

Параметры решетки и тепловое расширение силана SiH_4

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

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

Статья поступила в редакцию 9 ноября 2007 г.

Проведены рентгеновские исследования температурных зависимостей параметров и объемов решетки низкотемпературной и высокотемпературной фаз легкого силана SiH_4 . Определены коэффициенты линейного и объемного теплового расширения. Установлена анизотропия теплового расширения низкотемпературной фазы, существенно возрастающая с приближением к точке ориентационного фазового перехода. На базе полученных результатов и литературных данных о теплоемкости C_P и сжимаемости проведен анализ теплоемкости C_V силана и выделены вклады трансляционного и вращательного движения молекул. Показано, что вклад либрационной подсистемы в теплоемкость силана становится заметным только при температурах выше 25 К. Рассчитаны коэффициенты Грюнейзена γ . Показано, что в низкотемпературной фазе их величина заметно зависит от температуры, в то же время в высокотемпературной фазе γ практически постоянно и близко к значению, характерному для кристаллов инертных элементов.

Проведено рентгеновські дослідження температурних залежностей параметрів та об'ємів ґратки низькотемпературної й високотемпературної фаз легкого силану SiH_4 . Визначено коефіцієнти лінійного та об'ємного теплового розширення. Встановлено анізотропію теплового розширення низькотемпературної фази, що суттєво зростає з наближенням до точки орієнтаційного фазового переходу. На базі отриманих результатів та літературних даних щодо теплоємності C_P та стисненню проведено аналіз теплоємності C_V силану та виділено внесок трансляційного й обертового руху молекул. Показано, що внесок лібраційної підсистеми у теплоємність силану стає помітним тільки при температурах вище 25 К. Розраховано коефіцієнти Грюнейзена γ . Показано, що в низькотемпературній фазі їх величина помітно залежить від температури, в той же час в високотемпературній фазі γ практично постійне й близьке до значення, що характерне для кристалів інертних елементів.

PACS: 31.70 Ks Молекулярные твердые тела;
64.70 Kb Переходы твердое тело–твердое тело;
65.60.+a Тепловые свойства аморфных твердых тел и стекол, теплоемкость, тепловое расширение.

Ключевые слова: анизотропия теплового расширения, низкотемпературная фаза, фазовый переход, коэффициенты теплового расширения.

Введение

Молекулярные кристаллы, образованные тетраэдрическими молекулами XY_4 , в области существования твердого состояния имеют один или два фазовых перехода, обусловленных изменением характера ориентационного порядка под влиянием температуры. В связи с этим в области фазовых переходов наблюдаются существенные аномалии термодинамических ха-

рактеристик. Причем, как следует из анализа экспериментальных данных по теплоемкости, тепловому расширению таких кристаллов, как CH_4 [1], CF_4 [2,3], CCl_4 [3–5] и CBr_4 [3–6], при приближении из низкотемпературной области к фазовому переходу обычно наблюдается резкое нарастание этих характеристик, соответствующее поведению термодинамических величин вблизи фазовых переходов II рода.

Моносилан SiH_4 , как аналог метана CH_4 , имеет при равновесном составе спиновых модификаций только один фазовый переход, который по сравнению с метаном осуществляется при значительно более высокой температуре $T_c = 63,45$ К [7]. Относительно этого фазового перехода в SiH_4 на базе спектроскопических данных [7] высказывалось мнение, что он, как и переход в метане, близок к переходам II рода. В этой связи для однозначного решения этого вопроса необходимы сведения о поведении термодинамических свойств, в частности, теплоемкости и теплового расширения кристаллов SiH_4 вблизи фазового перехода, а также данные об изменении объема, энтальпии и энтропии в точке T_c . Исследования теплоемкости были проведены в ряде работ [7, 9–11]. Установлено, что теплоемкость в области перехода действительно имеет температурную зависимость λ -типа, однако энтальпия и энтропия изменяются скачком в точке перехода. Относительно теплового расширения силана можно сказать, что такие данные практически отсутствуют. В работе [12] сделана только грубая оценка коэффициента линейного теплового расширения в высокотемпературной фазе и приведена величина $\alpha = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Как следует из нашей предыдущей работы [13], обе твердые фазы силана имеют низкосимметричные моноклинные решетки. В таком случае (в отсутствие монокристаллов большого размера) надежную информацию о линейном и объемном коэффициентах теплового расширения (КТР) можно получить только структурными методами. Для этого необходимо провести измерения параметров и объема решетки в возможно более широкой температурной области существования твердого состояния. В настоящей работе такого рода исследования проведены на поликристаллах SiH_4 . Определены в широкой области температур параметры и объемы решеток низкотемпературной и высокотемпературной фаз, что дало возможность рассчитать коэффициенты теплового расширения. Полученные данные, а также сведения о теплоемкости и сжимаемости позволили проанализировать трансляционную и вращательную подсистемы кристаллов силана и сделать выводы о молекулярном движении и характере фазового превращения.

