

## ПОЛИМОРФИЗМ И МЕХАНИЗМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$

Д.И. Блецкан, Ю.В. Ворошилов, Й.Й. Мадяр

Ужгородский государственный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

Представлена полная кристаллоструктурная характеристика соединений  $A^{IV}B^{VI}$  (где  $A^{IV}$  — Ge, Sn, Pb,  $B^{VI}$  — S, Se, Te) и описана трансформация структурных типов всех соединений в процессах полиморфных превращений. Указаны пути взаимных фазовых переходов между определенными структурными типами, обусловленные электронной структурой партнеров и преимущественным типом химической связи в соединениях.

Полупроводниковые соединения группы  $A^{IV}B^{VI}$  ( $A=Ge, Sn, Pb; B=S, Se, Te$ ) кристаллизуются в четырех различных но близко родственных структурных типах.

1. Ромбическая (пространственная группа (ПГ)  $D_{2h}^{16} = Pbnm$ ) сверхструктура относится к типу черного фосфора (ПГ  $D_{2h}^{18} = Bbcm$  [1]), в которой кристаллизуются материалы с малой молекулярной массой: низкотемпературные  $\alpha$ -модификации GeS, GeSe, SnS, SnSe и  $\gamma$ -GeTe (табл. 1).

2. Ромбическая (тип ПГ, ПГ  $D_{2h}^{17} = Cmcm$ ), в которой кристаллизуется  $\beta$ -SnS(Se).

3. Ромбоэдрическая (ПГ  $C_{3v}^5 = R3m$ ), родственная кристаллической структуре элементов V группы (Bi, Sb, As), в которой кристаллизуются  $\alpha$ -GeTe.

4. Кубическая (тип NaCl, ПГ  $O_h^5 = Fm3m$ ), в которой кристаллизуются PbS, PbSe, PbTe,  $\beta$ -GeTe,  $\beta$ -SnTe и метастабильные фазы  $\beta$ -GeSe(S).

Ромбическая структура низкотемпературных  $\alpha$ -модификаций соединений типа GeS описана в работах [1-8]. Это параметрические структуры пространственной группы  $D_{2h}^{16}$  ромбической сингонии, причем их структуру можно рассматривать как деформированную типа NaCl. Мерой такой деформации может служить величина  $\Delta$  (табл.1), представляющая разницу между средними величинами трех

кратчайших и трех удлиненных межатомных расстояний. Для структуры типа NaCl, где все шесть связей Na-Cl равновелики,  $\Delta=0$ .

Структура GeS (структурный тип  $\alpha$ -SnS) является производной от структуры черного фосфора, в ромбической ячейке которого половина атомов заменена атомами германия, а другая половина – атомами серы. На рис. 1 а, б, в, показана структура черного фосфора в трех проекциях наряду с теми же тремя проекциями структуры GeS (рис. 1 а', б', в'), а на рис.2 – их перспективные проекции. Двойные слои атомов черного фосфора, перпендикулярные направлению Y ячейки, размещаются таким образом, что атомы верхнего слоя “смотрят” в углубления между атомами нижнего слоя, тогда как в структуре GeS атомы германия и серы противоположных слоев размещаются один над другим (рис. 1 а, а'). В проекциях на плоскость YZ видно, что в структуре фосфора бесконечные цепи атомов формируют гладкие двойные слои, в то время как соответствующие слои цепей – Ge-S-Ge-S – существенно гофрированы (рис.1 б, б'). Рис.1 в, в' иллюстрирует проекции (на плоскость XZ) обеих структур, на которых хорошо просматривается геометрическая разница между их слоями.

Тройка кратчайших межатомных расстояний в одном слое структуры черного фосфора  $2 \times 2,224 \text{ \AA}$  и  $2,244 \text{ \AA}$ , два более удаленные между атомами двух -

Таблица 1. Кристаллохимические параметры соединений типа  $A^{IV}B^{VI}$ 

Соединение	Условия		Модификация	Сингония	Структурный тип	Пространственная группа	Параметры ячейки, Å				$\Delta$	Мол. мас.	$d, \text{r. cm}^{-3}$	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	Литература
	$T, \text{K}$	$P, \text{кбар}$					a	b	c	$a^*_{\text{NaCl}}$					
GeS	300		$\alpha$	Ромбическая	SnS	$D_{2h}^{16} - \text{Pbnm}$	4.299	10.481	3.646	5.477	0.84	104.7	4.238	931	[3]
			$\beta$	Кубическая	NaCl	$O_h^1 - \text{Fm}3m$	5.535								
GeSe	300		$\alpha$	Ромбическая	SnS	$D_{2h}^{16} - \text{Pbnm}$	4.388	10.825	3.833	5.668	0.76	151.6	5.52	948	[3]
		929	$\beta$	Кубическая	NaCl	$O_h^1 - \text{Fm}3m$	5.730								[11]
$\text{GeTe}_{50.55-50.3}$			$\alpha$	Тригональная	As	$C_{3v}^2 - \text{R}3m$	5.986			5.979		200.2	6.193		[23]
$\text{GeTe}_{50.9-51.2}$	873		$\gamma$	Ромбическая	SnS	$D_{2h}^{16} - \text{Pbnm}$	4.36	11.76	4.15	5.970			6.020		[19,20]
			$\beta$	Кубическая	NaCl	$O_h^1 - \text{Fm}3m$	6.018							998	
SnS	300		$\alpha$	Ромбическая	SnS	$D_{2h}^{16} - \text{Pbnm}$	4.334	11.200	3.987		0.67	150.8	5.08		[3]
		905	$\beta$	Ромбическая	TlJ	$D_{2h}^{17} - \text{Cmcm}$	4.148	11.480	4.177					1148	[14]
SnSe	825		$\alpha$	Ромбическая	SnS	$D_{2h}^{16} - \text{Pbnm}$	4.445	11.501	4.153		0.61	197.7	6.18		[3]
			$\beta$	Ромбическая	TlJ	$D_{2h}^{17} - \text{Cmcm}$	4.310	11.705	4.318					1153	[14]
SnTe	300	25	$\alpha$	Кубическая	CsCl	$D_{2h}^{17} - \text{Cmcm}$									
		17	$\alpha'$	Ромбическая	SnS	$D_{2h}^{16} - \text{Pbnm}$	4.48	11.59	4.37	6.099		246.3			[27]
		300	$\beta$	Кубическая	NaCl	$O_h^1 - \text{Fm}3m$	6.308						6.45	1079	[26]
PbS					TlJ	$D_{2h}^{17} - \text{Cmcm}$									
					CsCl	$D_{2h}^{17} - \text{Cmcm}$									
		2,5		Ромбическая	SnS	$D_{2h}^{16} - \text{Pbnm}$	4.21	11.28	3.98						[26, 29]
PbSe	300			Кубическая	NaCl	$O_h^1 - \text{Fm}3m$	5.936					239.3	7.60	1384	[28, 30]
					TlJ	$D_{2h}^{17} - \text{Cmcm}$									
		4,3		Ромбическая	CsCl	$D_{2h}^{16} - \text{Pbnm}$	4.39	11.61	4.00						[26, 29]
PbTe	300			Кубическая	NaCl	$O_h^1 - \text{Fm}3m$	6.124					286.2	8.15	1353	[28]
					TlJ	$D_{2h}^{17} - \text{Cmcm}$									
		7,5		Ромбическая	CsCl	$D_{2h}^{16} - \text{Pbnm}$	4.51	11.91	4.20						[26, 29]
	300			Кубическая	NaCl	$O_h^1 - \text{Fm}3m$	6.460				334.8	8.24	1196	[28, 32]	

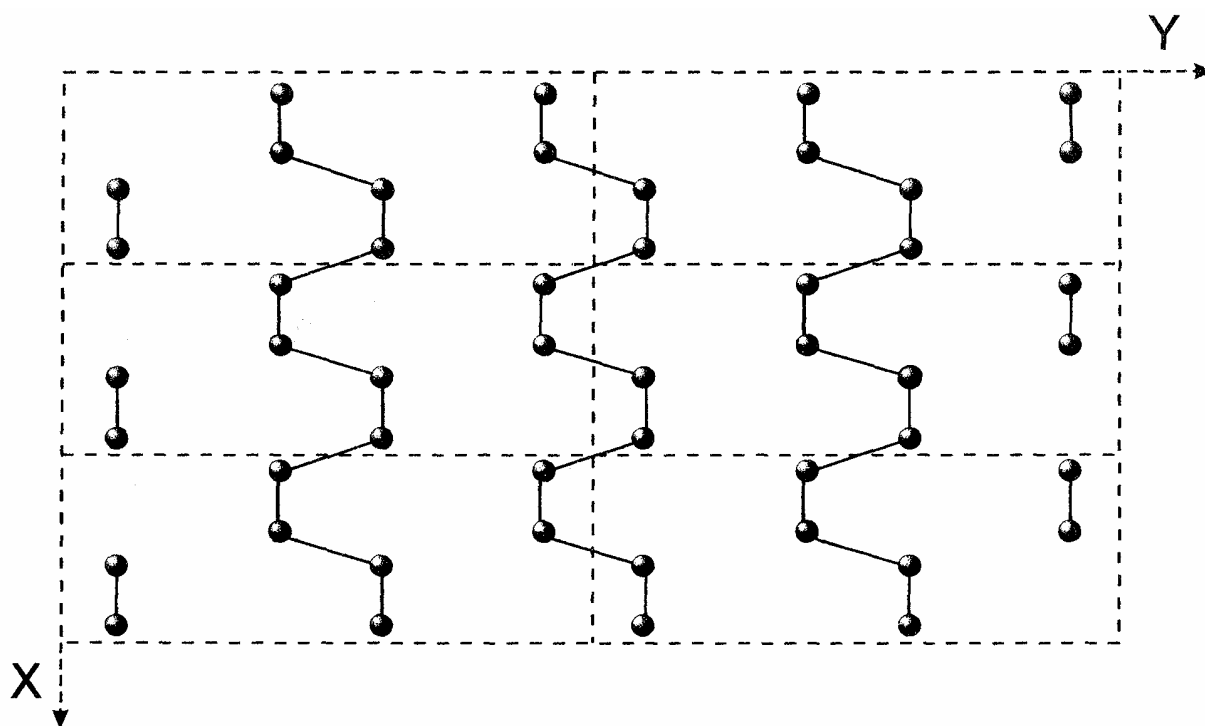


Рис.1,а. Проекция структури чорного фосфора на площину XY.

