Доклады Академии наук СССР
1969. Том 187, № 2

УДК 539.89+548.33

ФИЗИКА

Н. Р. СЕРЕБРЯНАЯ, С. С. КАБАЛКИНА, академик Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОКИСИ ОЛОВА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В первом сообщении ([1]) было показано, что SnO при высоком давлении и комнатной температуре испытывает обратимый фазовый переход. Было высказано предположение, что фаза высокого давления SnOII кристаллизуется в структурном типе вюртцита и на этом основании произведена оценка сжимаемости обеих фаз.

Повторное рентгенографическое исследование SnO при высоком давлении подтвердило наличие полиморфного обратимого превращения в этих условиях. Совершенствование техники эксперимента позволило заметно улучшить качество рентгенограмм. Наиболее важным оказалось использование фильтрованного излучения (MoK_α), уменьшение диаметра исследуемого образца до $\sim 0{,}17$ мм. При проведении опытов к SnO добавляли LiF, который служил внутренним манометром давления и одновременно существенно снижал поглощение рентгеновских лучей образцом. В первой работе ([1]) для той же цели использовали NaCl, замена которого на LiF вызвана нежелательным наложением сильнейших отражений SnOII и NaCl. Оценка давления проводилась по сжимаемости LiF ([2]).

Таблица 1

Межплоскостные расстояния в SnOII при $p = 90$ кбар, пространственная группа $C_{2v}^7 - Pm2n$, $a = 3{,}82$ Å, $b = 3{,}61$ Å, $c = 4{,}30$ Å, $z = 2$

hkl	$I_{набл}$	$d_{набл}$	$d_{выч}$	$I_{выч}$
101	с.	2,90	2,86	80
011	с.	2,78	2,76	100
110	о. с.	2,63	2,62	96
111	о. сл.	2,24	2,24	11
002	о. сл.	2,12	2,15	20
200	ср. сл.	1,95	1,91	26
020	о. сл.	1,80	1,80	12
201	сл.	1,75	1,75	3
021	ср.	1,66	1,66	2
112				35
211	ср.	1,572	1,572	40
121	ср.	1,521	1,525	43
202	о. сл.	1,426	1,428	13
022	сл.	1,382	1,381	8
220	ср. сл.	1,311	1,311	11

Как было отмечено ([1]), влияние давления в первую очередь сказывается на передних отражениях: линия (101) заметно размывается и затем расщепляется на две; значительно усиливается линия (110). Однако при съемке на фильтрованном излучении расщепление (101) оказалось меньшим; по-видимому, при отсутствии фильтра оно искусственно увеличивалось за счет наложения β-отражения от (110).

При $p > 60$ кбар на рентгенограммах SnOII наблюдается раздвоение отражений (200), (201), (211) и (202). Поскольку расщепляются только линии с $h \neq k$, естественно возникает предположение, что при фазовом переходе происходит ромбическое искажение структуры SnOI. Действительно, как показано на рис. 1 и в табл. 1, рентгенограмму фазы SnOII можно проиндицировать на основе ромбической ячейки с параметрами $a = 3{,}82$ Å, $b = 3{,}61$ Å, $c = 4{,}30$ Å, $Z = 2$ при $p = 90$ кбар.

На рис. 2 представлена зависимость параметров и объема элементарной ячейки от давления, которая показывает, что искажение кристаллической структуры SnOI является полиморфным переходом первого рода. Доказательством служит скачок на кривой $c(p)$: при $p = 15$—17 кбар $\Delta c / c = 2{,}5\%$. Скачок объема очень мал ($\Delta v / v = 1{,}5\%$) вследствие того, что ромбическое искажение тетрагональной ячейки SnOI происходит

путем двух деформаций разного знака — растяжения и сжатия, как это видно из соотношения

$$a_{\text{ромб}} = a_{\text{тетр}} + \Delta_1; \quad b_{\text{ромб}} = a_{\text{тетр}} - \Delta_2; \quad c_{\text{ромб}} = c_{\text{тетр}} - \Delta_3. \quad (1)$$

Полученные данные показывают, что в интервале давлений 15—120 кбар объем сокращается на ~15%, b и c на ~8—9%, a практически остается неизменным.

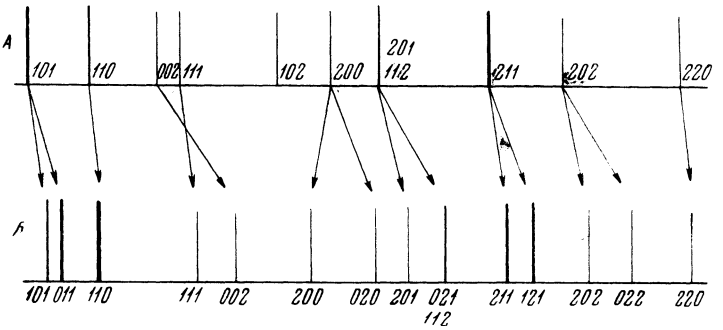

Рис. 1. Схема рентгенограмм SnOI (A, $p = 1$ бар) и SnOII ($Б$, $p = 90$ кбар)

На основе полученных результатов была предпринята попытка установить расположение атомов в структуре SnOII.