Техника эксперимента

Образцы твердого поликристаллического силана были получены при конденсации газа исследуемого вещества на плоскую медную подложку в ячейке рентгеновского гелиевого криостата. Конденсацию производили 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. Затем образец охлаждали до 6 К, и в режиме нагрева с шагом по тем-

пературе 5–10 К производили съемку рентгенограмм в относительно широком интервале углов дифракции $2\Theta = 20\text{--}60^\circ$, в котором экспериментально было возможно зафиксировать наиболее сильные отражения. Эксперименты проведены на дифрактометре ДРОН-3М в K_α -излучения медного анода $\lambda_m = 1,54178$ Å рентгеновской трубки. Управление рентгеновским дифрактометром и сбор получаемой информации о дифракционной картине производили с помощью персонального компьютера. Исследования проведены в температурном интервале 6 – 82 К. Измерение и стабилизацию температуры образцов осуществляли с погрешностью не более $\pm 0,1$ К. В расчетах параметров решетки методом МНК в каждой температурной точке использовали весь массив наблюдаемых отражений. При индентировании отдельных линий приняты во внимание структурные данные предыдущей работы [13] о типе, параметрах и объеме решетки низкотемпературной и высокотемпературной фаз. Погрешность определения параметров решетки находилась в пределах $\pm 0,02\%$. Коэффициенты линейного теплового расширения получены при дифференцировании кривых усреднения температурных зависимостей параметров решетки. Погрешность их определения при высоких температурах и особенно вблизи фазового перехода составляла $\pm 5\%$, а при низких температурах, где наблюдается слабое изменение параметров, погрешность возрастала до $\pm (10\text{--}15)\%$. Последнее относится также к высокотемпературной фазе, в которой происходит интенсивная, усиливающаяся с ростом температуры рекристаллизация поликристаллических образцов. Этот процесс значительно снижает точность определения параметров решетки и, следовательно, коэффициентов теплового расширения.

Результаты и их обсуждение

Проанализированы рентгеновские фото- и дифрактограммы, полученные в температурном интервале 6–82 К. Параметры решетки и объемы силана при разных температурах определены с использованием метода наименьших квадратов при обработке соответствующих наборов отражений. Температурные зависимости параметров решетки низкотемпературной фазы SiH_4 представлены на рис. 1, а изменение с температурой объема элементарных ячеек обеих фаз приведено на рис. 2. Видно, что параметры и объем решетки твердого силана слабо изменяются при низких температурах и резко возрастают при приближении к фазовому переходу. В точке фазового превращения происходит скачок этих структурных характеристик, а затем в высокотемпературной фазе наблюдается вновь их слабая температурная зависимость (рис. 2).