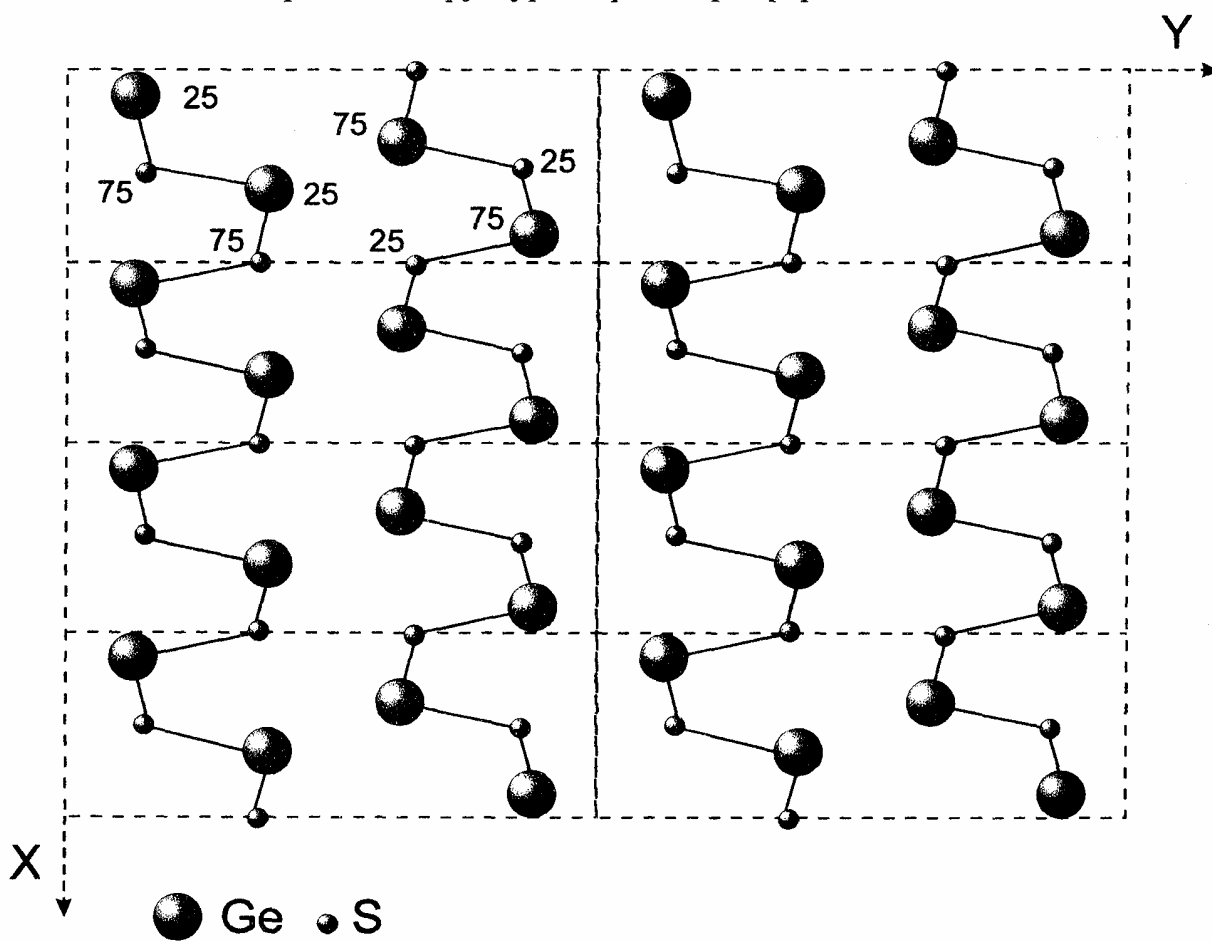


Рис.1,а'. Проекция структури GeS на площину XY.

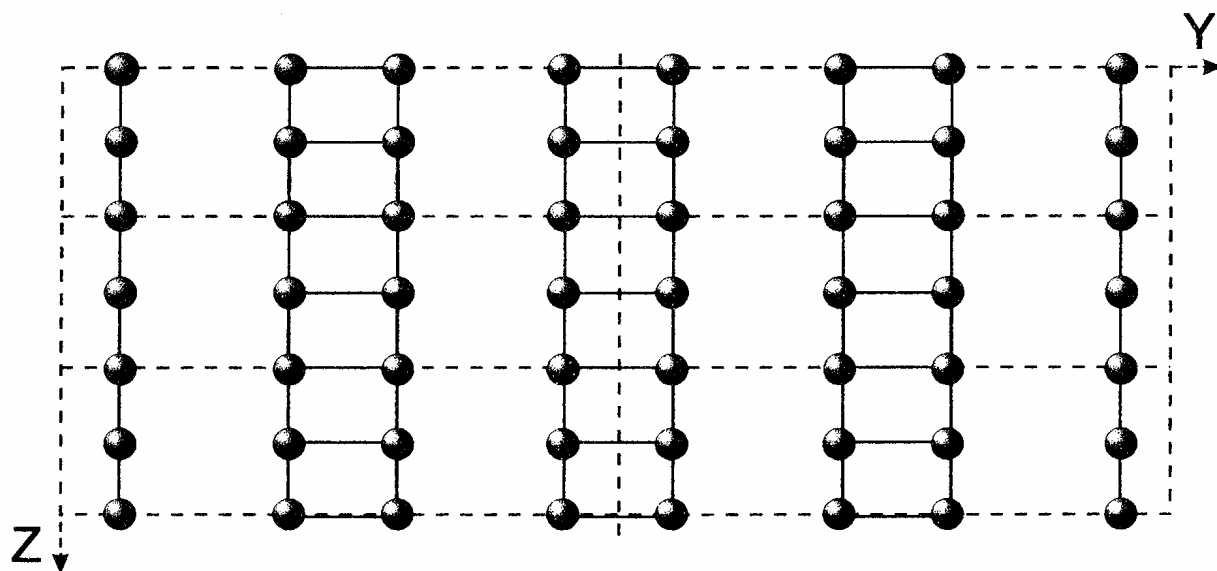


Рис.1,б. Проекция структуры черного фосфора на плоскость YZ.

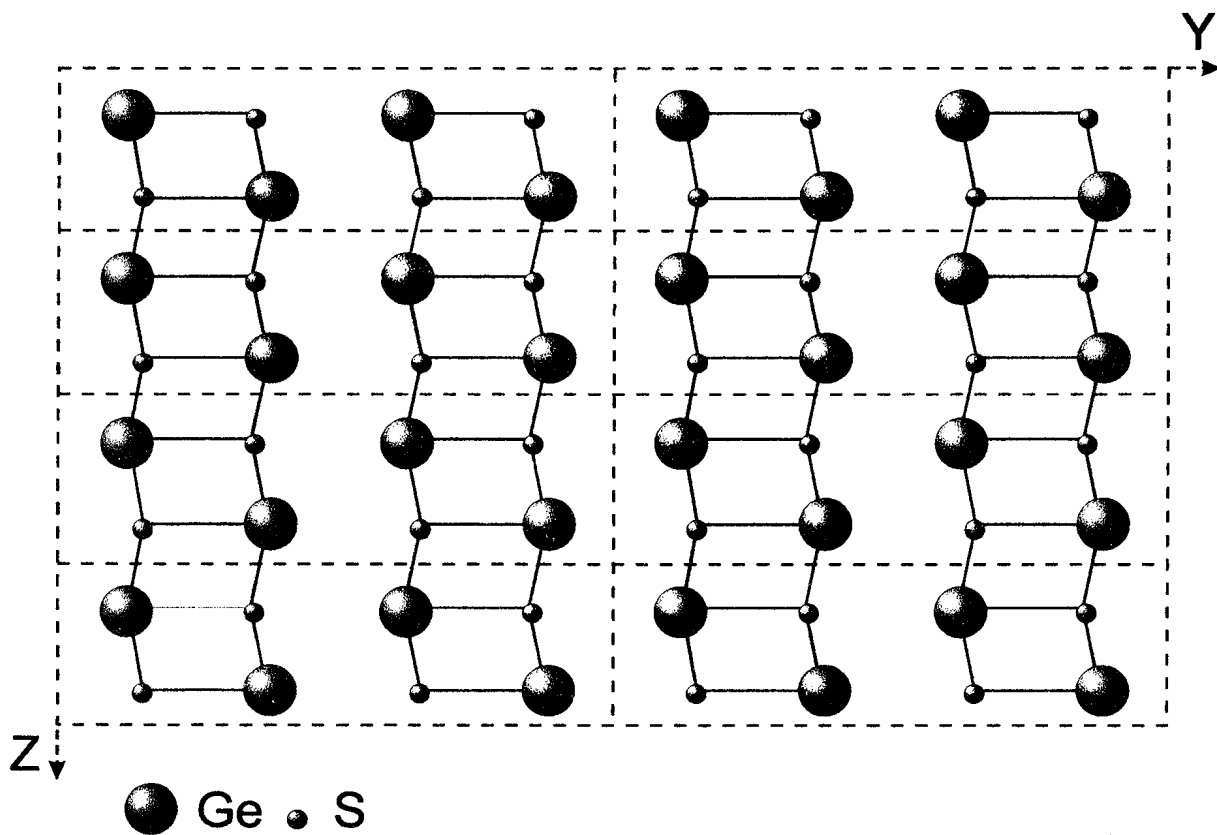


Рис.1,б'. Проекция структуры GeS на плоскость YZ.

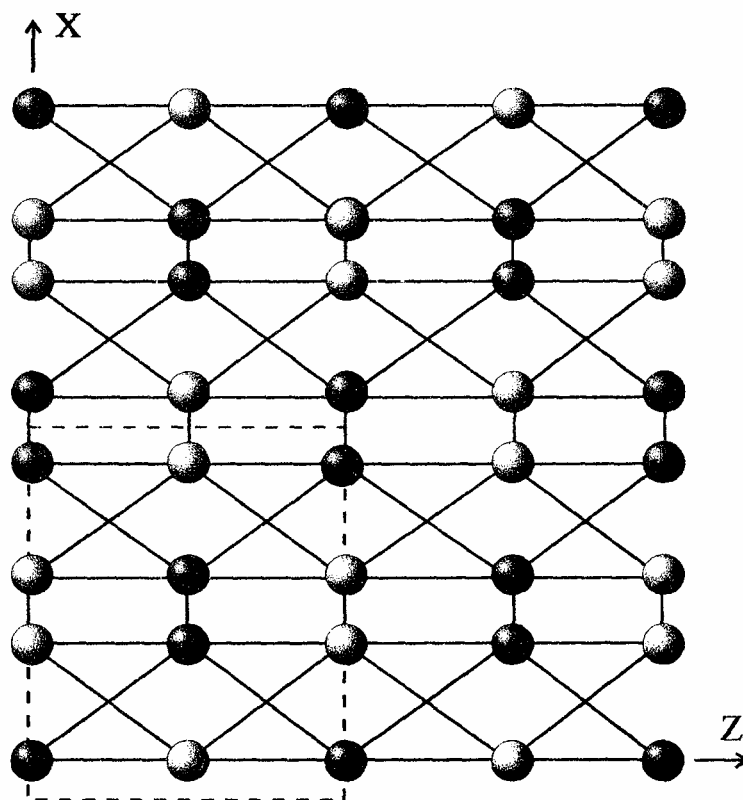


Рис. 1, в. Проекция структуры черного фосфора на плоскость XZ.

