄, как и при работе с данными для низкотемпературной фазы, анализировали массивы отражений, полученные фото- и дифрактометрическими методами. При анализе учитывались имеющиеся литературные данные о структуре упорядоченных фаз тетраэлоидов метана, в частности тетрафторметана CF₄ [26–28,30] и тетрахлорметана CCl₄ [29]. В связи со значительно меньшим количеством отражений от высокотемпературной фазы силана по сравнению с его низкотемпературной фазой при дифрактометрическом методе регистрации для поиска типа и параметров решетки нами были использованы полученные фотометодом массивы отражений. Наилучшее согласие экспериментальных и расчетных рентгенограмм, полученных при $T = 65$ К, было достигнуто в случае выбора моноклинной ячейки с параметрами $a = (13,660 \pm 0,003)$ Å, $b = (12,767 \pm 0,002)$ Å, $c = (13,333 \pm 0,003)$ Å, $\beta = (93,66 \pm 0,06)^\circ$, $V = 2320,57$ Å³ (43,67 см³/моль), $Z = 32$. Рентгеновская плотность ρ при этом равна 0,735 г/см³, что соответствует литературным данным [13]. С помощью этих параметров получено удовлетворительное индентирование дифрактограмм высокотемпературной фазы SiH₄ (рис. 4). Обращает на себя внимание тот факт, что полученная моноклинная ячейка близка к ортогональной и содержит 32 различным образом ориентированных молекулы. Это происходит вследствие растремаживания вращения молекул (увеличения ориентационного беспорядка), которые таким образом становятся более похожими на сферу. Полученный результат соответствует косвенным данным дву-

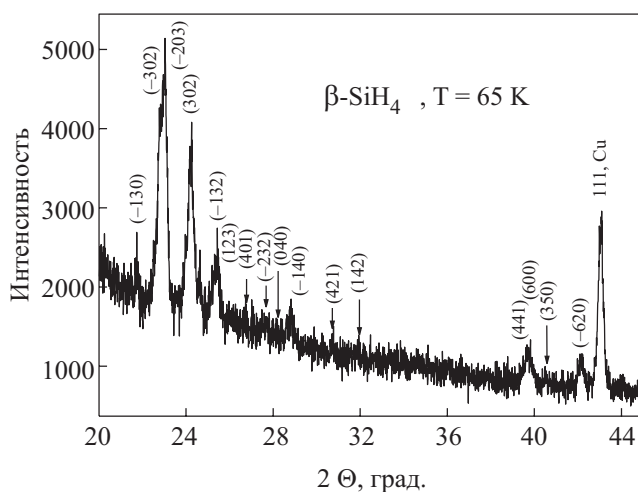


Рис. 4. Типичная рентгенограмма высокотемпературной фазы силана SiH₄ с указанием индексов плоскостей отражения.

лучепреломления [13], согласно которым высокотемпературная фаза относительно низкотемпературной фазы силана имеет более чем вдвое меньшую оптическую анизотропию. О более высокой симметрии и высокой степени беспорядка высокотемпературной фазы SiH₄ свидетельствуют также выводы ряда спектроскопических работ [7,8,20]. Однако, несмотря на высокую степень неупорядоченности и близость к кубической структуре, наши данные свидетельствуют о, хоть и малой, но вполне регистрируемой анизотропии физических свойств кристаллов β -SiH₄, в частности их теплового расширения. О последнем можно судить по наблюдаемому с повышением температуры нарастающему расщеплению дублета отражений ($\bar{3}02$) и ($\bar{2}03$) в области углов дифракции $2\Theta = 22 - 23,5^\circ$ (рис. 5), имеющим место вследствие различия коэффициентов линейного теплового расширения вдоль направлений, перпендикулярных указанным плоскостям.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что фазовый переход в силане происходит без изменения типа решетки. Во всей области существования твердого состояния сохраняется моноклинная симметрия. Фазовый переход приводит к изменению числа молекул в ячейке и степени ориентационного упорядочения. Полученные данные о параметрах решетки обеих фаз силана вблизи T_c позволили оценить величину скачка объема на переходе, которая оказалась равной $\Delta V / V \simeq 1,9\%$ и сравнимой с результатами, полученными Стюартом [18].

