

А.А. Ащеулов, О.М. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Білінський-Слотило

Особливості хімічного зв'язку телуру

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
58000, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, Україна, e-mail: manykto@rambler.ru

Методами теорії пружності і динаміки кристалічної ґратки встановлено особливості формування хімічного зв'язку телуру та показана можливість їх застосування для вирішення технологічних проблем.

Ключові слова: Телур, математичні моделі, хімічний зв'язок, силові постійні, характеристичні частоти, пружні модулі.

Стаття поступила до редакції 15.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Сучасні наука і техніка пред'являють зростаючі вимоги до матеріалів на основі телуру, що знаходять широке застосування в опто-, фото-, термо-, сенсорній та квантовій областях електроніки [1 - 3]. У міру підвищення його чистоти і ступеня структурної досконалості виявляються нові властивості, що розширюють масштаби і специфіку використання як самого елемента, так і сполук на його основі. Однак, для створення нових матеріалів із заданими властивостями необхідна інформація про технологічні параметри з урахуванням природи хімічного зв'язку.

Тому метою цієї роботи є проведення комплексних досліджень формування хімічного зв'язку телуру. Для вирішення поставленої задачі необхідно побудувати модель хімічного зв'язку, розрахувати силові постійні, характеристичні частоти та температури хімічних зв'язків, що визначають необхідні властивості створюваних матеріалів на основі телуру.

I. Кристалічна структура і модель хімічного зв'язку телуру

Встановлено [1], що параметри ґратки телуру $a=4,457 \text{ \AA}$, $c=5,929 \text{ \AA}$, при $c/a=1,33$ і найменші відстані між атомами $3,7919 \text{ \AA}$ і $2,8775 \text{ \AA}$. Координаційне число $K=12$. Відомо також кілька фазових переходів у Те при накладанні зовнішнього тиску, перший з яких відбувається при тиску 15-20, другий - при 42-45 кбар. При 15 кбар в ньому спостерігається фазове перетворення ланцюжкової структури А8 в шарувату А7. У цій фазі атом телуру має три найближчі сусіда на відстані $2,87 \text{ \AA}$, три

наступні - на відстані $3,48 \text{ \AA}$ і шість на відстані $4,208 \text{ \AA}$. Структурна модифікація телуру, стійка при тисках вище 45 кбар, не встановлена.

Коректне врахування всіх перерахованих факторів проводилось шляхом розв'язання оберненої задачі: за експериментальними даними параметрів ґратки і найменших міжатомних відстаней [1], встановлювалися координати атомів елементарної комірки телуру. Результати розрахунків приведено в табл. 1, а позначення атомів представлені на рис. 1.

Чисельні значення координат наведені в декартовій системі координат; початок відліку поєднано з центром елементарної комірки. Ці результати дали можливість провести розрахунки просторових кутів між напрямками зв'язків телуру. Як впливає з цих даних хімічні зв'язки поділяються на п'ять груп, відповідно міжатомним відстаням:

$\varphi_1(R_{01'}=2,8938 \text{ \AA})$; $\varphi_2(R_{01'}=3,9627 \text{ \AA})$;
 $\varphi_3(R_{1''1}=3,9697 \text{ \AA})$; $\varphi_4(R_{1''1}=4,316 \text{ \AA})$; $\varphi_5(R_{01}=4,457 \text{ \AA})$.

Ця особливість визначається одночасним проявом ковалентного та металевого хімічного зв'язку. Існує кілька підходів до трактування металевого зв'язку. Один з них пов'язаний з представленням про резонанс валентних зв'язків [2], згідно з яким щільні гексагональні структури утворюються в результаті перекриття зовнішніх сферичних s -оболонки атомів і стабілізуються d -орбітальми. Внаслідок цього металеві зв'язки щільноупакованих структур мають змішану s - і d -симетрію.

Аналіз отриманих результатів показує, що в наближенні найближчих сусідів у телурі ми маємо п'ять нееквівалентних сімейств хімічних зв'язків, котрі переходять одне в одне під дією елементів симетрії зв'язків, що проявляється як на фізичних властивостях, так і технологічних особливостях отримання матеріалів на його основі.

