

КРИСТАЛЛОФИЗИКА

УДК 530.1

СИММЕТРИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТЕЛЛУРА С КИСЛОРОДОМ

Ю. М. Смирнов

Тверской государственной университет
кафедра прикладной физики

Проанализирована кристаллография соединений теллура с кислородом. Методом симметрично-группового анализа определена парафаза для парателлурита (диоксида теллура). Показана возможность фазового перехода $D_4 - D_2$.

Ключевые слова: соединения теллур – кислород, парателлурит, фазовые переходы

Введение. За последние десятилетия парателлурит (диоксид теллура TeO_2) нашёл широкое применение в акустооптических устройствах военного и астрофизического назначения. В межвузовской лаборатории кристаллизации Тверского государственного университета разработка способов выращивания монокристаллов парателлурита начата в 1978 году, получен ряд авторских свидетельств и патентов на изобретения, и в итоге создана технология, которая может быть отнесена к полупромышленным [1]. К сожалению, в России до настоящего времени не нашлось промышленного предприятия, способного внедрить эту технологию и начать производство современных приборов и устройств на основе монокристаллов парателлурита.

Анализ. Парателлурит относится к аксиальному виду тетрагональной сингонии, точечная группа парателлурита – D_4 (422), пространственными группами считаются $D_4^4 = P4_12_12$ и $D_4^7 = P4_32_12$. Тип пространственной решётки парателлурита Q (Γ_q или tP). Точечную группу 422 имеют весьма немногие вещества, например, дихлордиацетат калия и ретгёрсит. Сложность кристаллической ячейки парателлурита приводит к появлению в литературе, в том числе справочной, иных данных, например, в справочнике [2] – информация со ссылкой на И. К. Кикоина об искажённой структуре типа рутила – D_{4h}^{14} , соответствующей точечной группе 4/mmm.

До появления работы [3] считалось, что кроме парателлурита существует ещё одна модификация TeO_2 – теллурит с пространственной группой D_{2h}^{15} (Pbca). Имелись сведения о нестабильном соединении TeO_3 . Вероятно, что его нестабильность несколько переоценивалась. Во всяком случае, на первом этапе работ по выращиванию монокристаллов

парателлурита нами были получены результаты рентгенодифракционного анализа о содержании в двуокиси теллура производства завода «Красный химик» около 30% TeO_3 . Так как в нашем распоряжении имелись данные об активной диссоциации этого соединения с выделением кислорода, эти данные не были признаны технологическим препятствием, что и было подтверждено в дальнейшем.

Данные работы [3] подтвердили сложность кристаллохимических характеристик соединений теллура и кислорода. Сделано предположение о скорее молекулярном, чем каркасном строении α - и β - фаз. Фаза γ определена как ромбическая с постоянными решётки, существенно отличными как от парателлурита, так и от теллурита. Фазу δ авторы определяют как промежуточную между кристаллом и стеклом структуру, одновременно приписывая ей флюоритоподобное строение. Заметим, что постоянные решётки у этих двух веществ близки, а флюорит имеет точечную группу O_h .

В указанной работе исследован целый ряд соединений теллура и кислорода и приведены следующие: TeO_3 (тригональный и гексагональный), Te_2O_5 (моноклинный и триклинный), Te_4O_9 (гексагональный), TeO_2 (тетрагональный и ромбический) и несколько аморфных модификаций.

Рассмотрим вопрос о прафазе для парателлурита. Первой ступенью может быть переход из группы $m\bar{3}m$ в группу $4/m\bar{3}m$. Проведём сопоставление неприводимых представлений этих групп. Анализ на основе соотношений ортогональности является чисто формальной операцией, зависящей только от групп симметрии и их разложений на неприводимые представления. Физико-химические характеристики веществ в анализе не учитываются. В результате анализа показана вероятность ряда переходов, в частности, $A_{1u} - A_{2u}$; $A_{2u} - A_{2g}$ и др. Тем не менее, в симметрично-групповой теории существуют оговорки, что переход может существовать лишь один (исключая только некоторые структурные магнитные переходы). В связи с этим регулярно подчёркивается необходимость корреляции с экспериментом. В дальнейшем такая рекомендация учитывается.

Проверим возможность перехода $4/m\bar{3}m - 422$. Анализ проведен в соответствии с табл. 1, 2.

Анализ на основе соотношений ортогональности показал возможность ряда переходов, и, в частности, $A_2 - A_{2g}$; $B_1 - B_{1g}$; $B_2 - E_g$ и др. Разложим представление группы D_4 по неприводимым представлениям группы D_2 .

Из соотношений ортогональности характеров получаем, что переходы $B_1 - A_2$; $B_2 - B_3$ возможны.

Т а б л и ц а 1. Разложение представления D_{4h} по неприводимым представлениям D_4

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$
A_{1g}	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1
E_g	2	0	-2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1
B_{1u}	1	-1	1	1	-1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1
E_u	2	0	-2	0	0

Т а б л и ц а 2. Разложение группы D_4 на неприводимые представления

	E	$2C_4$	$C_2 (C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

Т а б л и ц а 3. Разложение представления D_4 по неприводимым представлениям D_2

D_4	E	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	-1	1
B_2	1	1	-1	1
E	2	-2	0	0
D_2	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}
A	1	1	1	1
B_2	1	-1	1	-1
B_1	1	1	-1	-1
B_3	1	-1	-1	1

В итоге симметрично-группового анализа получено, что гипотетической прагруппой группы D_4 могут быть как группа D_{4h} , так и группа O_h , а фазовый переход $D_4 - D_2$ возможен. По этим вопросам имеются и определённые экспериментальные подтверждения. Кристаллохимические данные свидетельствуют о том, что структура

парателлурита является искажённой структурой типа рутила, имеющего точечную группу $4/m\bar{3}m$, а вещества с этой группой обычно имеют парафазу, $m\bar{3}m$.