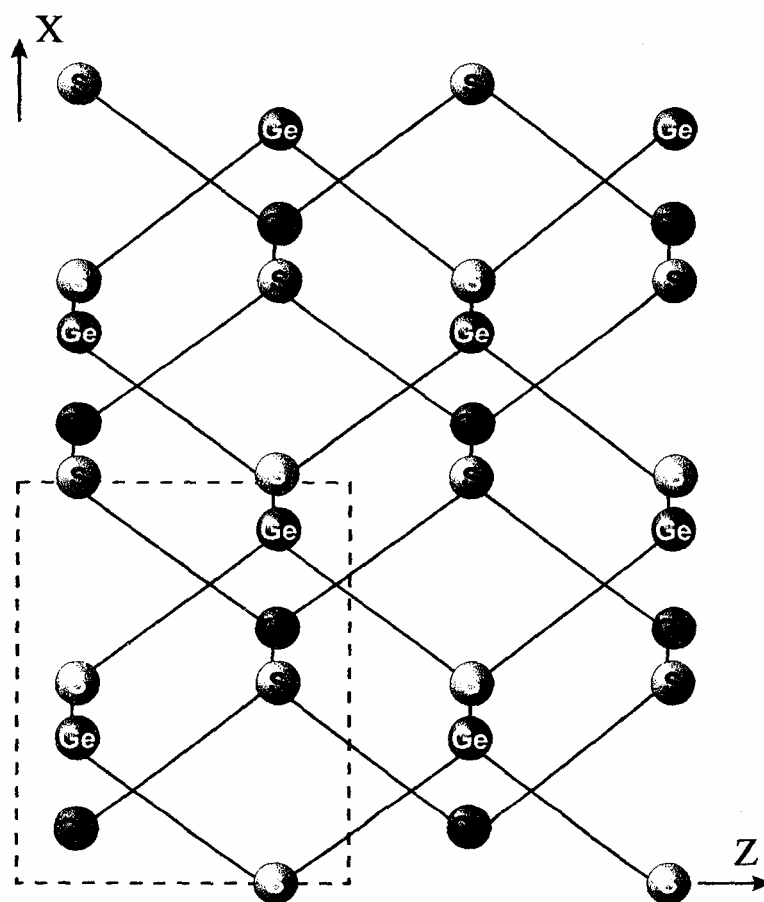


Рис. 1, в'. Проекция структуры GeS на плоскость XZ.

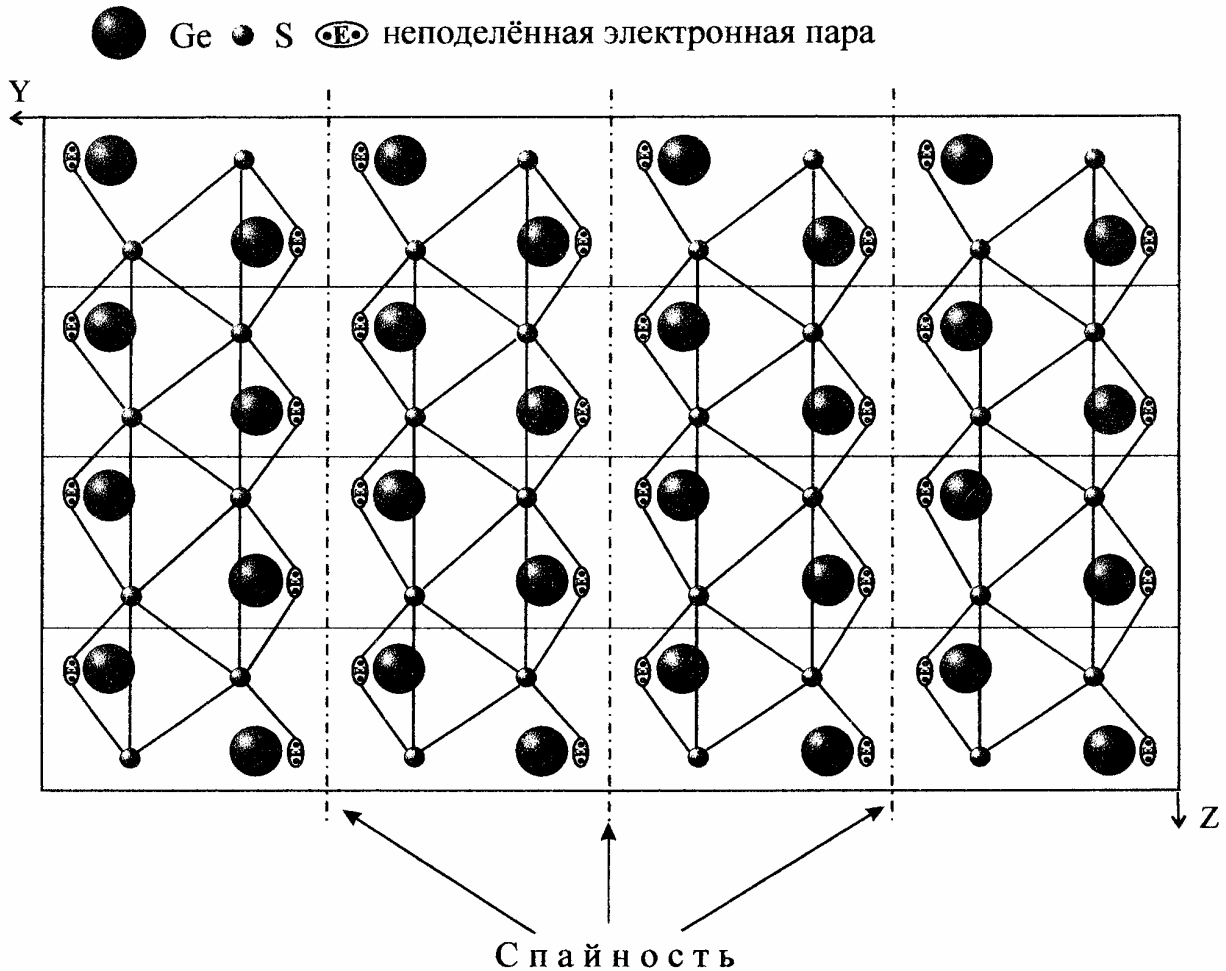


Рис. 1, г. Укладка  $\Psi$ -октаэдров атомов Ge в кристаллической структуре GeS.

соседних цепей одного слоя, по  $3,314 \text{ \AA}$ ; шестое расстояние до ближайшего атома другого слоя  $3,592 \text{ \AA}$  [10]. Валентные углы в цепи P-P-P  $96^{\circ}34'$  и  $102^{\circ}9'$ . Соответствующие межатомные расстояния в структуре GeS  $2 \times 2,438$ ;  $2,448$ ;  $2 \times 3,278$  и  $3,280 \text{ \AA}$ . Валентные углы в цепях Ge-S-Ge  $96,81^{\circ}$  и  $105,54^{\circ}$ , а S-Ge-S  $91,72^{\circ}$  и  $96,81^{\circ}$  [3].

С точки зрения координации атомов германия в халькогенной упаковке допуск октаэдрического окружения германия серой (вследствие родственности с типом NaCl) показывает на слишком сильное геометрическое искажение соответствующих координационных октаэдров  $[\text{GeS}_6]$ . Учитывая стереохимически активную неподеленную электронную

пару атома германия и значительную разницу в валентных углах  $91,72^{\circ}$  и  $105,54^{\circ}$ , намного менее искаженным выглядит  $\Psi$ -октаэдр  $[\text{GeS}_5\text{E}]$ , где вместо шестого из халькогенидных лигандов соседнего слоя функционирует неподеленная электронная пара атома германия, размещенная в сторону границы слоя. Близлежащие границы двух соседних слоев оказываются сильно отрицательно перезаряженными (анионы серы отталкивают  $\Psi$ -электронные пары), что приводит к наличию весьма совершенной спайности кристаллов по (010). Рисунок 1,г иллюстрирует укладку координационных  $\Psi$ -октаэдров атомов германия, сочлененных между собой ребрами в описанные выше двойные слои.

Представляет интерес проследить изменение вышеуказанной величины  $\Delta$

(табл.1) в последовательности  $\alpha$ -модификаций  $\text{GeS} \rightarrow \text{GeSe} \rightarrow \text{SnS} \rightarrow \text{SnSe}$ , показанной Дутта и Джеффри [6] как  $0,39 \rightarrow 0,77 \rightarrow 0,65 \rightarrow 0,59$ . Алогичная первая величина не вписывается в ряд структурных соединений типа черного фосфора ( $\Delta=1,69$ ). По уточненным данным исследования этих структур [2, 3] (табл.1)  $\Delta$  для GeS существенно выше (0,84) и хорошо укладывается в последовательность этих величин для монокристаллических германия и олова. При этом оказывается, что максимально искаженной производной от типа NaCl из них является структура GeS с наибольшим координатным параметром  $X$  для атома  $A^{IV}$  (табл.2).