Таблиця 1

Координати атомів в елементарній комірці телуру

<i>Te</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Te</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
1	0	4,457	0	1'	1,097	1,9	3,3
2	3,86	2,2285	0	2'	1,097	-1,9	3,3
3	3,86	-2,2285	0	3'	-2,1939	0	3,3
4	0	-4,457	0	1''	-0,8083	1,4	-2,4
5	-3,86	-2,2285	0	2''	1,6166	0	-2,4
6	-3,86	2,2285	0	3''	-0,8083	-1,4	-2,4

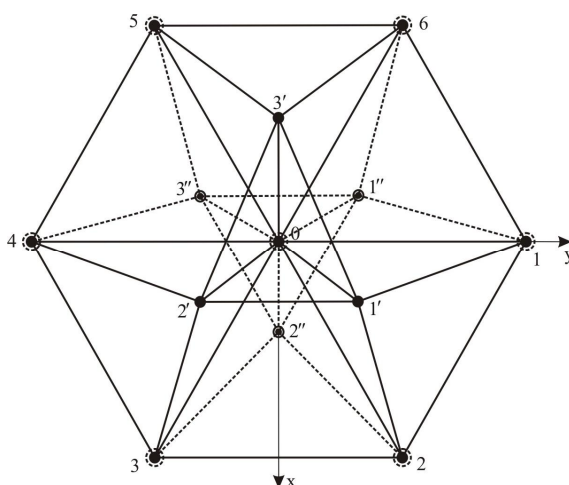


Рис. 1. Проекція елементарної комірки на площину *XV* (вид вздовж осі *C₆*). Номери в площині *XV* 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 позначають атоми, що знаходяться на відстані постійної ґратки $a = 4,457 \text{ \AA}$; 1', 2', 3' - атоми, що знаходяться вище площини *XV* ($z = 3,3 \text{ \AA}$, що відповідає відстані $R' = 3,9627 \text{ \AA}$); 1'', 2'', 3'' - атоми, які знаходяться нижче площини *XV* ($z = -2,4 \text{ \AA}$, що відповідає відстані $R'' = 2,8938 \text{ \AA}$ від центрального атома).

II. Силіві та енергетичні параметри телуру

При вивченні твердофазних перетворень особливий інтерес викликають структурні зміни в сплавах при нагріванні вище критичної і охолодженні до субкритичної температур. Це дає можливість наблизитися до вирішення проблеми теоретичного опису процесів плавлення і кристалізації з позицій хімічного зв'язку.

Різні підходи, використані при аналізі цих процесів [4], є напівфеноменологічними. Формування основ мікроскопічної теорії виявило необхідність в розширенні бази наявних теоретичних розробок кількісними розрахунками, проведеними методами теорії хімічного зв'язку.

Першим етапом такого підходу було знаходження взаємозв'язку між теоріями пружності [5] і ґратки [6] шляхом проведення співставлення

відповідних рівнянь руху.

Теорія пружності розглядає кристал як континуум з постійною густиною ρ . Його стан описується векторним полем зміщень $S(k, t)$, що задає зміщення в момент t деякої точки, котра має в рівновазі координату R . Деформація континууму в кожній точці описується симетричним тензором деформації e_{mn} :

$$e_{mn} = \frac{1}{2}(S_{m/n} + S_{n/m}), \quad (1)$$

де $S_{m/n} = \partial S_m / \partial x_n$ характеризує зміну компонент вектора зміщення. Співвідношення між напруженнями і деформаціями, згідно [5], виражається тензором четвертого рангу σ_{ik} :

$$S_{ik} = \sum_{m,n} C_{ik,mn} e_{mn}, \quad (2)$$

де $C_{ik,mn}$ – тензор пружних постійних.

Рівняння руху теорії пружності виходить з умови рівності сил інерції та сил, заданих напруженнями:

$$r_i^{\mathcal{G}} = \sum C_{ik,mn} S_{m/nk} \quad (3)$$

Отримане рівняння руху порівнюється з рівнянням руху в теорії ґратки, яке згідно [7] може бути записане у вигляді:

$$MS_i^{\mathcal{G}mn} = - \sum_{m,k} \Phi_{ik}^{mn} S_i^n, \quad (4)$$

де $\Phi_{ik}^{mn} = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i^m \partial x_k^n} \right|_{R=R_0}$ -

сила, що діє на атом m у напрямку (i) , коли атом n

зміщений на відстань S в напрямку k , в той час, як всі інші атоми перебувають у стані рівноваги $R = R_0$.