При сравнении SiH₄ и CH₄ возникает вопрос о влиянии спин-ядерной конверсии на структуру, фазовые переходы и физические свойства кристаллических фаз. Известно [15,30], что в CH₄ с равновесным со-

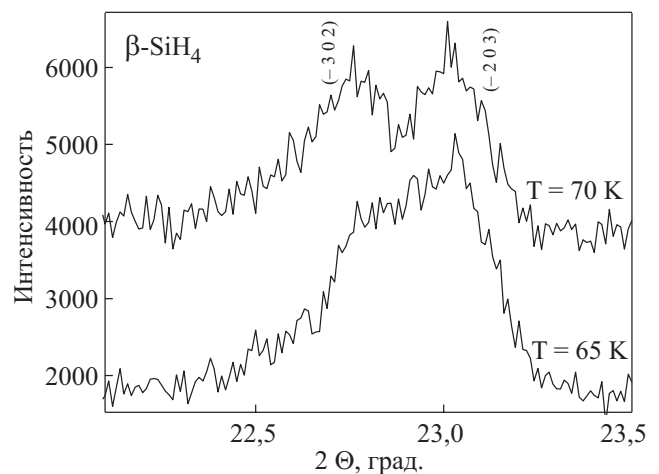


Рис. 5. Изменение расщепления одной из линий рентгенограммы высокотемпературной фазы β -SiH₄ при повышении температуры образца.

Таблица 2. Угловое положение 2Θ и интенсивности I рентгеновских отражений (hkl), при фотографическом и дифрактометрическом методах регистрации в высокотемпературной фазе силана SiP_4 при $T = 65$ К. Величины $\Delta 2\Theta$ и ΔQ отражают расхождение экспериментальных и расчетных значений углов отражения и векторов обратной решетки.

Дифрактограмма		Фото			Расчет		
2Θ , град	I , имп/с	(hkl)	2Θ , град	I_{rel}	$2\Theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\Theta$	ΔQ
21,85	43	$\bar{1}30$	21,874	сл.	21,878	-0,004	$-3 \cdot 10^{-5}$
—	—	031	—	—	21,927	—	—
—	—	$\bar{1}31$	—	—	22,764	—	—
—	—	$\bar{2}22$	—	—	22,814	—	—
22,93	830	$\bar{3}02$	22,992	с.	22,986	0,006	$4 \cdot 10^{-5}$
—	—	131	23,01	—	23,01	—	—
23,2	1211	$\bar{2}03$	23,210	о.с.	23,218	0,008	$-1 \cdot 10^{-4}$
—	—	222	—	—	23,784	—	—
—	—	$\bar{2}13$	—	—	24,248	—	—
24,41	650	302	24,418	с.	24,415	-0,003	$-1 \cdot 10^{-4}$
—	—	023	—	—	24,429	—	—
25,40	290	312	25,444	ср.	25,405	0,035	$3 \cdot 10^{-4}$
—	—	$\bar{1}32$	—	—	25,471	—	—
—	—	123	25,660	ср.	25,643	0,017	$1 \cdot 10^{-4}$
—	—	231	—	—	25,787	—	—
—	—	$\bar{2}32$	27,708	о.сл.	27,711	-0,003	$-1 \cdot 10^{-4}$
—	—	040	27,956	о.сл.	27,952	0,004	$3 \cdot 10^{-5}$
—	—	104	—	—	28,001	—	—
—	—	$\bar{4}02$	—	—	28,655	—	—
28,71	60	$\bar{1}40$	28,732	сл.	28,724	0,008	$2 \cdot 10^{-5}$
—	—	$\bar{3}30$	—	—	28,740	—	—
—	—	041	—	—	28,762	—	—
—	—	303	29,012	сл.	29,014	-0,002	$-4 \cdot 10^{-5}$
—	—	033	—	—	29,072	—	—
—	—	$\bar{2}04$	—	—	29,098	—	—
—	—	241	—	—	31,857	—	—
—	—	142	31,960	сл.	31,960	—	—
—	—	$\bar{4}22$	—	—	31,967	—	—
—	—	500	—	—	32,850	—	—
—	—	$\bar{4}13$	32,890	сл.	32,861	0,029	$2 \cdot 10^{-4}$
—	—	043	—	—	34,622	—	—
—	—	$\bar{1}15$	34,658	сл.	34,648	0,01	$2 \cdot 10^{-4}$
39,69	172	414	39,654	ср.	39,683	-0,029	$-3 \cdot 10^{-4}$
—	—	035	39,934	ср.	39,956	-0,022	$-3 \cdot 10^{-4}$
—	—	350	40,522	сл.	40,522	—	—
—	—	513	—	—	40,548	—	—
41,98	96	244	41,948	ср.	41,956	-0,008	$-2 \cdot 10^{-5}$