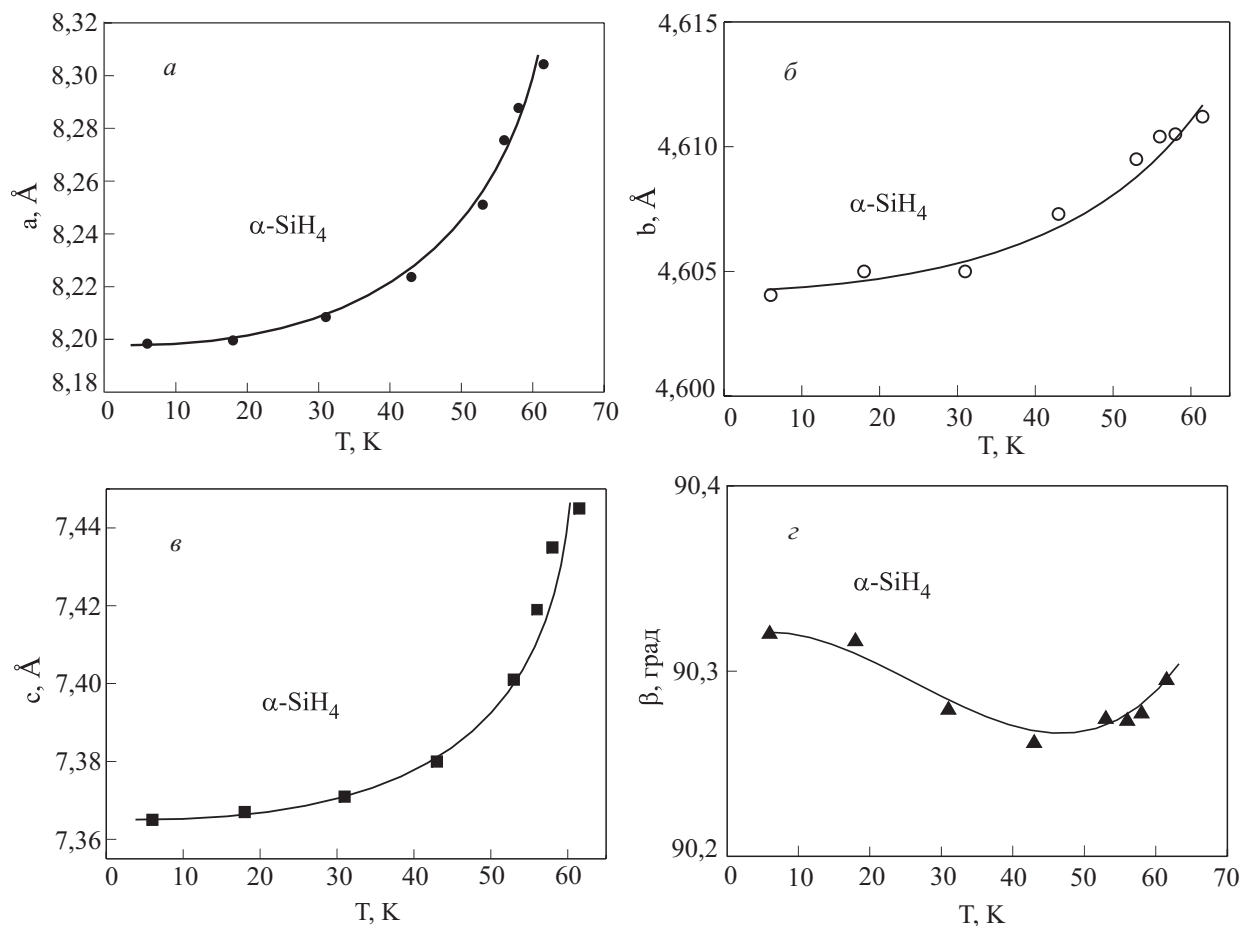


Рис. 1. Температурные зависимости параметров решетки a , b , c и угла моноклинности β низкотемпературной фазы силана SiH₄.

Напомним, что резкое нарастание в низкотемпературной фазе вблизи T_c термодинамических величин (объема, теплоемкости, КТР и др.) характерно, как уже упоминалось, не только для простейших молекулярных кристаллов, образованных линейными молекулами, но также для кристаллов, образованных гло-

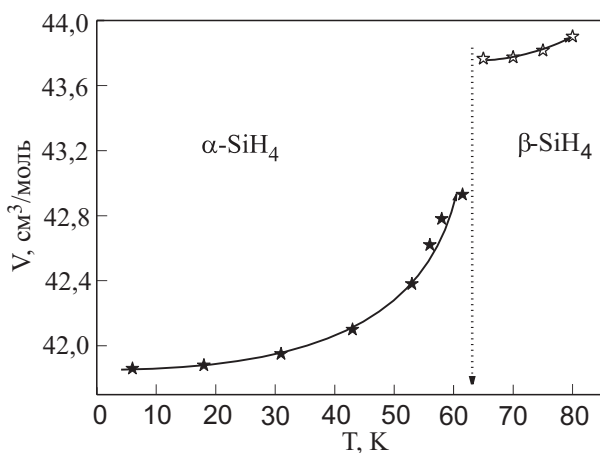


Рис. 2. Температурная зависимость молярного объема элементарной ячейки для низкотемпературной и высокотемпературной фаз силана.