Следует отметить, что, в отличие от тетрагональных окислов олова и свинца [3], ромбические модификации SnOII и желтой PbO [4] кристаллизуются в разных структурных типах.

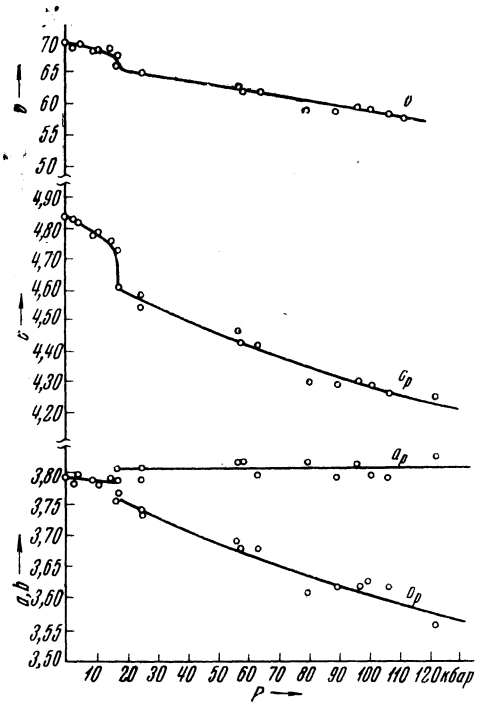

Рис. 2. Зависимость параметров (в Å) и объема (в Å^3) элементарной ячейки окиси олова от давления

Среди наблюдаемых отражений на рентгенограммах новой фазы (табл. 1) отсутствуют все $(hk0)$ с $h + k \neq 2n$, поэтому структуре SnOII можно приписать одну из двух пространственных групп $D_{2h}^{13} - Pmmn$ или $C_{2v}^{7} - Pm2n$, которые являются подгруппами $D_{4h}^{7} - P4/nmm$. Обе группы позволяют сохранить в SnOII структурный мотив, характерный для фазы низкого давления SnOI, что отвечает небольшому изменению интенсивности дифракционной картины (рис. 1). При этом возникают две возможности расположения атомов в ромбической ячейке: 1) в группе $D_{2h}^{13} - Pmmn$ атомы олова могут занять двукратные положения $2(c)$: $0\,{}^1/_2 z$; ${}^1/_2 0 \bar{z}$, атомы кислорода $2(a)$: $00z$; ${}^1/_2\,{}^1/_2 \bar{z}$ и 2) в группе $C_{2v}^{7} - Pm2n$ атомы олова и кислорода должны находиться в единственном двукратном положении $(2a)$: $0yz$; ${}^1/_2$, ${}^1/_2 + y$, $\bar{z}$.

Поскольку количественная оценка интенсивности отражений I_{hkl} по рентгенограммам SnOII практически невозможна, то при выборе модели принимались во внимание следующие качественные соотношения между I_{hkl}: 1) $I_{101} \simeq I_{011} \simeq I_{110}$ — очень сильные, 2) $I_{112} \simeq I_{211}$ — средние, 3) $I_{111} \leqslant I_{201}$ — слабые.

Если пренебречь рассеянием атомов кислорода, то условия 1—3 будут выполнены при смещении атомов олова по оси z на $\sim \pm 0{,}05$ Å из исходного положения. Однако с учетом влияния атомов кислорода в положении $00z$ условие (1) нарушится, и чтобы сохранить его, необходимо сдвинуть атомы O вдоль осей y и z.

Таким образом, наилучшее согласие с опытом может быть достигнуто, если олово и кислород займут положения: Sn: $0^1/_2z$, $^1/_20\bar{z}$ с $z \simeq 0{,}2$ и