ставом спиновых модификаций происходит один ориентационный фазовый переход при 20,4 К, и фаза III возникает только при повышенных давлениях [31–33]. При обычном давлении второй фазовый переход существует в дейтерометане CD₄ и дейтеросилане SiD₄, которые можно рассматривать как аналоги легких CH₄ и SiH₄ при всестороннем сжатии. В то же время в чистых кристаллах метана с «замороженным» высокотемпературным составом спиновых модификаций (времена конверсии около 100 ч [34,35]) в районе 10 К наблюдается второй фазовый переход [30,36] в фазу, проявляющую эффект двулучепреломления [37]. Тот факт, что в легком силане нами фаза III не обнаружена, позволяет по аналогии с метаном предположить, что были исследованы кристаллы с равновесным составом спиновых модификаций и что время конверсии, по крайней мере, меньше длительности наших экспериментов (0,5 ч) в каждой температурной точке. Таким образом, вопрос о конверсии в SiH₄ остается открытым, и для его прояснения требуются дополнительные теоретические и экспериментальные исследования. Относительно же второго фазового перехода можно сказать, что он может быть обнаружен в SiH₄, как и в метане, при относительно небольшом гидростатическом сжатии кристаллов.

В табл. 3 проводится сравнение структурных характеристик и других свойств твердых фаз силана с соответствующими свойствами других молекулярных кристаллов, образованных тетраэдрическими молекулами. Видно, что в структурном плане низкотемпературная фаза SiH₄ ближе всего к структуре низкотем-

пературной фазы CF₄. Оба вещества при низких температурах имеют моноклинные решетки с четырьмя молекулами в ячейке. Последнее для веществ с одинаковой симметрией молекул может также означать подобие их ориентационных структур, а следовательно, близость пространственных групп симметрии кристаллов. В то же время высокотемпературная фаза силана по степени ориентационного беспорядка молекул близка к низкотемпературным фазам CD₄, CCl₄ и CBr₄. На базе такого качественного анализа можно сделать заключение, что высокотемпературная фаза силана ориентационно упорядочена вплоть до температуры плавления. Остается без ответа вопрос, почему в SiH₄ не происходит переход в разупорядоченную пластическую фазу, как, например, в твердом CBr₄, молекулы которого имеют большие по сравнению с силаном величины октупольного момента и момента инерции. Возможно, высокая стабильность высокотемпературной фазы силана определяется заметно меньшими, чем в CCl₄ и CBr₄, межмолекулярными расстояниями, а следовательно, более высоким эффективным нецентральным взаимодействием. В то же время низкотемпературные фазы CCl₄ и CBr₄ сильно разупорядочены, и в них с понижением температуры должен бы быть переход в более ориентационно упорядоченную структуру. Однако этот переход не осуществляется из-за довольно высоких вращательных барьеров. Такой переход наблюдается только при сжатии кристаллов. Так, в CCl₄ при всестороннем сжатии до 10 кбар происходит превращение моноклинной фазы симметрии $C2/c$ с $Z = 32$ в более упоря-

Таблица 3. Структурные и физические характеристики метана CH₄, силана SiH₄ и их дейтеро- и галлоидозамещенных веществ.