булярными молекулами, например, для веществ типа метана и галоидозамещенных метана CF₄, CCl₄, CBr₄ [2–6]. Такое поведение термодинамических свойств молекулярных кристаллов свидетельствует об увеличении вращательного движения молекул, уменьшении параметра ориентационного порядка, что обычно происходит при подготовке фазового превращения II рода. Однако сам переход происходит как переход I рода, т.е. сопровождается скачком объема и других термодинамических величин. Действительно, в соответствии с данными работ [7,9–11], в твердом силане фазовое превращение сопровождается теплотой перехода $\Delta H = 147$ кал/моль·К⁻¹. При расчетах с использованием уравнения Клапейрона–Клаузиуса

$$dP/dT_c = \Delta H/T_c \cdot \Delta V, \quad (1)$$

такое изменение теплоты перехода должно соответствовать скачку объема $\Delta V = 1,065$ см³/моль или 2,45%. Из полученных нами результатов исследования температурной зависимости объема силана (рис. 2) следует, что величина скачка объема на фазовом переходе равна 0,85 см³/моль или 1,96%, а это близко к результатам расчета по теплоте перехода и значению $\Delta V/V = 2,4\%$,

экспериментально определенному при исследовании сжимаемости силана [14].

Полученные экспериментальные температурные зависимости параметров и объема решетки (рис. 1, а–в, рис. 2) позволили дифференцированием их сглаженных кривых определить значения линейного и объемного коэффициентов теплового расширения силана. Температурные зависимости КТР силана представлены на рис. 3, 4. Видно, что анизотропия теплового расширения низкотемпературной фазы SiH₄ выражается в заметном различии коэффициентов линейного теплового расширения в моноклинной плоскости *ac* и в перпендикулярном ей направлении вдоль оси *b*. Коэффициенты теплового расширения вдоль оси *b* в интервале температур 6–61 К почти на порядок меньше расширения вдоль осей *a* и *c*. Расширение по оси *c* при низких температурах несколько меньше α_a , но при температурах выше 50 К заметно его превышает (рис. 3). Надо также отметить, что из полученных данных не следует какой-либо аномалии при низких температурах, соответствующей особенности теплоемкости, обнаруженной исследованиями [9] в районе 8 К и предположительно связываемой со спин-ядерной конверсией молекул силана.

Характер температурных зависимостей КТР силана вблизи фазового перехода типичен для упорядоченных фаз простейших молекулярных кристаллов [1, 15]. С приближением к T_c КТР особенно быстро нарастают, что обусловлено процессами ориентационного разупорядочения молекул и нарастанием ангармонизма их либрационных колебаний. По абсолютной величине вблизи фазового перехода коэффициенты объемного расширения SiH₄ особенно велики, достигают $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и сравнимы со значениями β , полученными ранее [16, 20–21] в низкотемпературной фазе CF₄ (см. рис. 5).

На рис. 5 для сравнения теплового расширения SiH₄ и CF₄ с другими кристаллами этой группы приведены

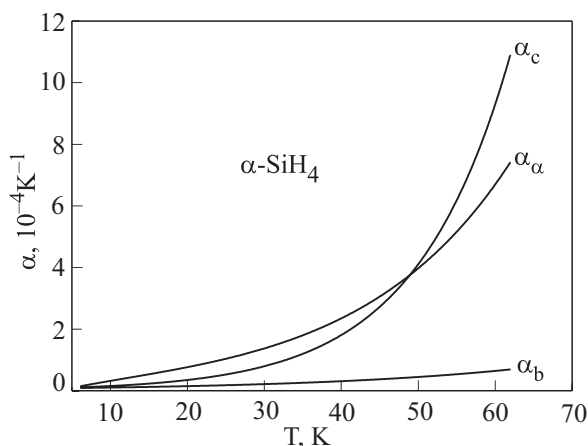


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов линейного теплового расширения низкотемпературной моноклинной фазы SiH₄ вдоль основных векторов решетки.

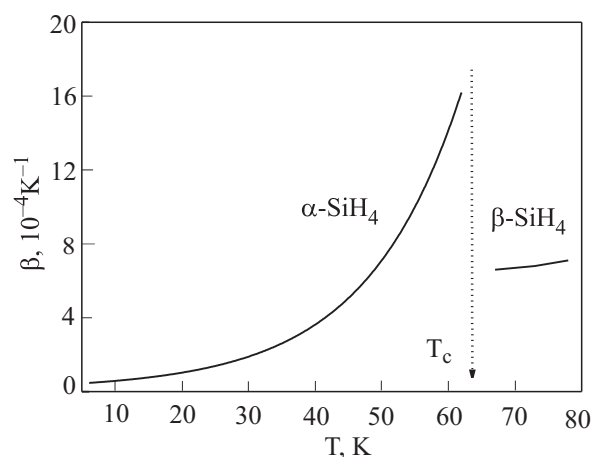


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента объемного теплового расширения низкотемпературной и высокотемпературной моноклинных фаз силана SiH₄.