В работе [4] со ссылками на более ранние публикации отмечено, что при комнатной температуре и давлении 8,86 кбар TeO_2 претерпевает фазовый переход 2 рода $D_4^4 - D_2^4$. Кроме этого, в последнее время появились сообщения авторов из «Non-Traditional Technologies Center», основанные на термографии тонко дисперсного материала и на рассмотрении в поляризованном свете двойниковой структуры парателлурита [5], авторы которых объясняют полученные результаты наличием кубической фазы с группой $m\bar{3}m$.

Рассмотрим теоретически воздействие давления на парателлурит (группа D_4).

Для однородных изотропных релаксирующих систем полный тензор давления имеет вид:

$$P = p\delta + P^v \quad (1)$$

Полный тензор вязкого давления P^v разлагается на скаляр, симметрическую часть и антисимметрическую часть, дуальную аксиальному вектору:

$$P^v = p\delta + P^{vs} + P^{va} \quad (2)$$

Известно, что с этих позиций можно описать модели пластических, упругих и реологических систем при достаточно хорошем совпадении с экспериментом [6].

Запишем правила отбора для двух перечисленных видов возмущений.

Т а б л и ц а 4. Полярно-тензорное возмущение ($4c^2 + 2c$)

D_4	E	$2C_4$	C_4^2	$2C_2'$	$2C_2''$
x	6	0	2	2	2

Т а б л и ц а 5. Аксиально-векторное возмущение ($2c - 1$)

D_4	E	$2C_4$	C_4^2	$2C_2'$	$2C_2''$
x	1	-1	-3	-3	-3

В результате расчётов соотношений ортогональности для полярно-векторного возмущения получено, что сохраняются одномерные представления A_1 , B_1 , B_2 и двумерное E. Для аксиально-векторного возмущения сохраняются одномерное представление A_2 и двумерное представление E.

Учитывая, что фазовые переходы 2 рода обычно происходят с изменением структуры кристаллической ячейки, можно предположить, что воздействие скалярных термодинамических сил вызывает в

некоторых случаях резонансные явления. Частоты колебаний поля и ячейки совпадают, структура ячейки меняется. В работе [7] высказаны некоторые предположения по этому поводу.

В то же время в работе [8] показано, что температура имеет размерность энергии. В соответствии с этим оценка частоты решёточных колебаний в твёрдых телах находится в диапазоне $1 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Температуры фазовых переходов 2 рода варьируются в широких пределах. Например, переходы парамагнетик – ферромагнетик для Fe – 1043 К, для Co – 700 К, пирозлектрические переходы для ниобата лития – более 1000 К, для молибдата гадолиния – около 400 К, для теллурида германия – 630 К, для сульфобрида сурьмы – 70 К, ферроэластические переходы при давлениях более $1 \cdot 10^4 \text{ МН} \cdot \text{м}^{-2}$ для Si, Ge и Sn – в пределах 300 – 400 К. Оценивая частоты колебаний, соответствующие приведенным температурам, попадаем в интервал частот $0,5 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Совпадение вполне удовлетворительное. Однако, следует дополнительно учитывать наличие целого коллектива решёточных колебаний, роль давления, а также влияние образующихся при ФП 2 рода электрического и магнитного полей и поля механических напряжений.

Список литературы

1. Смирнов Ю. М., Молчанов В. Я., Колесников А. И., Терентьев И. А., Ильин В. Е. Новые применения акустооптических устройств предъявляют новые требования к монокристаллам парателлурифта// Физика кристаллизации. Тверь: ТвГУ. 2002. С. 9 – 17.
2. Блистанов А. А., Бондаренко В. С. и др. под ред. М. П. Шаскольской. Акустические кристаллы. Справочник М.: Наука, 1982.
3. Mohammad A. K. Ahmed, Helmer Fjellvag, Arne Kjekshus. Synthesis, structure and thermal stability of tellurium oxides and oxide sulfate formed from reactions in refluxing sulfuric acid // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. P. 4542 – 4549.
4. Гуфан А. Ю., Гуфан Ю. М., Zhengkuan Jiao, Xiao-Feng Xu. Теория структуры и свойств α -парателлурифта (TeO_2)// Физ. твёрдого тела. 2006, Т. 48. вып. 2. С. 328 – 333.
5. Akimov S. V., Alkhimov A. O. Twinning in Paratellurite Crystals // Ferroelectrics. 2007. V. 359. i. 1. P. 49 – 56.
6. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974.
7. Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мир, 1984.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.. М.: Наука, 1978.

SYMMETRY OF TELLURIUM – OXYGEN COMPOUNDS

Yu. M. Smirnov

Tver State University
Chair of Applied Physics

An analysis is given of the crystallography of compounds of tellurium with oxygen. Making use of the symmetry-group analysis the praphase of paratellurite (tellurium dioxide) was determined. The possibility of D_4-D_2 phase transition is demonstrated.

Keywords: *tellurium–oxygen compounds, paratellurite, phase transitions*

Об авторах:

СМИРНОВ Юрий Мстиславович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики ТвГУ, *e-mail:* yu.smirnoff@tversu.ru.