Свойство	CH ₄	CD ₄	CF ₄	CCl ₄	CBr ₄	SiH ₄	SiD ₄
Молекулярный вес, а.е.м.	16,044	20,073	88,0047	153,863	331,627	32,118	36,118
Вращательная константа, К	7,55 [12]	3,79 [12]	0,274 [38]	0,082 [39]	0,080	4,26 [12]	2,08 [12]
Октупольный момент, 10 ⁻³⁴ СГСЕ	+4,5 [39,40]	+4,5 [39]	+4,44 [38]	13 ± 1 [41] 15 [42]	18 ± 3 [41] 24 [42]	11,14 [40]	—
Температура тройной точки, К	90,4 [15]	89,78 [15]	89,48 [43]	247,8 [44]	367,8 [44]	88,5 [45]	—
Давление в тройной точке, Торр	89,1 [15]	80,55 [15]	0,8 [38,46]	8,3 [47]	32,2 [47]	0,3 [47]	—
Температуры фазовых переходов, К	20,4 [15]	(α – β) 22,2 [15] (β – γ) 27,15 [15]	76,22 [43]	226,6 [43,44]	320,1 [44,48]	63,45 [12,45]	(α – β) 38 (β – γ) 67 [12]
Изменение объема на переходе, %	< 0,3 [15]	(α – β) 0,63 [15] (β – γ) 0,28 [52]	4,8 [18]	4,3 [49]	7,1 [50,51]	2,4 [18] 1,9 (данная работа)	—
Вращательный барьер, ккал/моль	0,076 [53]	0,076 [53]	3,4 [24]	7,7 [24]	—	1,3 ± 0,1 [7]	—

Свойство	CH ₄	CD ₄	CF ₄	CCl ₄	CBr ₄	SiH ₄	SiD ₄
Структура, параметры решетки (Å), число молекул в ячейке (Z)							
α-фаза	ГЦК <i>Fm3c</i> <i>a</i> = 5,858 <i>T</i> = 5 К [54]	Тетрагон <i>P-42m</i> <i>a</i> = 11,537; <i>c</i> = 11,722; <i>Z</i> = 32 <i>T</i> = 5 К [28] — — Орторомб <i>Cmca</i> <i>a</i> = 11,7079 <i>b</i> = 8,1893 <i>c</i> = 8,1842 <i>Z</i> = 16 <i>T</i> = 18 К [23]	Моноклин <i>C2/n</i> <i>a</i> = 8,410 <i>b</i> = 4,302 <i>c</i> = 8,351 <i>β</i> = 119,6 <i>Z</i> = 4 <i>T</i> = 10 К [26,28]	Моноклин <i>C2/c</i> <i>a</i> = 20,3 <i>b</i> = 11,6 <i>c</i> = 19,9 <i>β</i> = 111 <i>Z</i> = 32 <i>T</i> = 213,4 К [29,55]	Моноклин <i>C2/c</i> <i>a</i> = 21,43 <i>b</i> = 12,12 <i>c</i> = 21,02 <i>β</i> = 110,9 <i>Z</i> = 32 <i>T</i> = 293 К [50]	Моноклин <i>P2/m</i> <i>a</i> = 8,198 <i>b</i> = 4,626 <i>c</i> = 7,364 <i>β</i> = 90,32 <i>Z</i> = 4 <i>T</i> = 6 К Данная работа	—
β-фаза	ГЦК <i>Fm3m</i> <i>a</i> = 5,877 <i>Z</i> = 4 <i>T</i> = 20,8 К [54]	ГЦК <i>Fm3c</i> <i>a</i> = 5,823 <i>Z</i> = 32 <i>T</i> = 22,5 К [54]	МОНОКЛИН.	ГЦК <i>Fm3m</i> <i>a</i> = 8,34 <i>Z</i> = 4 <i>T</i> = 238,4 К [29]— Ромбоэдр ? <i>a</i> = 14,4 <i>β</i> = 90,0 <i>Z</i> = 21 <i>T</i> = 229,4 К [29,55]	ГЦК <i>Fm3m</i> <i>a</i> = 8,82 <i>Z</i> = 4 <i>T</i> = 325,4 К [29]	Моноклин ? <i>a</i> = 13,660 <i>b</i> = 12,767 <i>c</i> = 13,333 <i>β</i> = 93,65 <i>Z</i> = 32 <i>T</i> = 65 К Данная работа	—
γ-фаза	—	ГЦК <i>Fm3m</i> <i>a</i> = 5,844 <i>Z</i> = 4 <i>T</i> = 28 К [16]	—	—	—	—	—
Дебаевская температура, К	141 [57]	138 [57]	88,8 [58]	96 [59]	—	98 [19,46]	—
Л-Д параметры потенциала <i>ε</i> , К и <i>σ</i> , Å	148 3,817 [15]	148 3,817 [15]	141 4,63 [38]	327 5,628 [39,41]	491 5,950 [41]	207,6 4,084 [41]	—
Длина <i>X – Y</i> связей, Å	1,0934 [43]	1,095 [43]	1,322 [43]	1,766 [43]	1,942 [24,43]	1,48 [43]	—
Плотность, г/см ³	0,530 <i>T</i> = 5 К [15]	0,683 <i>T</i> = 5 К [15]	2,119 <i>T</i> = 10 К [18]	1,90 <i>T</i> = 203 К [50]	3,44 <i>T</i> = 293 К [51]	0,73 <i>T</i> = 77 К [13] 0,75 <i>T</i> = 60 К Данная работа	?