температурные зависимости объемных коэффициентов теплового расширения тяжелых галогенометанов CCl₄ и CBr₄. Сведения о тепловом расширении CCl₄ были получены в результате проведенной нами обработки данных о температурной зависимости плотности [5], а также из наших прямых структурных измерений параметров и объема решетки вблизи T_c [3]. Тепловое расширение монокристаллов четырехбромистого углерода CBr₄ было тщательно исследовано dilatометрическим методом в работе [6]. Полученные при этом результаты довольно хорошо согласуются с более ранними данными термодинамических измерений [19] (рис. 5). Абсолютные величины β для CCl₄ и CBr₄, как и можно было ожидать, заметно ниже по сравнению с наблюдаемыми в более легких SiH₄ и CF₄. Однако с приближением к температурам фазовых переходов в CCl₄ и CBr₄ наблюдается также довольно интенсивное нарастание коэффициентов теплового расширения.

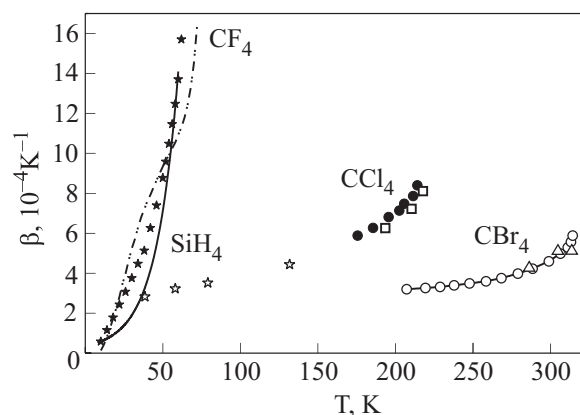


Рис. 5. Сравнение коэффициентов объемного теплового расширения силана SiH₄ (сплошная линия — настоящая работа) с объемным расширением тетрагалогидов метана CF₄: [20, 21] (- · - ·), [22] (★); CCl₄: [5] (☆), [5] (□), [3] (●); CBr₄: [19] (△), [6] (○).

Более низкие значения β для тяжелых тетрагалогидов метана вблизи T_c обусловлены не только меньшей ангармоничностью трансляционного и вращательного движения молекул относительно SiH₄ и CF₄. Главным образом, это связано с более ранним по температуре прерыванием развития кинетики перехода второго рода. Действительно, в результате проведенного ранее анализа нерегулярной части теплоемкости CF₄ [2] и CCl₄ [4] было получено, что ориентационное разупорядочение в этих веществах происходит по кинетике фазовых переходов II рода. Такой вывод был сделан на основании того, что вращательная часть теплоемкости $\Delta C_{ор}$ в предпереходной области хорошо описывается логарифмической зависимостью $\Delta C_{ор} = \lg[1 - T/T_\lambda]$. При этом было определено, что температура T_λ гипотетического фазового перехода II рода в CF₄ практически совпадает с экспериментально наблюдаемой, а в CCl₄ выше T_c на 12 К. В связи с последним обстоятельством процессы разупорядочения в CCl₄ и, по-видимому, в CBr₄ не достигают непосредственно перед переходом того уровня, что в CF₄. Вследствие этого КТР тяжелых галогенометанов вблизи T_c заметно меньше, чем для CF₄. О близости полиморфного превращения в CF₄ к переходам второго рода отмечалось также в работе [23] по изучению ядерного магнитного резонанса и в [3] на основании анализа коэффициентов объемного теплового расширения в области $T < 70$ К.

В дополнение к сказанному выше можно также отметить, что при фазовых переходах в CH₄, SiH₄ и CF₄, как и переходах II рода, не происходит радикального изменения симметрии кристаллов. Низко- и высокотемпературные фазы этих веществ имеют элементарные ячейки одной сингонии, но содержащие разное количество молекул [3,13,24]. В этом отношении фазовый переход в SiH₄ и CF₄ аналогичен высокотемпературному фазовому превращению в метане CH₄, относительно которого долгое время существовало мнение, что оно является переходом II рода. Однако, в отличие от CH₄, фазовые переходы в SiH₄ и CF₄ сопровождаются значительным скачком объема и не приводят к полному ориентационному разупорядочению молекул в высокотемпературной фазе. Следовательно, в этих кристаллах, в принципе, при определенных условиях возможен еще один фазовый переход в полностью ориентационно разупорядоченную фазу. Однако из-за более сильного, чем в метане, нецентрального межмолекулярного взаимодействия частично разупорядоченные высокотемпературные фазы SiH₄ и CF₄ при давлении равновесной упругости паров сохраняются вплоть до тройных точек.