Замінюючи в (4) S_i^m полем зміщень $S_i(R,t)$ [6]

$$S_i^m = S(\overset{\mathcal{A}}{A}m,t), \quad (5)$$

де $\overset{\mathcal{A}}{A}$ - матриця, що задає положення ядра в ґратці, та розклавши S_k^n в ряд біля точки $R = \overset{\mathcal{A}}{A}m$, отримаємо рівняння (4) у наступному вигляді:

$$MS_i^{\mathcal{G}} = - \sum_{hk} \Phi_{ik}^h S_k + \sum_{hkml} \Phi_{ik}^h(\overset{\mathcal{A}}{A}h)_m S_{k/m} - \frac{1}{2} \sum_{hkml} \Phi_{ik}^h(\overset{\mathcal{A}}{A}h)_m (\overset{\mathcal{A}}{A}h)_n S_{k/mn} \quad (6)$$

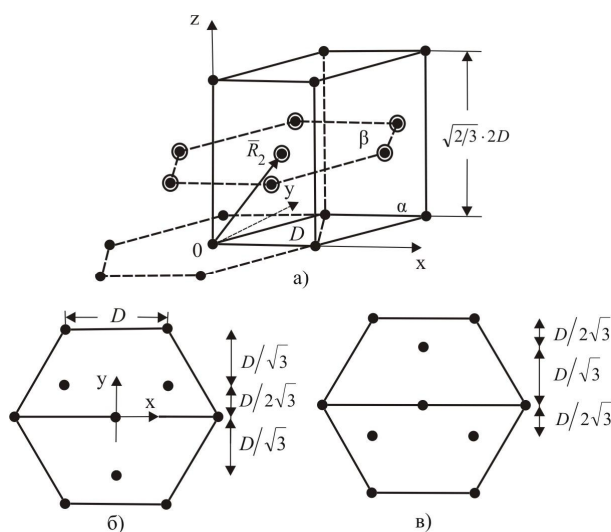


Рис. 2. Щільна гексагональна упаковка: а - структура ґратки, б - оточення атома підґратки 1 (атоми підґратки 2 лежать вище і нижче на $\sqrt{2/3}D$), в - оточення атома підґратки 2 (атоми підґратки 1 лежать вище і нижче на $\sqrt{2/3}D$).

Перший і другий доданки в (6) зникають, так як

$$\sum \Phi_{ik}^h = 0 \quad \text{и} \quad \Phi_{ik}^{-h} = \Phi_{ik}^h \quad (7)$$

Вводячи густину $\rho = M/V_z$, де M - усереднена маса, а V_z - об'єм елементарної комірки, отримаємо:

$$r_i^{\mathcal{G}} = \sum_{kmn} C_{ik,mn} S_{k/mn}, \quad (8)$$

де $C_{ik,mn} = -\frac{1}{2V_z} \sum_h \Phi_{ik}^h(\overset{\mathcal{A}}{A}h)_m (\overset{\mathcal{A}}{A}h)_n$. (9)

Співвідношення (9) може бути модифіковане для випадку гексагональної упаковки [6]:

$$\overset{\mathcal{A}}{A} = D \begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} \end{vmatrix}, \quad V_z = D^3 \sqrt{2}, \quad (10)$$

$$R^l = 0 \text{ и}$$

$$R^2 = \frac{1}{3} (\overset{\mathcal{A}}{a}(1) + \overset{\mathcal{A}}{a}(2)) + \frac{1}{2} \overset{\mathcal{A}}{a}(3) = D \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \right).$$

У припущенні пружинного зв'язку тільки між найближчими сусідами силові матриці мають вигляд:

$$(\Phi_{ik}^{mn})^h = -\frac{f}{D^2} (\overset{\mathcal{A}}{A}h + R_m - R_n)_i (\overset{\mathcal{A}}{A}h + R_m - R_n)_k, \quad (11)$$

де $D = |\overset{\mathcal{A}}{A}h + R_m - R_n|$ - відстань між найближчими сусідами в щільній гексагональній упаковці (рис. 2). Індекси μ и ν приймають значення 1 и 2

$$[R^l = 0 \text{ и} \quad R^2 = D/2 \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \right)]. \quad (12)$$

При силових матрицях (11)

$$C_{ik,mn} = \frac{f}{2V_z D^2} \sum_{h,m,n} [x_i x_k x_m x_n]_{R=\overset{\mathcal{A}}{A}h+R_m-R_n} \quad (13)$$

де x_i - проекції міжатомних віддалей на осі XYZ

$(1 \leq i, k, m, n \leq 3)$.