доченную моноклинную решетку с параметрами $a = (9,079 \pm 0,012) \text{ \AA}$, $b = (5,764 \pm 0,003) \text{ \AA}$, $c = (9,201 \pm 0,004) \text{ \AA}$, $\beta = (104,29 \pm 0,05)^\circ$, симметрии $P2_1/c$ с $Z = 4$ молекулы в ячейке [60].

Нами было проведено сравнение рентгенограмм и структурных данных высокотемпературной фазы силана с исследованиями тетрафторметана CF₄ [25,30] и низкотемпературной фазы тетрахлорметана CCl₄ [21,29]. К нашему великому удивлению оказалось, что имеются веские основания рассматривать эти фазы трех веществ в плане их изоструктурности. Детали этого вопроса с использованием новых экспериментальных данных будут представлены в отдельной публикации.

Заключение

В результате проведенных порошковых рентгеновских исследований легкого твердого силана SiH₄ установлено, что низко- и высокотемпературная фазы имеют моноклинные решетки. Показано, что переход между этими фазами сопровождается изменением числа молекул в элементарной ячейке от $Z = 4$ в фазе II до $Z = 32$ в фазе I и скачком объема около 2%. Проведено сравнение структурных и ряда физических свойств силана с соответствующими характеристиками других молекулярных кристаллов группы XY₄.

Из сравнения полученных результатов с данными нейтронографических исследований [16] следует вывод, что дейтерозамещение в силане SiH₄ не изменяет структуру кристаллов и фазы I и II обоих силанов изоструктурны. В этом отношении картина аналогична наблюдаемой в твердых метанах CH₄ и CD₄ [15]. При дейтерировании метана и силана не только происходит повышение температуры I–II фазового перехода и уменьшение молярного объема фаз, но и появляется еще одно структурное превращение в фазу III. Фаза III дейтеросилана SiD₄, по-видимому, имеет сингонию не выше моноклинной. В легком силане при обычном давлении второй фазовый переход не наблюдается при охлаждении кристаллов вплоть до 6 К, и реализация фазы III возможна только при повышенных давлениях, аналогично, как в легком метане CH₄.

В результате проведенного анализа отмечена близость структур низкотемпературных фаз CCl₄, CBr₄ и высокотемпературной фазы силана. В то же время дифракционные картины высокотемпературных фаз I в CF₄ и SiH₄ находятся практически в полном соответствии, что свидетельствует о принадлежности этих кристаллов к одному классу симметрии.

Авторы выражают искреннюю благодарность А.П. Исакиной за активное участие на первом этапе работы и Т.Ю. Щербань за помощь в проведении отдельных экспериментов, а также Ю.М. Стржемечному за информационную поддержку.