Анализ термодинамических характеристик силана с использованием полученных нами коэффициентов теплового расширения β и молярных объемов V , к сожалению,

был затруднен отсутствием данных о сжимаемости в широкой области температур. Для оценки теплоемкости при постоянном объеме и коэффициента Грюнгейзена мы воспользовались единственно известным значением коэффициента изотермической сжимаемости $\chi_T = 3,1 \cdot 10^{-11}$ см²/дин силана SiH₄, полученным в работе Stewart [14] при $T = 77$ К. Расчеты теплоемкости при постоянном объеме C_V проведены с использованием известного термодинамического соотношения:

$$C_P - C_V = \beta^2 VT / \chi_T, \quad (2)$$

где C_P теплоемкость при постоянном давлении, β — коэффициент объемного теплового расширения, V — молярный объем, T — температура, χ — сжимаемость вещества. При этом были использованы хорошо согласующиеся между собой в широком температурном интервале данные о значениях теплоемкости C_P при давлении насыщенных паров над твердым силаном, приведенные в двух работах [7,9]. Температурные зависимости теплоемкостей C_P и C_V показаны на рис. 6. Здесь же приведены трансляционная (фононная) составляющая теплоемкости C_{ph} и теплоемкость при постоянном объеме $C_V(N)$, рассчитанная авторами [17] по данным о спектрах неупругого нейтронного рассеяния в низкотемпературной фазе силана.

Из представленных на рис. 6 результатов следует, что вращательный вклад в теплоемкость силана становится ощутимым при $T > 20$ К, а величина $C_P - C_V$ за-

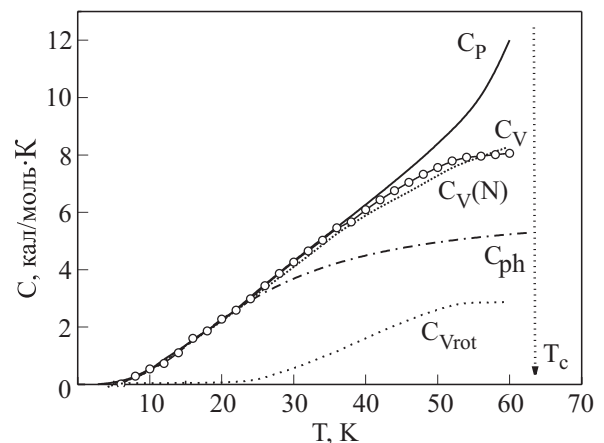


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкости силана C_P при равновесной упругости пара [7,9] (—), фононной теплоемкости C_{ph} (---), соответствующей температуре Дебая $\Theta_D = 98$ К, теплоемкости при постоянном объеме C_V (O), рассчитанной с использованием полученных в настоящей работе молярных объемов и коэффициентов объемного теплового расширения, коэффициента сжимаемости, определенного в работе [14], а также теплоемкости $C_{Vrot} = C_V - C_{ph}$, обусловленной вращательным движением молекул. Теплоемкость при постоянном объеме $C_V(N)$ рассчитана авторами [17] по данным о спектрах неупругого нейтронного рассеяния в низкотемпературной фазе силана (---).

метна при температурах $T > 35$ К. Рассчитанные нами значения C_V с использованием полученных коэффициентов объемного расширения и объемов решетки хорошо согласуются с $C_V(N)$, приведенными в работе [17]. При рассмотрении динамики решетки необходимо иметь представление о величине вкладов в теплоемкость C_V трансляционных и вращательных колебаний молекул. Выделение этих вкладов возможно только при независимости этих видов колебаний. Для силана эта процедура действительно оправдана, поскольку, согласно заключению работы [17], трансляционные и либрационные моды в низкотемпературной фазе четко разделены. Теплоемкость C_{ph} , обусловленная трансляционными колебаниями, была нами рассчитана с использованием известной температуры Дебая $\Theta_D = 98$ К [7]. Ее сравнение с общей теплоемкостью C_P и теплоемкостью C_V показывает, что вклад вращательных колебаний в теплоемкость становится заметным, начиная с температур $T > 20$ –25 К, сильно нарастает с приближением к температуре фазового перехода и почти достигает значений, характерных для свободного трехмерного ротатора. Однако непосредственно вблизи фазового перехода теплоемкость C_{Vrot} замедляет рост и выходит на постоянное значение (рис. 6). Последнее, как и в случае $C_V(T)$, не отражает истинного поведения динамики решетки силана, а обусловлено недостаточной точностью расчетов в связи с отсутствием данных о температурной зависимости коэффициента сжимаемости в рассматриваемой области температур. Более точный анализ теплоемкости, особенно вблизи фазового перехода, станет возможным после получения экспериментальных данных о температурных зависимостях упругих постоянных и сжимаемости в низкотемпературной фазе силана.