Для трансформации структуры в вырожденную типа NaCl (в частности при полиморфизме) атом  $A^{IV}$  должен сместиться на эту величину –  $X_A^{IV}$  вдоль периода “а” ячейки до занятия им безпараметрического положения. Тогда атом  $B^{VI}$  сместится в том же направлении, до занятия им такого же положения на величину –  $X_B^{VI}$ . В этот момент структура переживает состояние структурного типа III (рис.3, б), стабильное для  $\beta$ -модификаций SnS(Se), но не стабильное для  $\beta$ -GeS(Se). После этого в GeS(Se) реализуется сдвиг соседних слоев друг относительно друга на величину  $a/2$  со стабилизацией структуры типа NaCl (рис.3, а, фрагмент). Отметим, что направления  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$  ромбических структур  $A^{IV}B^{VI}$  соответствуют направлениям [001], [110] и  $[1\bar{1}0]$  структуры NaCl. Аналогично соответствие периодов решетки черного фосфора (ромбическая) с теми же направлениями в ячейке  $\alpha$ -Po (кубическая). При этом  $a_{\text{ромб}} \cong c_{\text{ромб}} \cong a_{\text{куб}}$ , тогда как  $b_{\text{ромб}} \cong 2a_{\text{куб}}\sqrt{2}$ , т.е.  $a_{\text{куб}} \cong b_{\text{ромб}}/\sqrt{8}$ . На рис. 3, б-д представлена структура III в проекциях на плоскости XY, YZ, XZ и в перспективной проекции. В этой структуре имеются двойные слои аналогичные GeS, но значительно менее гофрированные, из спаренных сеток атомов типа NaCl. Эти слои, параллельные плоскостям (010), смещены друг относительно друга на ве-

личину  $a/2$  (рис.3,б). Атомы таллия оказываются размещенными в  $\Psi$ -октаэдрах [III<sub>5</sub>E], сочлененных ребрами в упомянутые слои, перпендикулярные оси Y (рис. 3, в). Из рис. 3, д видно, что эти октаэдры весьма слабо искажены за исключением укороченного расстояния  $\text{TI} \cdot \bullet \text{E} \bullet$ , где  $\bullet \text{E} \bullet$  – неподеленная электронная пара таллия, расположенная на одной из двух его *sp*-орбиталей, вытянутой в сторону вакантной вершины октаэдра. Другая *sp*-орбиталь направлена в противоположную сторону к ближайшему атому йода. Здесь существенно заметить одну особенность структуры типа III, подчеркивающую ее родственность не только с типом NaCl, но и с типом CsCl. Если сместить две близлежащие цепи -TI-I-TI-I- соседних слоев на  $a/2$ , то получим структуру типа CsCl. На рис. 3, б показана проекция на плоскость XY структуры III, трансформируемой таким сдвигом в тип CsCl (проекция вдоль [110], рис. 4). То есть тип III является промежуточным состоянием при взаимных фазовых превращениях типов NaCl и CsCl. Обратим внимание на то, что одной из полиморфных модификаций при повышенных давлениях “тяжелых” монокристаллических олова и свинца (молекулярная масса больше 200) является фаза структурного типа CsCl (табл. 1). Сравнение между собой структур  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций моносльфидов и моноселенидов германия и олова вызывает вопрос: почему  $\alpha$  модификации GeS и GeSe при фазовом  $\alpha \rightarrow \beta$  переходе трансформируются в структуру типа NaCl, а SnS и SnSe — в ромбическую, но базоцентрированную типа III? Механизм трансформации структур при этих фазовых переходах показан выше. Уже отмечалось, что GeS и GeSe при фазовом  $\alpha \rightarrow \beta$  переходе как бы проходят промежуточную стадию реализации состояния в типе III, которое для  $\beta$ -SnS и  $\beta$ -SnSe является окончательным, “замораживается”. Как отмечали многие исследователи [11-17], дальнейшая их трансформация в тип NaCl проходит при температурах, приближающихся к плавлению. Можно за-

Табл.2. Кристаллоструктурные характеристики соединений типа SnS [3]

Характеристика	GeS	GeSe	SnS	SnSe
$a, \text{Å}$	4,299	4,388	4,334	4,445
$b, \text{Å}$	10,481	10,825	11,200	11,501
$c, \text{Å}$	3,646	3,833	3,987	4,153
$X(A^{IV})$	0,128	0,112	0,120	0,104
$X(B^{VI})$	0,502	0,502	0,479	0,482
$a/c$	1,179	4,111	4,161	4,299
$(\bar{a}, c), \text{Å}$	3,973	3,827	3,960	4,066
$\frac{b}{\sqrt{8}}$	3,710	3,827	3,960	4,066
$\Delta' = c - \frac{b}{\sqrt{8}}$	-0,064	0,006	0,027	0,087
$\Delta'' = \left(\frac{\bar{a}, c}{\sqrt{8}}\right) - \frac{b}{\sqrt{8}}$	0,263	0,284	0,201	0,233
$\frac{b}{\left(\frac{\bar{a}, c}{\sqrt{8}}\right)}$	0,933	0,931	0,952	0,946
$\frac{b}{a\sqrt{8}}$	0,863	0,872	0,914	0,915
$\frac{b}{c\sqrt{8}}$	1,018	0,998	0,993	0,979
$\bar{V}_{\text{ат}}, \text{Å}^3$	20,54	22,76(23,52)	24,19(24,86)	26,54(27,23)

ключить, что для  $\beta$ -GeS и  $\beta$ -GeSe при температурах  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода энергетически выгоднее оказывается состояние типа NaCl, а для  $\beta$ -SnS и  $\beta$ -SnSe – типа TII. Определяющее значение здесь играют типы химической связи между атомами компонентов соединений (ионная, ковалентная и металлическая), которые противоборствуют друг другу. В табл.3 приведены рассчитанные по Филипсу ионности  $f_i$  [15] и средние главные квантовые числа ( $\bar{n}$ ) атомов компонентов соединений, являющиеся, как известно, показателями степени делокализации связывающих электронов с увеличением металлической составляющей связи.

По степени уменьшения ковалентности, т.е. роста ионности, соединения

выстраиваются в ряд: GeTe, GeSe, SnTe, GeS, PbTe, SnSe, SnS, PbSe, PbS, а по степени возрастания металличности: GeS, GeSe, SnS, GeTe, SnSe, PbS, SnTe, PbSe, PbTe. Таким образом из рассматриваемых сульфидов и селенидов германия и олова ионность и металличность возрастают в рядах: GeSe (0,59)\*, GeS (0,65), SnSe (0,72), SnS (0,76) и GeS (3,5)\*\*, GeSe (4)=SnS (4), SnSe (4,5). Учитывая приблизительно равную степень металличности GeSe и SnS, но их различные механизмы  $\alpha \rightarrow \beta$  фазовых переходов, напрашивается вывод, о том, что решающим фактором при этом является степень ионности – ковалентности соединений. Очевидно, что большая ионность соединений SnS и SnSe препятствует сдвигу соседних слоев в



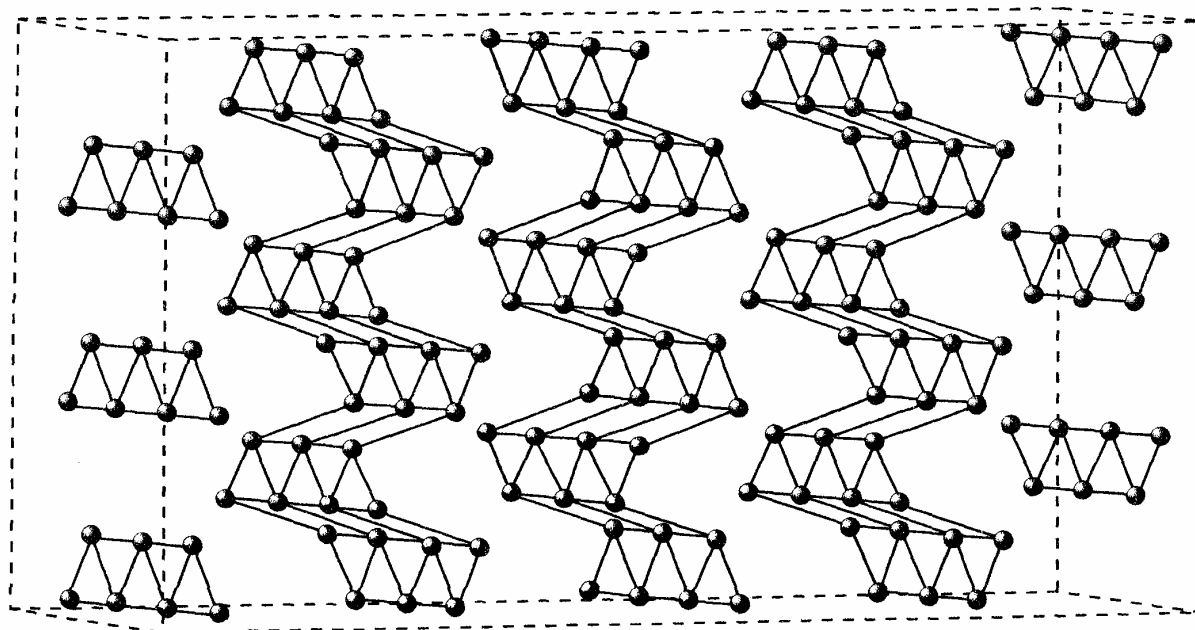


Рис.2, а. Кристаллическая структура черного фосфора.

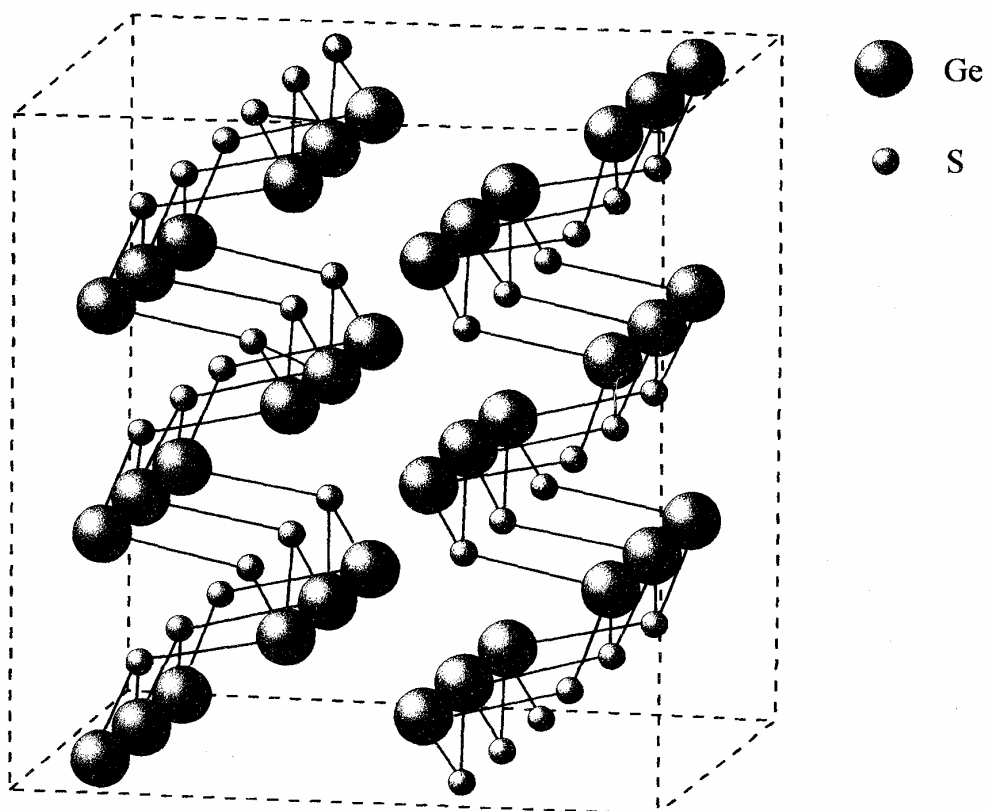


Рис. 2, б. Кристаллическая структура GeS.