Пружні постійні цієї моделі відносяться між собою як

$$C_{33}:C_{11}:C_{12}:C_{13}:C_{44} = 4: 3,625: 1,375: 1: 1. \quad (14)$$

В реальному телури відношення цих постійних становить:

$$C_{33}:C_{11}:C_{12}:C_{13}:C_{44} = 8,8: 3,6: 1: 2,9: 4, \quad (15)$$

що підтверджує наявність у телури складної гексагональної кристалічної структури з різними міжатомними відстанями, з металевим та ковалентним хімічним зв'язком.

При описі пружних властивостей телуру ми виходили з наближення пружинного зв'язку між найближчими сусідами. Це означає, що коливання уздовж міжатомних зв'язків відбуваються незалежно

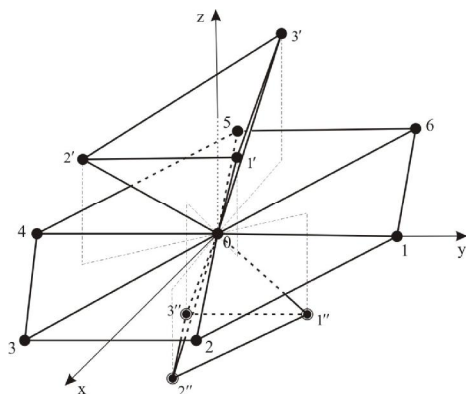


Рис.3. Модель хімічного зв'язку телуру.

і характеризуються своїм коефіцієнтом пружності $f^{(\ell)}$, де $1 \leq \ell \leq 5$.

Співвідношення (13) модифікувалося для телуру наступним чином:

$$C_{ik,mn} = \frac{1}{2V_z} \sum (\mathbf{1}) \Phi_{ik}^{(h)} (Ah_k)_m (\mathbf{1}) (Ah_k)_n, \quad (16)$$

де ℓ - означає приналежність до певного типу нееквівалентних орбіталей (див. рис. 3), а h_k характеризує перехід атомних зв'язків у рамках одного сімейства під дією елементів симетрії.

У такому наближенні коливання уздовж атомних зв'язків визначаються відповідним коефіцієнтом пружності $f^{(\ell)}$. При цьому величини $(\mathbf{1}) \Phi_{ik}^{(h)}$ пов'язані з $f^{(\ell)}$ співвідношенням:

$$\|(\mathbf{1}) \Phi_{ik}^{(h)}\| = f^{(\ell)} \|(\mathbf{1}) a_{ik}^{(h)}\|, \quad (17)$$

де $(\mathbf{1}) a_{ik}^{(h)} = \cos j \mathbf{1}_i \cos j \mathbf{1}_k$ - добуток направляючих косинусів зв'язків ℓ з осями координат x_i і x_k ($1 \leq i, k \leq 3$) атомів елементарної комірки [8 - 10].

За допомогою розрахунків направляючих косинусів і проєкцій міжатомних відстаней на координатні осі були складені співвідношення типу (16), які характеризують взаємозв'язок між силовими матрицями і пружними постійними кристалів телуру. Вирішуючи далі отриману систему рівнянь відносно $f^{(\ell)}$ визначено аналітичні вирази та чисельні значення силових констант мікроскопічної теорії $f^{(\ell)}$. Необхідні для розрахунку силових констант $f^{(\ell)}$ значення пружних констант наведені в [3].