1. M.S. Somayazulu, L.W. Finger, R.J. Hemley, and H.K. Mao, *Science* **271**, 1400 (1996).
2. O. Degtyareva, M.M. Canales, A. Bergara, X.-J. Chen, Y. Song, V.V. Struzhkin, H.-K. Mao, and R.J. Hemley, *Phys. Rev.* **B76**, 064123 (2007).
3. J.-L. Wang, X.-J. Chen, V.V. Struzhkin, H.-K. Mao, and H.-Q. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, to be published.
4. V.V. Struzhkin, B. Militzer, W.L. Mao, H.-K. Mao, and R.J. Hemley, *Chem. Rev.* **107**, 4133 (2007).
5. X.-J. Chen, V.V. Struzhkin, Y. Song, A.F. Goncharov, M. Ahart, Z.-X. Lin, H.-K. Mao, and R.J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.*, to be published.
6. M.I. Eremets *et al.*, *Science*, to be published.
7. D.C. McKean and A.A. Chalmers, *Spectrochim. Acta* **A23**, 777 (1967).
8. R.P. Fournier, R. Savoie, N.D. The, R. Belzile, and A. Cabana, *Can. J. Chem.* **50**, 35 (1972).
9. R.E. Wilde and T.K.K. Srinivasan, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 119 (1975).
10. E.P. Jones and L.F. Montgomery, *Phys. Lett.* **A35**, 229 (1971).
11. E.P. Jones, *Phys. Lett.* **A43**, 19 (1973).
12. M.L. Klein, J.A. Morrison, and R.D. Weir, *Disc. Faraday Soc.* **48**, 93 (1969).
13. W.M. Sears and J.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **62**, 2736 (1975).
14. D.F. Ball and D. McKean, *Spectrochim. Acta* **18**, 1019 (1962).
15. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrilko, and A.P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Begell House, New York-Wallingford (1998).
16. E. Legrand and W. Press, *Solid State Commun.* **18**, 1353 (1976).
17. A. Boulouf and D. Louer, *J. Appl. Cryst.* **24**, 987 (1991).
18. J.W. Stewart, *J. Chem. Phys.* **36**, 400 (1962).
19. J. Vanderhaeghen, W. Wegener, S. Hautecler, and L. Van Gerven, *Physica B* **95**, 163 (1978).
20. I.A. Oxtton and O. Knop, *Chem. Phys.* **30**, 53 (1978).
21. C.S. Wier, J.G. Piermarini, and S. Block, *J. Chem. Phys.* **50**, 2089 (1969).
22. P. Zielinski, R. Fouret, M. Foulon, and M. More, *J. Chem. Phys.* **93**, 1943 (1990).
23. M.A. Neumann, W. Press, C. Noldeke, B. Asmussen, M. Prager, and R.M. Ibberson, *J. Chem. Phys.* **119**, 1586 (2003).
24. M. More, J. Lefebvre, B. Honnion, B.M. Powell, and C.M. Zeyen, *J. Phys.* **C13**, 2833 (1980).
25. D.N. Bol'shutkin, A.I. Prokhvatilov, V.M. Gasan, and A.I. Erenburg, *Acta Crystallogr.* **B28**, 3542 (1972).
26. G. Pepe and J.-M. Gay, *J. Chem. Phys.* **90**, 5735 (1989).
27. Y.A. Sataty, A. Ron, and F.G. Herbstein, *J. Chem. Phys.* **62**, 1094 (1975).
28. A.N. Fitch and J.K. Cockroft, *Z. Kristallogr.* **203**, 29 (1993).
29. R. Rudman and B. Post, *Science* **154**, 1009 (1966).
30. А.И. Прохвятилов, дисс. ... докт. физ.-мат. наук, ФТИНТ, Харьков (1991).
31. O.N. Trapeznikova and G.A. Miljutin, *Nature* **144**, 632 (1939).