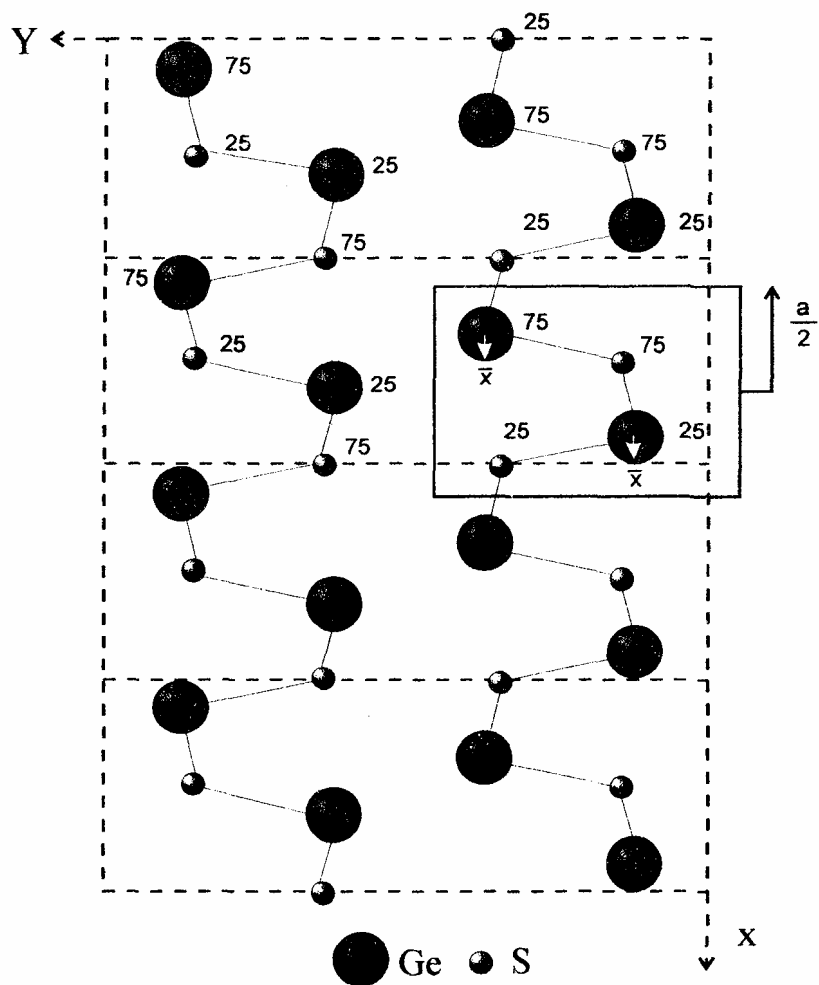


Рис. 3, а. Механизм трансформации структуры GeS в типы ТII и NaCl.

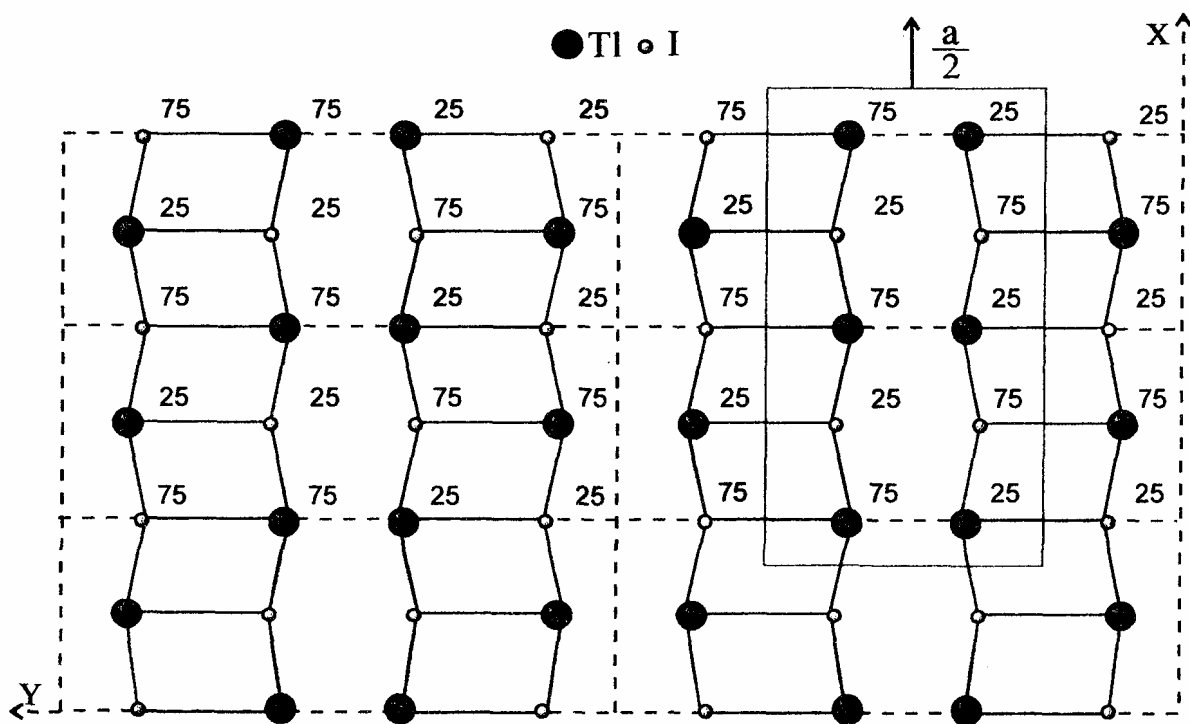


Рис. 3, б. Проекция структуры ТII на плоскость XY.

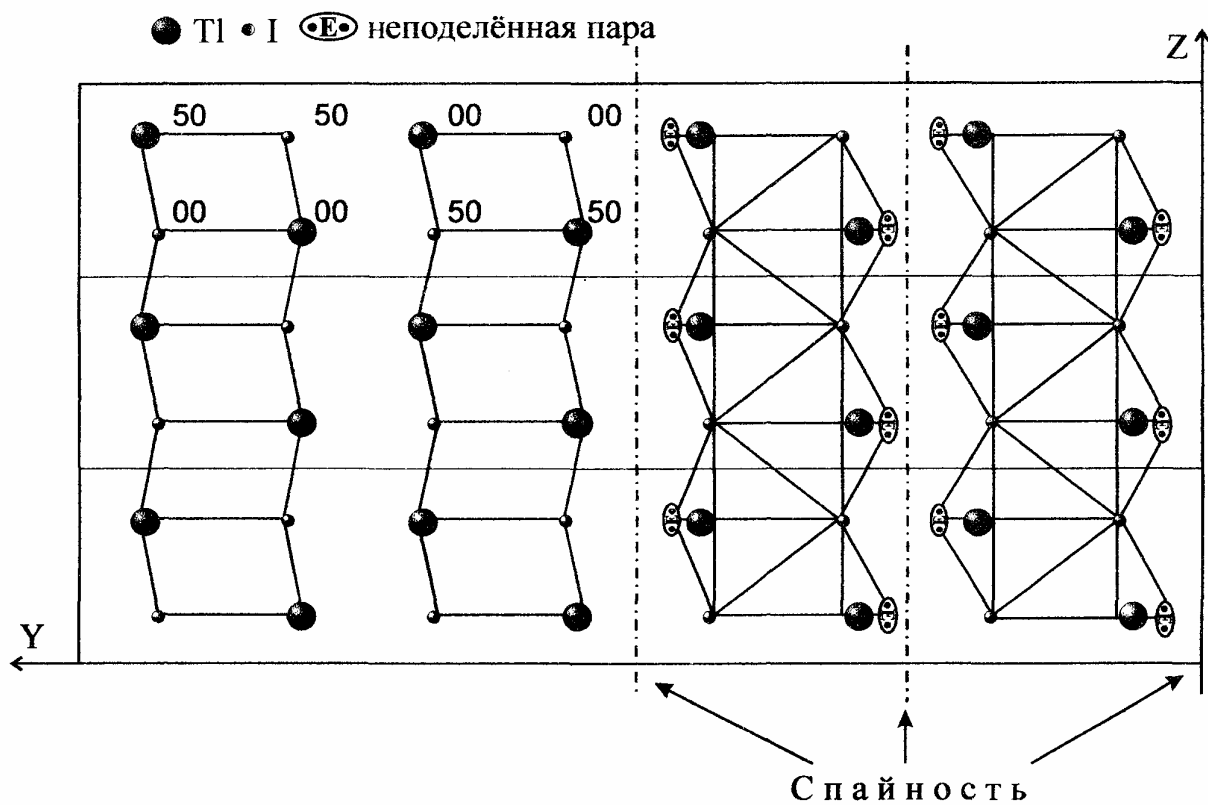


Рис.3, в. Укладка  $\psi$ -октаэдров атомов Tl в кристаллической структуре TlI.

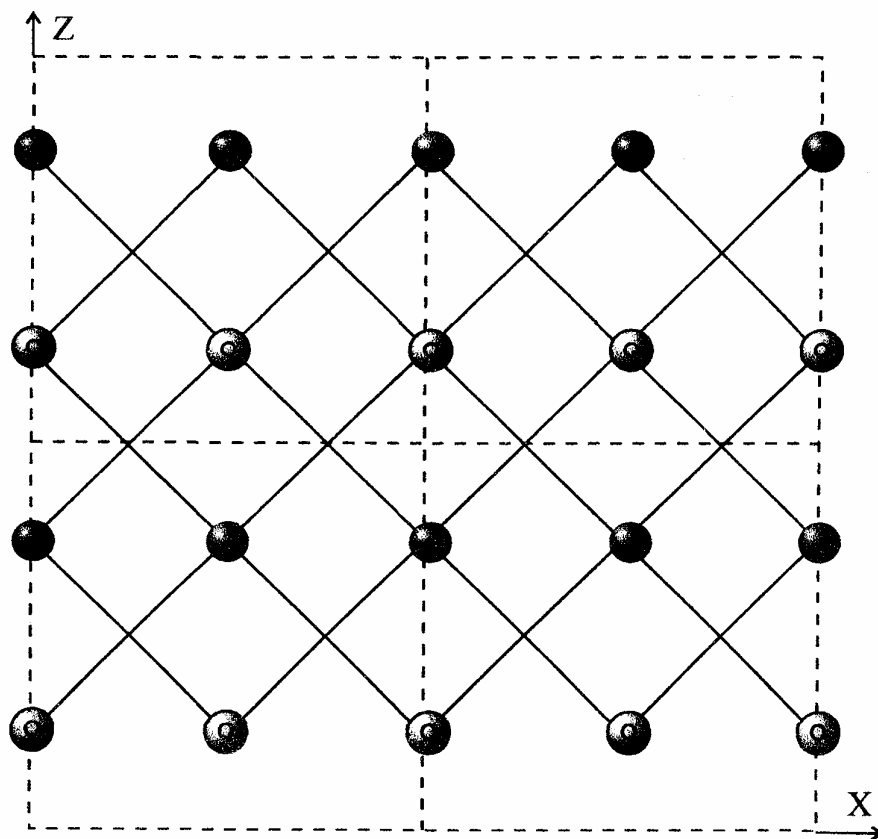


Рис. 3, г. Проекция структуры TlI на плоскость XZ.