При цьому аналітичні вирази силових констант T_e мають вигляд:

$$\begin{aligned} f^{(1)} &= 30242,98 \cdot C_{11} - 45369,80 \cdot C_{12} + 448,93 \cdot C_{13} - 271,1 \cdot C_{14} - 18,42 \cdot C_{33} - \\ &- 271,1 \cdot C_{44} - 45369,80 \cdot C_{66}, \\ f^{(2)} &= -27391,36 \cdot C_{11} + 41091,87 \cdot C_{12} - 389,93 \cdot C_{13} + 236,24 \cdot C_{14} + 15,23 \cdot C_{33} + \\ &+ 236,24 \cdot C_{44} + 41091,87 \cdot C_{66}, \\ f^{(3)} &= -19077,51 \cdot C_{11} + 28619,63 \cdot C_{12} + 1851,60 \cdot C_{13} - 1209,78 \cdot C_{14} - \\ &- 61,33 \cdot C_{33} - 1209,78 \cdot C_{44} + 28619,63 \cdot C_{66}, \\ f^{(4)} &= -4074,81 \cdot C_{11} + 6242,45 \cdot C_{12} + 465,82 \cdot C_{13} - 349,98 \cdot C_{14} - 10,75 \cdot C_{33} - \\ &- 349,97 \cdot C_{44} + 6242,45 \cdot C_{66}, \\ f^{(5)} &= 2228,08 \cdot C_{11} - 3342,52 \cdot C_{12} - 168,39 \cdot C_{13} + 98,62 \cdot C_{14} + 7,32 \cdot C_{33} + \\ &+ 98,62 \cdot C_{44} - 3342,51 \cdot C_{66}. \end{aligned} \quad (18)$$

Отримані результати використовувались для розрахунків енергетичних параметрів кристалів телуру. У нашому випадку це характеристичні частоти коливань атомів окремих хімічних зв'язків.

III. Розрахунок частот коливань атомів окремих хімічних зв'язків

Знаходження частот коливань атомів телуру

полягає в застосуванні рівнянь Лагранжа [7].

Записавши потенціальну та кінетичну енергії в узагальнених координатах x_i ($i=1,2,\dots,n$), що позначають вихід розглянутої системи n - частинок з положення рівноваги, і підставляючи рішення коливого типу у вигляді

$$x_j = x_{j0} e^{i\omega t}, \quad (19)$$

де ω - кругова частота коливань (звичайна частота ν - число коливань в одиницю часу, помножене на 2π),

Таблиця 2

Чисельні значення характеристичних частот $\omega_\ell 10^{12}$, Гц і температур T_ℓ , К.

φ_ℓ	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5
ω_ℓ, T_ℓ					
$\omega_\ell 10^{12}$, Гц	40,243	30,674	25,175	19,084	4,237
T_ℓ , К	722,5	684	670	648	623

отримаємо систему рівнянь

$$\sum_{j=1}^n (K_{ij} - T_{ij} w^2) = 0, \quad (j=1,2,\dots,n), \quad (20)$$

де T_{ij} – постійні, залежні від мас і геометрії рівноважної конфігурації, а K_{ij} – постійні потенціальної енергії, що характеризують силову структуру даної системи.

Умовою рішення системи (20) є рівність нулю визначника

$$\begin{vmatrix} (K_{11} - T_{11} w^2) & \dots & (K_{1n} - T_{1n} w^2) \\ (K_{21} - T_{21} w^2) & \dots & (K_{2n} - T_{2n} w^2) \\ \dots & \dots & \dots \\ (K_{n1} - T_{n1} w^2) & \dots & (K_{nn} - T_{nn} w^2) \end{vmatrix} = 0 \quad (21)$$

Формула (21) секулярного рівняння незручна тим, що всі елементи визначника містять невідоме w^2 . Його необхідно привести до більш зручного вигляду, коли w^2 буде входити лише в діагональні елементи визначника. Для цього домножаємо систему рівнянь (20) на коефіцієнти, що задовольняють умовам:

$$\sum_i A_{1i} T_{ij} = d_{ij} \begin{cases} 1 & \text{при } i = j \\ 0 & \text{при } i \neq j \end{cases} \quad (22)$$

Вводячи в подальшому коефіцієнти

$$D_{ij} = \sum_i A_{1i} K_{ij}, \quad (23)$$

записуємо систему (20) у вигляді

$$\sum_i (D_{1i} - d_{1i} w^2) x_j = 0. \quad (24)$$

Таким чином, розрахунок характеристичних частот у нашому випадку зводиться до знаходження коефіцієнтів взаємодії динамічної матриці D_{ij} . Для

цього, згідно (23), необхідно знайти кінематичні $A_{i\ell}$ і динамічні K_{ij} коефіцієнти при різних значеннях індексів i, ℓ, j . Розрахунок кінематичних коефіцієнтів проводився за допомогою моделі хімічного зв'язку (рис.3). Методика розрахунку таких коефіцієнтів дана в [7].