Наличие совокупности данных о теплоемкости C_V , тепловом расширении β , молярном объеме V и сжимаемости χ_T позволяет определить такую важную термодинамическую характеристику кристаллов как коэффициент Грюнейзена:

$$\gamma = \beta V / \chi_T C_V \text{ или } \gamma_i(\mathbf{q}) = d \ln W_i(\mathbf{q}) / d \ln V, \quad (3)$$

где $W_i(\mathbf{q})$ — частота колебаний молекул, \mathbf{q} — волновой вектор. Нами был рассчитан коэффициент Грюнейзена для высокотемпературной и низкотемпературной фаз силана. Результаты расчетов приведены на рис. 7. Полученное для высокотемпературной фазы силана среднее значение $\gamma = 2,3$ соответствует величинам, наблюдаемым для кристаллов инертных газов [18] и разупорядоченных пластических фаз молекулярных кристаллов [1,15]. Близкие к полученному для силана значению γ ранее были определены при анализе термодинамических свойств метана [25] и некоторых тетрагалоидов метана. Как видно на рис. 7, температурные зависимости коэффициентов Грюней-

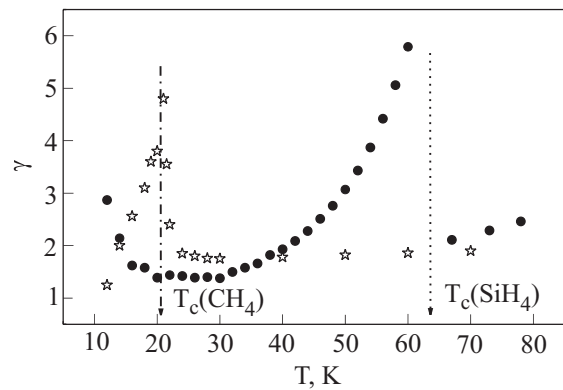


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициентов Грюнейзена низкотемпературной и высокотемпературной фаз силана (●) и метана (☆) [25].

зена метана и силана качественно подобны друг другу. В низкотемпературных фазах при подходе к фазовому переходу наблюдается интенсивное нарастание γ , а в высокотемпературных фазах коэффициенты Грюнейзена почти не зависят от температуры и по величине близки к 2. Значительный рост γ в низкотемпературной фазе отмечался также для CF_4 [3,20,22]. Его значение возрастает от 2,4 при низких температурах до 4,7 в области выше 40 К. Для SiH_4 по оценке [19] в высокотемпературной фазе при $T = 310,8$ К коэффициент Грюнейзена оказался равным $\gamma = 1,58$. В низкотемпературной фазе SiH_4 в значительной части температурного интервала значения γ почти не зависят от температуры и меньше 2. Последнее может быть связано с тем, что в расчетах использовалась величина сжимаемости, определенная J.W. Stewart [14] при 77 К, которая, судя по изменению $\chi(T)$ для большинства молекулярных кристаллов [1], может быть завышена относительно истинного низкотемпературного значения до 50%.

Заключение

Проведенные рентгеновские исследования параметров и объемов моноклинных решеток низко- и высокотемпературной фаз силана позволили определить величину коэффициентов линейного и объемного теплового расширения и характер их температурных зависимостей. Обнаружена существенная, усиливающаяся с приближением к температуре фазового перехода анизотропия коэффициентов линейного теплового расширения. Показано, что для коэффициентов теплового расширения силана, как и для теплоемкости, в области фазового перехода характерна значительная аномалия их температурной зависимости. Эта особенность присуща большинству простых молекулярных кристаллов, в том числе и кристаллов, образованных молекулами типа XY_4 , имеющих ориентаци-

онные фазовые переходы. На базе полученных результатов и литературных данных о теплоемкости и сжимаемости определены вклады в теплоемкость C_V трансляционной и ориентационной подсистем кристаллов, рассчитаны значения коэффициентов Грюнейзена. Показано, что вклад либраций молекул SiH₄ становится заметным только при температурах выше 25 К. Коэффициент Грюнейзена в низкотемпературной фазе возрастает с приближением к переходу, а в высокотемпературной — практически постоянен и близок к величине, характерной для кристаллов инертных газов. Последнее, по-видимому, отражает высокую степень ориентационного беспорядка, что соответствует структурным данным [13].

1. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrilko, and A.P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Begell House, Inc., New York (1996).
2. M.I. Bagatskii, V.G. Manzhelii, and V.A. Popov, *Phys. Status Solidi* **37**, 65 (1970).
3. А.И. Прохвятилов, *дисс. д-ра физ.-мат. наук*, ФТИНТ НАН Украины, Харьков (1990).
4. М.И. Багацкий, В.Г. Манжелий, *УФЖ* **16**, 1088 (1971).
5. В.М. Кожин, *Кристаллография* **14**, 732 (1969).
6. В.И. Кучнев, А.М. Толкачев, В.Г. Манжелий, *ФТТ* **17**, 615 (1975).
7. Klaus Clusius, *Z. Phys. Chem.* **B23**, 213 (1933).
8. R.E. Wilde and T.K.K. Srinivasan, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 119 (1975).
9. M.L. Klein, J.A. Morrison, and R.D. Weir, *Discussions of the Faraday Society* **48**, 93 (1969).
10. I. Nitta, *Z. Kristallog.* **112**, 234 (1959).
11. H. Chihara and T. Shinoda, *Bull. Chem Soc. Jpn.* **37**, 125 (1964).
12. W.M. Sears and J.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **62**, 2736 (1975).
13. А.И. Прохвятилов, Н.Н. Гальцов, Н.А. Клименко, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **33**, 185 (2008).
14. J.W. Stewart, *J. Chem. Phys.* **36**, 400 (1962).
15. *Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii and Yu.A. Freeman (eds.), AIP, NY (1996).
16. В.М. Гасан, И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, Л.Д. Янцевич, *Физ. хим. твердого тела* **5**, 65 (1974).
17. J. Vanderhaeghen, W. Wegener, S. Hautecler, and L. Van Gerven, *Physica* **B95**, 163 (1978).
18. *Rare Gas Solids*, M.L. Klein and J.A. Venables (eds.) Academic Press, London (1977), v. 2.
19. J.G. Marshall, L.A.K. Staveley, and K.R. Hart, *Trans. Farad. Soc.* **52**, 19 (1956).
20. В.М. Гасан, А.И. Прохвятилов, А.И. Эренбург, *Труды ФТИНТ НАН УССР* (1970), в. 10, с. 128.
21. В.М. Гасан, А.И. Прохвятилов, И.Н. Крупский, *Термофизические свойства веществ и материалов, Сер. Физ. конст. и свойства веществ*, ГСССД (1976), т. 9, с. 96.
22. А.М. Толкачев, Е.И. Войтович, В.Г. Манжелий, В.Г. Гаврилко, *Физика конденсированного состояния, Труды ФТИНТ АН Украины* (1970), в. 10, с. 107.
23. J.G. Aston, Q.R. Stattlemeier, and G.R. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1281 (1960).
24. D.N. Bol'shutkin, V.M. Gasan, A.I. Prokhvatilov, and A.I. Erenburg, *Acta Crystallogr.* **B28**, 3542 (1972).
25. А.И. Прохвятилов, А.П. Исакина, *ФНТ* **9**, 419 (1983).

Lattice parameters and thermal expansion of silane SiH₄

N.N. Galtsov, N.A. Klimenko, and A.I. Prokhvatilov

The x-ray investigations of thermal dependences of lattice parameter and volume of low- and high-temperature phases of light SiH₄ were carried out. The coefficients of linear and volume thermal expansion were defined. The anisotropy of thermal expansion of the low temperature phase, which considerably increases with approaching the point of orientational phase transition, were determined. The measurement results and literature data on heat capacity C_P and compressibility were used to analyse the heat capacity C_V of SiH₂ and to determine contributions of translational and rotational motion of the molecules. It is shown that the contribution of a librational subsystem to the heat capacity of SiH₄ becomes appreciable only at temperatures above 25 K. The Grüneisen coefficients of γ are calculated. It is found that in the low temperature phase their value depends noticeably on temperature, while in the high temperature phase γ is almost constant and is close to a value typical of rare-gas crystals.

PACS: 31.70 Ks Molecular solids;
64.70 Kb Solid–solid transitions;
65.60.+a Thermal properties of amorphous solids and glasses, heat capacity, thermal expansion.

Keywords: anisotropy of thermal expansion, low-temperature phase, phase transition, coefficients of thermal expansion.