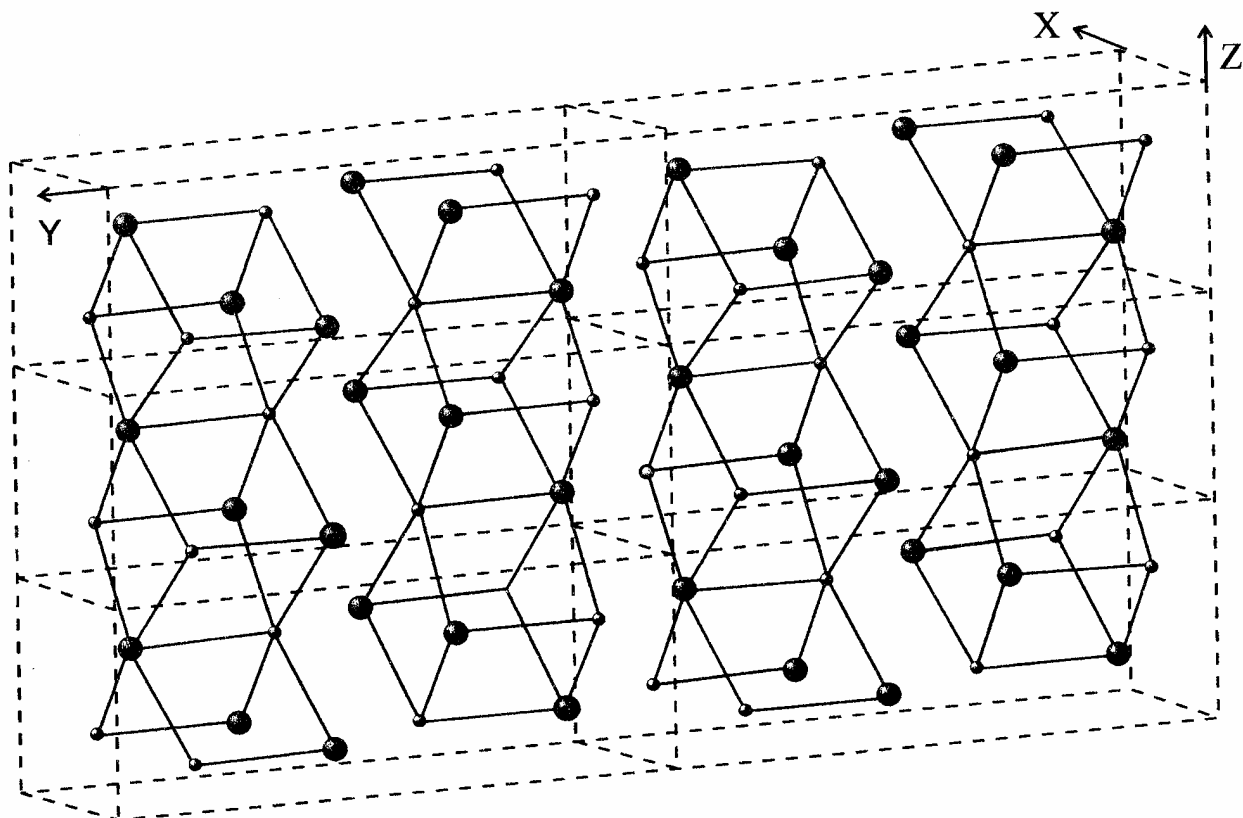


Рис.3, д. Структура ПІ.

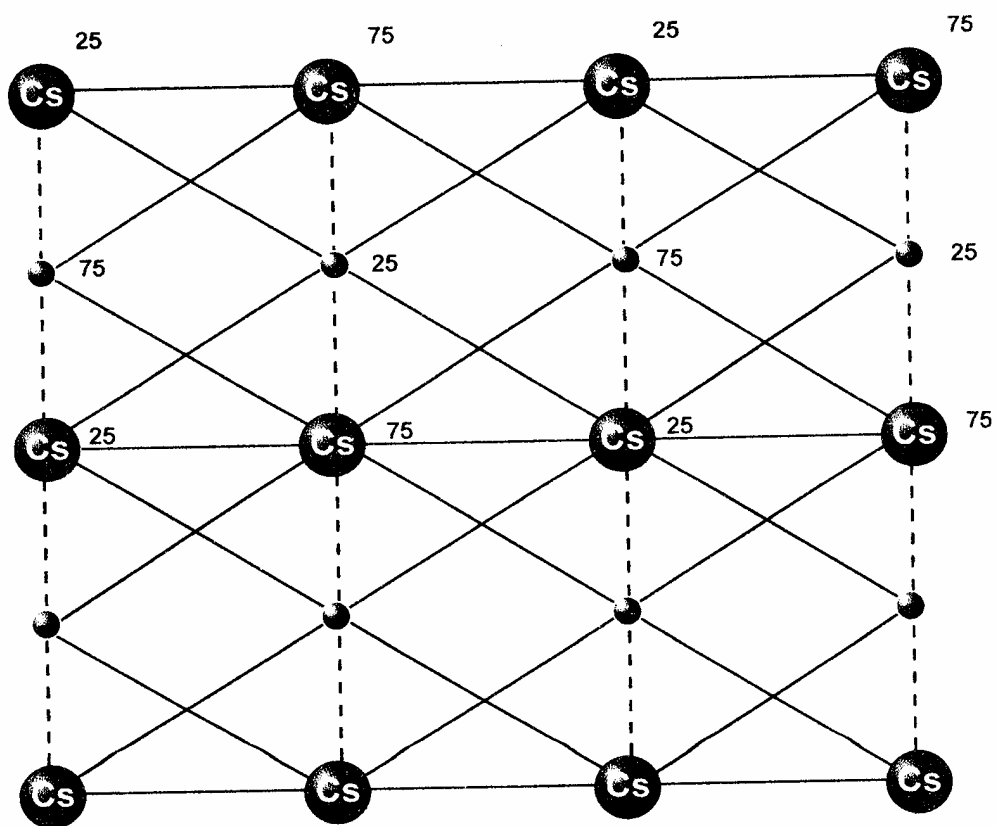


Рис.4. Проекція структури CsCl вдоль  $[110]$ .

Табл.3. Ионности по Филипсу ( $f_i$ ), средние главные квантовые числа  $\bar{n}$  и ковалентные радиусы атомов соединений с ВЭК=5[15].

Соединение	$f_i$	$\bar{n}$	Элемент				Ковалентные радиусы, Å
GeS	0,65	3,5			P	S	1,32
GeSe	0,59	4		Ge	As	Se	1,416
GeTe	0,46	4,5		Sn	Sb	Te	1,578
SnS	0,76	4	Tl	Pb	Bi	Po	1,648
SnSe	0,72	4,5					
SnTe	0,64	5					
PbS	0,79	4,5					
PbSe	0,76	5					
PbTe	0,65	5,5					

структуре при фазовом  $\alpha \rightarrow \beta$  превращении до состояния типа NaCl.

В структурном аспекте примечательными являются несколько особенностей. Если считать структурные типы  $\alpha$ -SnS и  $\beta$ -SnS (типа TII) искаженными производными типа NaCl, то для  $\alpha$ -модификаций  $a/c > 1$ , тогда как для  $\beta$ -модификаций  $a/c < 1$ . Учитывая, что степень отклонения от структуры NaCl может оцениваться разницей  $\Delta' = c - \frac{b}{\sqrt{8}}$ ,

$$\Delta'' = \left( \frac{\bar{a}, \bar{c}}{a, c} \right) - \frac{b}{\sqrt{8}}, \text{ или соотношениями } \frac{b}{c\sqrt{8}} \text{ или } \frac{b}{\left( \frac{\bar{a}, \bar{c}}{a, c} \right) \sqrt{8}}, \text{ очевидно (табл.2), что}$$

вдоль Z наименее искаженными производными от NaCl являются GeSe и SnS ( $\Delta'$  минимальна), вдоль X — SnS и SnSe ( $\Delta''$  минимальна). Но, сравнив между собой координатные параметры  $X_A^{IV}$  и  $X_B^{VI}$ , обращает на себя внимание тот факт, что при фазовых превращениях атомы германия и олова сдвигаются на 0,1-0,12 величины периода “a” ячейки, тогда как атомы серы или селена в GeS и GeSe почти неподвижны (сдвиг = 0,002), а в SnS и SnSe они двигаются во встречном направлении и существенно сильнее (на  $\approx 0,02$ ). Заняв положение атомов типа TII структура SnS и SnSe при этом “замораживается” ста-

бильной, в то время как в GeS и GeSe силы электростатического притяжения еще недостаточны для удержания структуры в этом структурном типе, и в более энергетически выгодное состояние структура переходит со сдвигом одного из двух слоев на половину периода решетки вдоль направления X. На рис.5 показаны кривые температурных зависимостей структурных характеристик GeSe. По особенностям на кривых  $\frac{b}{\left( \frac{\bar{a}, \bar{c}}{a, c} \right) \sqrt{8}} = f(T)$ ,

$\left( \frac{\bar{a}, \bar{c}}{a, c} \right) = f(T)$  или  $V_r = f(T)$  очевиден промежуточный при 400-420°C процесс сдвига атомов германия на величину x, вызывающий соответствующие изменения в геометрических размерах ячейки.

На рис.6 показаны зависимости удельных объемов ( $\bar{V}_{ат}$ ) атомов структур от сумм их ковалентных радиусов (табл.2). Видно, что эти зависимости прямолинейны как для  $\alpha$ -, так и для  $\beta$ -модификаций и не указывают на разницу в их структурных типах.

На основании этих данных представлялось возможным рассчитать период решетки кубической модификации GeS типа NaCl как  $\sqrt[3]{8\bar{V}^3}$  ( $a=5,535 \text{ Å}$ ), до настоящего времени экспериментально не установленный.