Згідно (18) коефіцієнти пружності $f^{(\ell)}$ зв'язків, що відповідають нееквівалентним орбіталям в Te становили:

$$\begin{aligned} f^{(1)} &= 6,5 \cdot 10^4 \text{ дин/см}; & f^{(2)} &= -5,9 \cdot 10^4 \text{ дин/см}; \\ f^{(3)} &= -5,8 \cdot 10^4 \text{ дин/см}; \\ f^{(4)} &= -1,2 \cdot 10^4 \text{ дин/см}; & f^{(5)} &= 0,6 \cdot 10^4 \text{ дин/см}. \end{aligned} \quad (25)$$

Отримані результати використовувались для розрахунків характеристичних частот ω_ℓ та відповідних їм температур T_ℓ [8 - 10], що приведені в табл. 2.

Аналіз отриманих результатів показує, що на відміну від ідеальної гексагональної структури, характерної для металів, де силові постійні $f^{(\ell)}$ для всіх ℓ - однакові, у разі телуру спостерігається «розкид» чисельних значень $f^{(\ell)}$, що вказує на наявність «тонкої» структури плавлення і кристалізації цієї речовини.

Таким чином отримані результати дають можливість визначити області температур, а відповідно і вибір необхідних технологічних рішень для формування хімічного зв'язку з метою забезпечення потрібних властивостей одержуваних матеріалів.

Висновки

Проведено комплексні дослідження особливостей хімічного зв'язку кристалів телуру:

- побудована модель хімічного зв'язку Te , що складається з 5-ти сімейств нееквівалентних гібридних орбіталей;

- створена математична модель, за допомогою якої проведені розрахунки силових постійних мікроскопічній теорії, характеристичних частот і відповідних їм характеристичних температур, що дозволило встановити наявність складної структури плавлення і кристалізації телуру та дало можливість вибору оригінальних технологічних підходів отримання нових матеріалів із заданими властивостями.

Ащеулов А.А. – д.т.н., г.н.с.;
Маник О.М. – к.ф.-м.н., доцент;
Маник Т.О. – аспірантка;
Білинський-Слопило В.Р. – аспірант.

[1] Д.М. Чижиков. Счастливый В.П. *Телур и телуриды*. Наука, М. 280 с. (1966).
 [2] В.К. Григорович. *Металлическая связь и структура металлов*. Наука, М. 296 с. (1988).
 [3] П.М. Горлей, В.С. Радченко, В.А. Шендеровський. *Процессы переноса в теллуре*. Наукова думка, К. 294 с. (1987).
 [4] А.Р. Уббелоде. *Расплавленное состояние вещества*. Металлургия, М. 376 с. (1982).
 [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, М. 248 с. (1965).

- [6] Г. Лейбфрид. *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*. Госиздат, М-Л. 312 с. (1963).
- [7] О.М. Маник. *Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві*. Прут, Чернівці. 432 с. (1999).
- [8] А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, О.Н. Маник, Т.О. Маник, С.Ф. Маренкин. Химическая связь в низкосимметричных кристаллах $CdSb$, $ZnSb$, $Cd_xZn_{1-x}Sb$ и особенности их технологии // *Неорганические материалы*, **46** (6), сс. 649-655 (2010).
- [9] А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, О.Н. Маник, Т.О. Маник. Математические модели формирования химической связи твердых растворов $CdSb-ZnSb$ // *ТКЭА*, **6** (84), сс. 56-59 (2009).
- [10] А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, О.Н. Маник, Т.О. Маник. Особенности оптимизации материалов на основе $CdSb$ // *СЭМСТ*, **1** (2), сс.64-70. (2010).

A.A. Ashcheulov, O.M. Manyk, T.O. Manyk, V.R. Bilynskyyj-Slotylo

Peculiarities of The Chemical Bond of Tellurium

*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
58000, Kotsyubinskogo St. 2, Chernivtsi, Ukraine, e-mail: manykto@rambler.ru*

The peculiarities of chemical bond formation of tellurium are installed and showing the possibility of their use for technological problems solving by the methods of elasticity and crystal lattice dynamics.

Key words: Tellurium, mathematical models, chemical connection, force coefficients, characteristic frequencies, elastic modules.