32. R. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **27**, 673 (1957).
33. J.S. Rosenshein and W.M. Witney, *Proc. LT-9*, Part. **B**, 1114 (1966).
34. J. Higibothan, В.М. Wood, and R.F. Code, *Phys. Lett.* **A66**, 237(1978).
35. K.J. Lushington and J.A. Morrison, *Can. J. Phys.* **55**, 1580 (1977).
36. И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, В.М. Гасан, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 605 (1973).
37. E.A. Ballik, D.I. Gannon, and J.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **57**, 1793 (1972).
38. H. Enokido, T. Shinoda, and Y. Mashiko, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **42**, 3415 (1969).
39. D.E. Stogryn and A.P. Stogryn, *Mol. Phys.* **11**, 371 (1966).
40. K. Bose, J.S. Sochanski, and R.H. Col, *J. Chem. Phys.* **57**, 3592 (1972).
41. J.K. Vij, *J. Chem. Phys.* **37**, 3367 (1987).
42. L. Sansonnens, J. Bondkowski, S. Mousel, J.P.M. Schmitt, and V. Cassagne, *Thin Solid Films* **427**, 21 (2003).
43. K. Ohwada, *J. Chem. Phys.* **73**, 5459 (1980).
44. A. Eucken and E.Z. Schroeder, *Z. Phys. Chem.* **B41**, 307 (1938).
45. L. Silver and R. Rudman, *J. Phys. Chem.* **74**, 3134 (1970).
46. K. Clusius, *Z. Phys. Chem.* **B23**, 213 (1933).
47. M. Simon, C.M. Knobler, and A.G. Duncan, *Cryogenics* **7**, 138 (1967).
48. *Таблицы физических величин*, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976).
49. I. Nitta, *Z. Kristallogr.* **112**, 234 (1959).
50. В.М. Кожин, *Кристаллография* **14**, 732 (1969).
51. M. More, F. Baert, and J. Lefebvre, *Acta Crystallogr.* **B33**, 3681 (1977).
52. M. More, J. Lefebvre, and R. Fouret, *Acta Crystallogr.* **B33**, 3862 (1977).
53. A.I. Prokhvatilov and A.P. Isakina, *Phys. Status Solidi* **78**, 147 (1983).
54. J.G. Aston, Q.R. Stottlemyer, and G.R. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1281 (1960).
55. А.И. Прохвятилов, А.П. Исакина, *ФНТ* **9**, 419 (1983).
56. R. Rudman and B. Post, *Molec. Cryst.* **5**, 95 (1968).
57. J.H. Colwell, E.K. Gill, and J.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **39**, 635 (1963).
58. M.I. Bagatskii, V.G. Manzhelii, and V.A. Popov, *Phys. Status Solidi* **37**, 65 (1970).
59. М.И. Багацкий, дисс. ... канд. физ.-мат. наук, ФТИНТ, Харьков (1971).
60. J.G. Piermarini and A.B. Braun, *J. Chem. Phys.* **56**, 1974 (1974).

The structure of SiH₄ solid phases

A.I. Prokhvatilov, N.N. Galtsov, N.A. Klimentko, and M.A. Strzhemechny

The powder x-ray studies of polycrystalline monosilane SiH₄ samples have been carried out in the domain of existence of low and high-temperature phases, using the photographic and diffractometric methods. It is established that the elementary cells of both phases have a monoclinic symmetry. The low-to-high-temperature phase transition is accompanied by an appreciable volume jump of $\Delta V/V = 19\%$ and a change in the number of molecules in the elementary cell from 4 to 32. The elementary cell in the low-temperature phase (at $T = 6$ K) has the following parameters: $a = (8.198 \pm 0.002)$ Å, $b = (4.601 \pm 0.001)$ Å, $c = (7.364 \pm 0.002)$ Å, $\beta = (90.32 \pm 0.08)^\circ$, $Z = 4$, molar volume $V = 41.85$ cm³/mol, density (0.78 ± 0.05) g/cm³. The high-temperature phase, which is considerably orientationally disordered, has the following lattice parameters (at $T = 65$ K): $a = (13.660 \pm 0.003)$ Å, $b = (12.767 \pm 0.003)$ Å, $c = (13.333 \pm 0.003)$ Å, $\beta = (93.66 \pm 0.06)^\circ$, $Z = 32$, molar volume $V = 43.67$ cm³/mol, density 0.735 g/cm³. The structural and some other physical characteristics of silane are compared with those of other crystals made up of tetrahedral molecules.

PACS: **64.70.K**– Solid–solid transitions;
61.66.–f Structure of specific crystalline solids.

Keywords: solid silane, crystal structure, elementary cell parameters, phase transition.