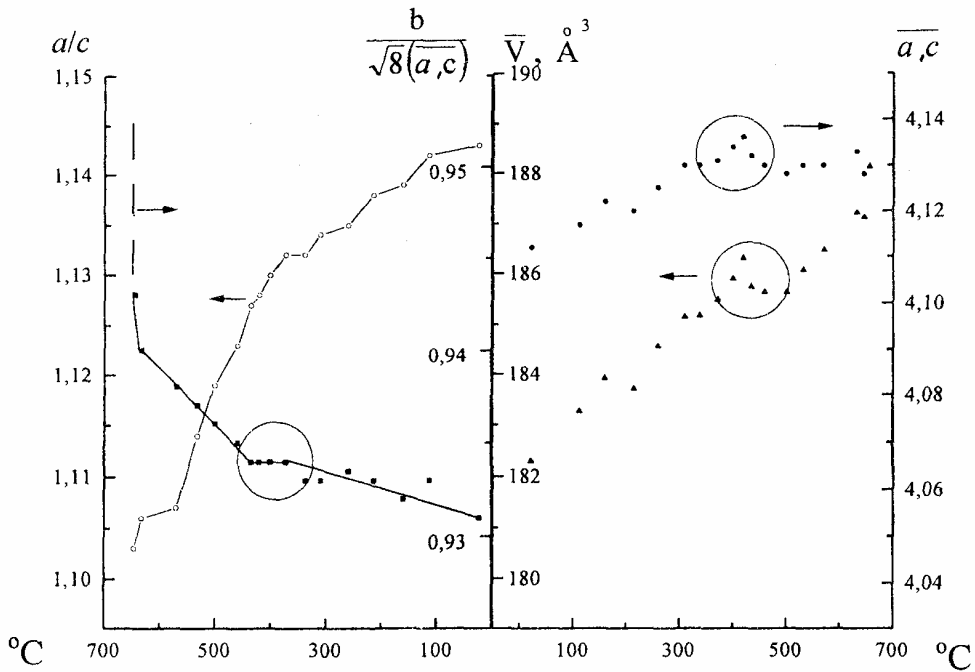


Рис.5. Температурные зависимости структурных характеристик GeSe.

Как видно из табл.1, одной из наиболее редких полиморфных модификаций соединений  $A^{IV}B^{VI}$  является GeTe типа серого мышьяка (рис. 7, а). Его структура, представленная в проекции на плоскость  $(11\bar{2}0)$  (рис. 7, б) в гексагональном аспекте состоит из бесконечных гофрированных сеток атомов, обладающих координацией  $3(2,51 \text{ \AA}) + 3(3,15 \text{ \AA})$  с упорядоченной увязкой атомов в одном слое и удлиненными межатомными расстояниями атомов в разных слоях.

Валентный угол в тригональной пирамиде As-As-As  $96,5^\circ$  [10]. В ряду изотипных структур  $P(83 \text{ Кбар}) - As-Sb-Bi$  этот угол уменьшается:  $104,5-96,5-95,6-95,5^\circ$ , указывая на приближение структур к типу  $\alpha\text{-Po}$  с простой кубической одноатомной ячейкой. С тремя ближайшими соседями в слое атом мышьяка связан тремя гибридными  $sp^3$ -орбиталями, имеющими преимущественно р-характер. Два электрона остающейся орбитали, представляя неподеленную пару, “смотрят” в сторону границы слоя.

В структуре  $\alpha\text{-GeTe}$  половина атомов ячейки мышьяка упорядоченно занята германием, а другая половина – теллуром. Причем, в двойном слое, представленном гофрированной сеткой, атомы германия занимают плоскость  $(0001)$ , а теллура  $(000\bar{1})$  (рис. 7, в). Такая структура является производной от типа NaCl растяжением ячейки вдоль телесной диагонали по направлению  $[111]$  с уменьшением координатного угла элементарного куба до угла ромбоэдра  $=88,35^\circ$ . При этом угол элементарного двухатомного ромбоэдра уменьшается от  $60^\circ$  до  $58,25^\circ$ . Атомы катионов и анионов, размещенные в параллельных плоскостях  $(0001)$ , формируют двойные слои, где расстояния в слое Ge-3Te  $= 2,79 \text{ \AA}$ , а между слоями  $3,22 \text{ \AA}$ .

Итак, подобно ряду производных родственных структур  $P \leftarrow \alpha\text{-Po} \rightarrow As$ , где  $\alpha\text{-Po}$  имеет октаэдрическую координацию (к.ч.=6), черный фосфор и серый мышьяк в качестве одного из лигандов используют неподеленную электронную пару. Монохалькогениды германия, олова и свинца во всех своих модификациях, отличных от

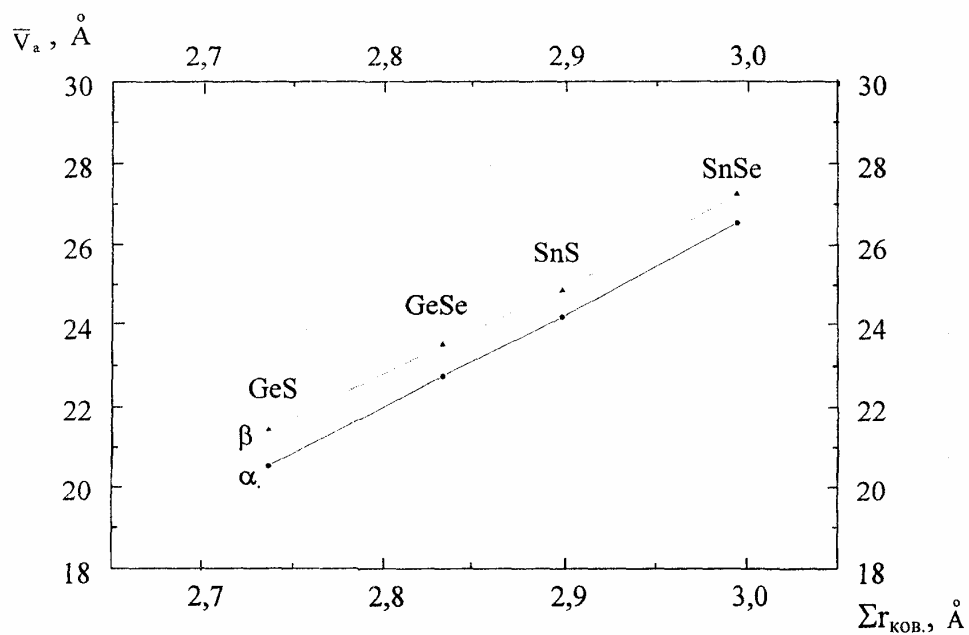


Рис. 6. Зависимость удельных объемов ( $\bar{V}_{\text{ат}}$ ) атомов структур от суммы их ковалентных радиусов.

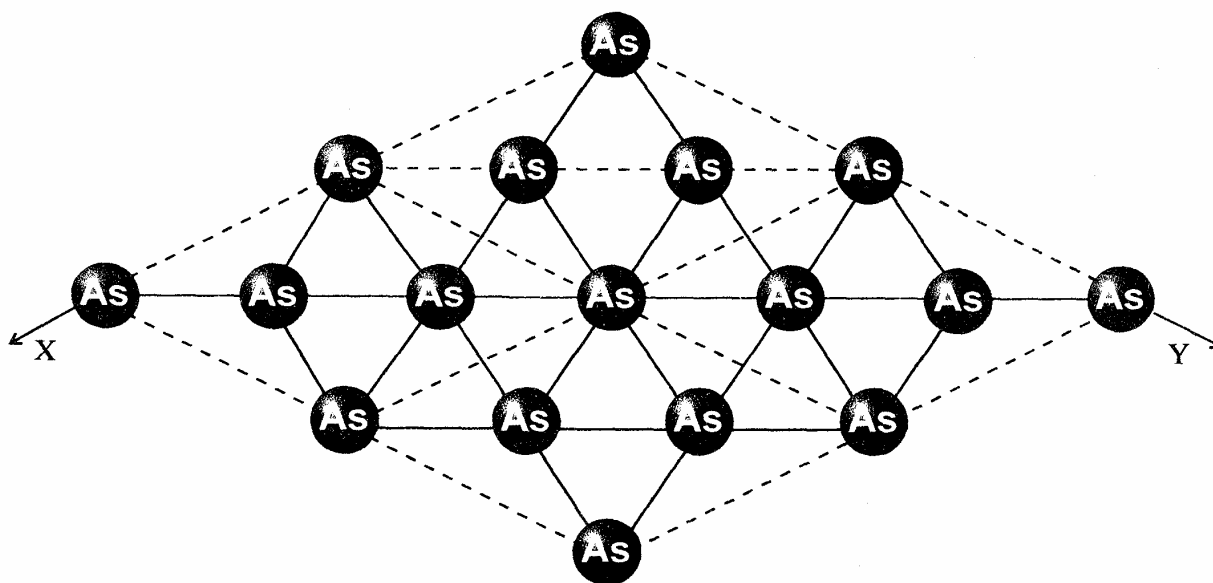


Рис. 7, а. Проекция структуры серого мышьяка на плоскость XY.

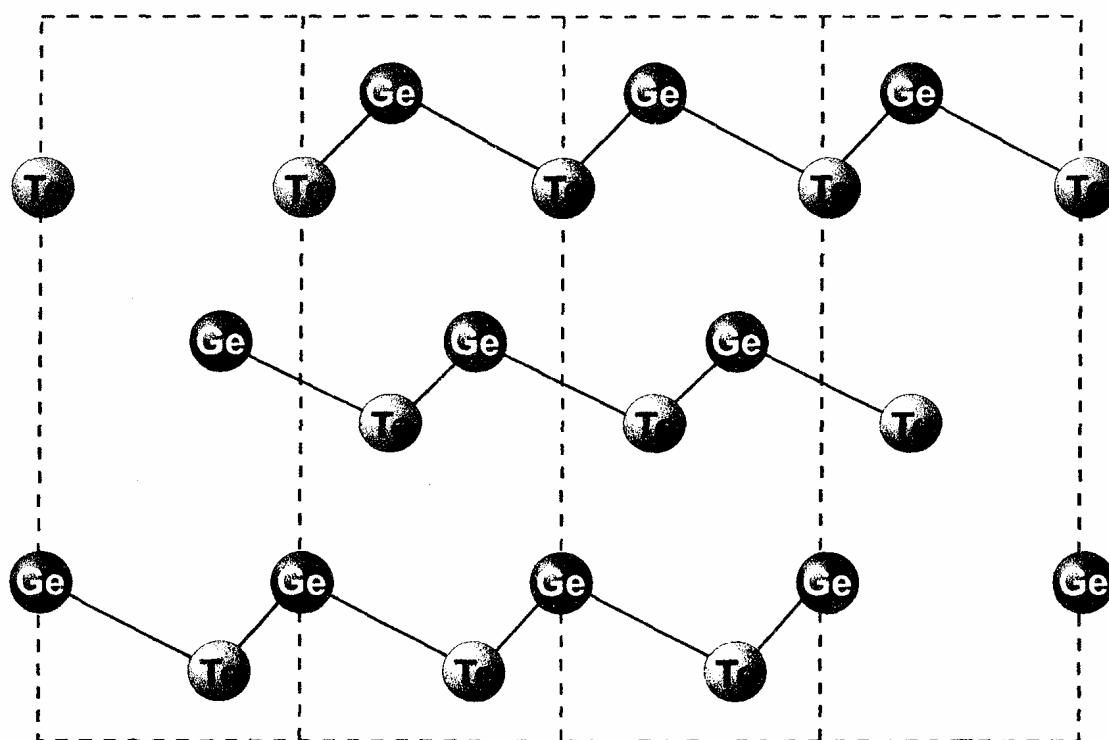


Рис. 7, б. Проекция структуры  $\alpha$ -GeTe на плоскость  $(11\bar{2}0)$ .