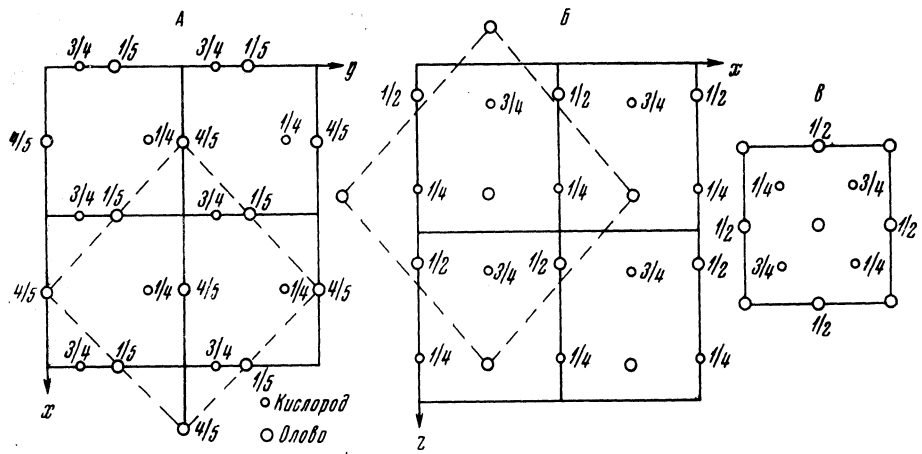

Рис. 3. Проекции SnOII: *А* — на плоскость (001) и *Б* — на плоскость (010). *В* — проекция кубической структуры сфалерита. Штриховыми линиями выделены проекции удвоенной элементарной ячейки; дроби обозначают координаты атомов по осям $z(A)$ и $y(Б)$

O: $0^1/_4{}^3/_4$; $^1/_2{}^3/_4{}^1/_4$. В этом случае структуре SnOII можно приписать группу $C_{2v}{}^7 - Pm2n$, и, следовательно, при фазовом переходе пропадает центр инверсии.

Выбранной модели соответствует структура SnOII, представленная на рис. 3*А* и 3*Б*. В новой фазе SnOII сохраняется искаженная плотнейшая кубическая упаковка атомов олова, но меняется порядок заполнения тетраэдрических пустот атомами. Если в тетрагональной SnOI заселенные кислородом тетраэдры чередовались в структуре по мотиву: слой заполненный — слой пустой, определяя слоистый характер структуры ([5]), то в ромбической SnOII заселенные тетраэдры равномерно распределяются по объему, и, таким образом, в каждом слое оказывается заполненной половина тетраэдров. Отсюда следует, что при фазовом переходе меняется форма координационного многогранника для олова: тетрагональная пирамида заменяется ромбическим тетраэдром.

Таблица 2

Межатомные расстояния в SnOI и SnOII (в Å)

SnOI	SnOII
4 (Sn — O) 2,21	2 (Sn — O) 2,12
Sn — Sn 3,53	Sn — O 2,14
	Sn — O 2,54
	Sn — Sn 3,14
Sn — Sn 3,72	Sn — Sn 3,68
O — O 2,70	O — O 3,40

Таким образом, структура SnOII приближается к ромбически искаженному структурному типу сфалерита (рис. 3*В*), которому соответствовало бы следующее расположение атомов: Sn: $0^1/_2{}^1/_4$; $^1/_20^3/_4$ и O: $0^1/_4{}^3/_4$; $^1/_2{}^3/_4{}^1/_4$.

Межатомные расстояния в фазах SnOI и SnOII (табл. 2) указывают, что тетраэдр SnO_4 сильно деформирован: одно расстояние Sn — O 2,54 Å гораздо больше остальных 2(Sn — O): 2,12 и 2,14 Å. Однако расстояния Sn — Sn и O — O (табл. 2) показывают, что длины ребер тетраэдров SnO_4 и OSn_4 имеют сходные значения, что также говорит в пользу аналогии со структурой сфалерита.

В данной работе исследовалось поведение SnO при одновременном воздействии высокой температуры до 400° и давления до $\sim$ 90 кбар. Известно, что при нагревании до 370° ([6]) и $p = 1$ атм. SnO разлагается с выделением β-Sn по уравнению

$$2SnO \rightarrow SnO_2 + \beta\text{-}Sn_2 \qquad (2)$$

Опыты проводились в камере высокого давления, тарированной по скачкам электросопротивления Bi, Tl, Ba ([7]). Платиновую ампулу со SnO помещали в графитовый нагреватель. Оказалось, что разложение происходит во всем исследованном интервале давлений; однако влияние давления на температуру разложения количественно не оценивалось. Разложение SnO фиксировалось по резкому возрастанию проводимости (следствие выделения β-Sn) и на основании рентгенографического анализа продуктов опыта.

Принимая во внимание существование фазового перехода при $p > 15$ кбар и при 25° и порядок проведения опытов (вначале прикладывалось усилие, а затем включался нагрев), можно сделать вывод, что разложение SnO при высокой температуре наблюдается для обеих модификаций SnOI и SnOII. Таким образом, до давлений $\sim$100 кбар не удается изменить координационное число в кристаллической структуре окиси олова, что указывает на значительную устойчивость четверной координации для двухвалентного олова.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1968

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. Ф. Верещагин, С. С. Кабалкина, Л. М. Литягина, ДАН, **163**, № 2, 326 (1965). [2] H. G. Drickamer, R. W. Lynch et al., Solid State Phys., **19**, 135 (1966). [3] W. Moore, L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1392 (1941). [4] M. Kay, Acta crystallogr., **14**, 80 (1961). [5] Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, М., 1947. [6] Maeda, Bull. Japan, Inst. Phys. Chem. Res., **2**, 350 (1923). [7] G. C. Kennedy, P. N. LaMori, J. Geophys. Res., **67**, 851 (1962).