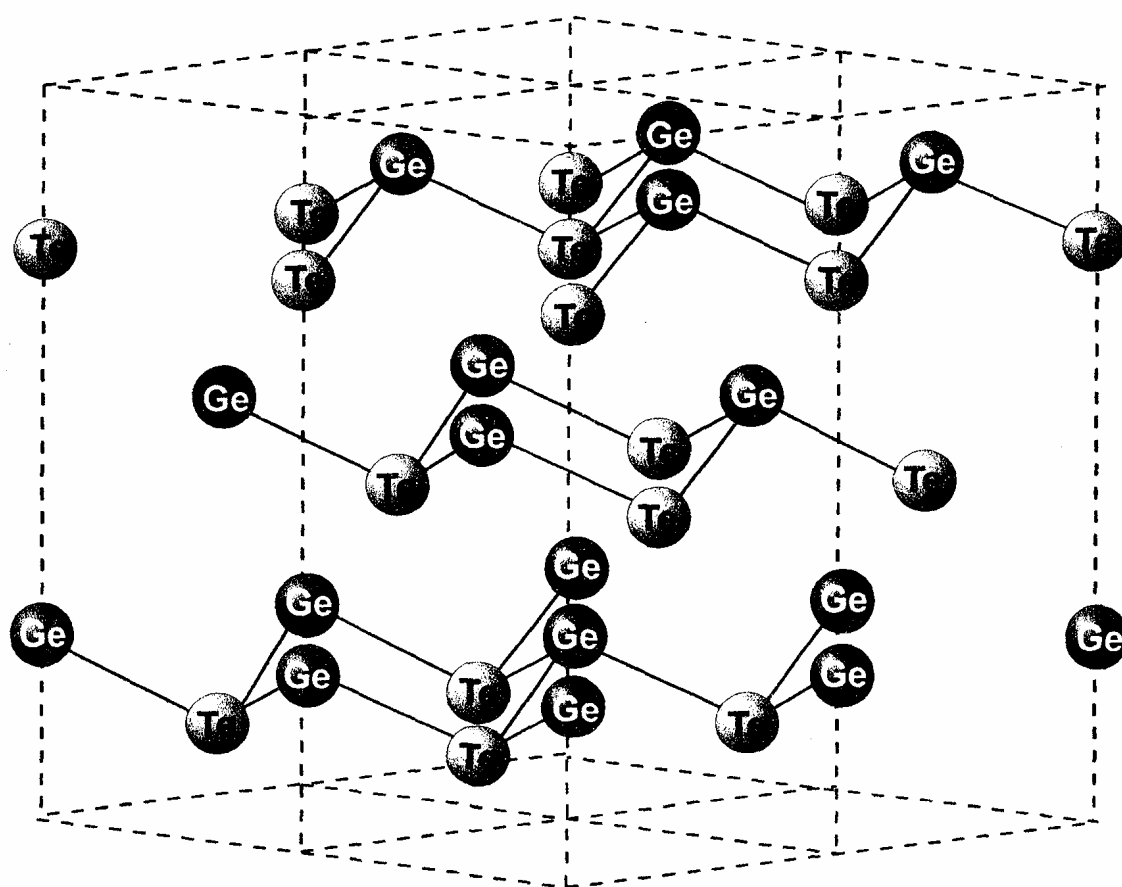
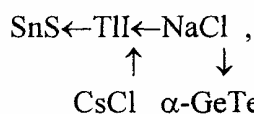


Рис. 7, в. Структура  $\alpha$ -GeTe.



наиболее симметричной структуры типа NaCl, также используют неподеленную пару электронов металлов, что и мотивирует их структурную организацию. Это ряд типов:



в котором октаэдрическая координация атомов обоих сортов в типах NaCl сменяются  $\Psi$ -октаэдрической в типах TII и SnS или  $\Psi$ -тетраэдрической в  $\alpha$ -GeTe. Процессы полиморфных переходов и механизм фазовых превращений при этом многопараметричны, реализуясь в зави-

симости от физико-химических условий и противоборства ковалентности-ионности химической связи соединений, их общей металличности, зависящей от среднего главного квантового числа и молекулярной массы. Для каждого соединения набор фазовых превращений вплоть до плавления должен рассматриваться с учетом электронной конфигурации и размерными данными атомов взаимодействующих компонентов, того или иного вклада в химическую связь, молекулярной массы, плотности, энергии активации и структурных характеристик.

- Zachariasen W.H. The crystall lattice of germano sulphide, GeS // *Phys. Rev.* 1932. V. 40. P. 917-922.
- Bissert G., Hesse K.-F. Verfeinerung der Struktur von Germanium (II) - sulfid, GeS // *Acta Cryst.* 1978. V. B34. №4. P. 1322-1323.
- Wiedemeier H., Schnering H.G. Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe // *Zeitschrift Kristallogr.* 1978. Bd. 148. S. 295-303.
- Okazaki A. The crystal structure of germanium selenide GeSe // *J. Phys. Soc. Japan.* 1958. V. 13. №10. P. 1151-1155.
- Kannewurf C.R., Kelly A., Cashman R.J. Comparison of three structure determinations for germanium selenide, GeSe // *Acta Cryst.* 1960. V. 13. №6. P. 449-450.
- Dutta S.N., Jeffrey G.A. On the structure of germanium selenide and related binary IV-VI compounds // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. №9. P. 1363-1366.
- Asanabe S., Okazaki A. Electrical properties of germanium selenide, GeSe // *J. Phys. Soc. Japan.* 1960. №6. P. 989-997.
- Okazaki A., Ueda I. The crystal structure of stannous selenide – SnSe // *J. Phys. Soc. Japan.* 1956. V. №4. P. 470-472.
- Нестерова Я.М., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. Определение давления насыщенного пара твердых селенида и телурида олова. // *Журнал неорганической химии.* 1961. Т. 6. №9. С. 2014-2018.
- Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир. 1971. 304с.
- Wiedemeier H., Siemers P.A. The thermal expansion and high temperature transformation of GeSe. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1975. Bd. 411. S. 90-96.
- Wiedemeier H., Siemers P.A. The thermal expansion of GeS and GeTe. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1977. Bd. 431. S. 299-304.
- Wiedemeier H., Csillag F.J. The thermal expansion and high temperature transformation of SnS and SnSe. // *Z. Kristallogr.* 1979. Bd. 149. №1-2. S. 17-19.
- Schnering H.G., Wiedemeier H. The high temperature structure of  $\beta$ -SnS and  $\beta$ -SnSe and B 16-to-B33 type  $\lambda$ -transition path. // *Zeitschrift Kristallogr.* 1981. Bd. 156. №1-2. S. 143-150.
- Schiferl D. Bonding and crystal structures of average-valence- $\langle 5 \rangle$  compounds: A spectroscopic approach. // *Phys. Rev. B.* 1974. V. 10. №8. P. 3316-3329.
- Littlewood P.B. The crystal structure of IV-VI compounds: I. Classification and description // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1980. V. 13. № 5 . P. 4855-4873.
- Littlewood P.D. The crystal structure of IV-VI compounds: II. A microscopic

- model for cubic/rhombohedral materials. // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1980. V. 13. № 5. P. 4875-4892.
18. Schubert K., Fricke H. Kristallstruktur von GeTe. // *Z. Naturforsch.* 1951. Bd. 6. №12. S. 781-782.
  19. Schubert K., Fricke H. Kristallchemie der B-Metall: Diskussion und Untersuchung trigonal verzerrten NaCl-strukturen. // *Z. Metallkunde.* 1953. Bd. 44. №9. S. 457-461.
  20. Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х., Жданова В.В. Система Ge-Te в области соединения GeTe. // *Журнал неорганической химии.* 1965. Т. 10. С. 1200-1205.
  21. Жукова Т.Б., Заславский А.И. Исследование фазового превращения и структуры  $\alpha$ -GeTe. // *Кристаллография.* 1967. Т. 12. №1. С. 37-40.
  22. Goldak I., Barrett C.S., Innes D., Youdelis W. Structure of alpha GeTe. // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 44. №9. P. 3323-3325.
  23. Карбанов С.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В. О фазовой диаграмме системы германий – телур. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1969. Т. 5. №7. с.1171-1174.
  24. Вингалис Б.Ю. О  $\gamma$ -фазе GeTe. // *ФТТ.* 1978. Т. 20. №12. С. 3621-3626.
  25. Ерофеев Р.С. Интерпретация полиморфных превращений в GeTe. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1978. Т. 14. №8. С.
  26. Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х. Система Sn-Te в области соединения SnTe. // *Журнал неорганической химии.* 1964. Т. 9. № 8. С. 1879-1882.
  27. Kafalas J.A., Mariano A.N. *Science.* 1964. V. 143. №3609. P.952.
  28. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . М.: Наука. 1975. 195 с.
  29. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). М.: Наука. 1991. 368 с.
  30. Mariano A.N., Chopra K.L. Polymorphism in some IV-VI compounds induced by high pressure and thin-film epitaxial growth. // *Appl. Phys. Letters.* 1967. V. 10. № 10. P. 282-284.
  31. Кабалкина С.С., Верещагин Л.Ф., Серебряная Н.Р. Фазовые переходы в соединениях IV-VI групп при высоких давлениях. // *ФТТ.* 1968. Т. 10. №3. С. 733-739.
  32. Chattopadhyay T., Werner A., Schnering H.G., Pannetier J. Temperature and pressure induced phase transition in IV-VI compounds // *Rev. Phys. Appl.* 1984. 19. № 9.

## POLYMORPHISM AND PHASE TRANSITION'S MECHANISM IN $A^{IV}B^{VI}$ COMPOUNDS

**D.I. Bletskan, Yu.V. Voroshilov, J.J. Madyar**

Uzhgorod state university, 2944000, Uzhgorod, 54 Voloshin str.

The crystal structure characterization of  $A^{IV}B^{VI}$  - compounds ( $A^{IV}$  – Ge, Sn, Pb;  $B^{VI}$  – S, Se, Te) has shown and their structure type polymorph transformation described, which caused by electron configuration of partners atoms and predominate type of chemical bond.