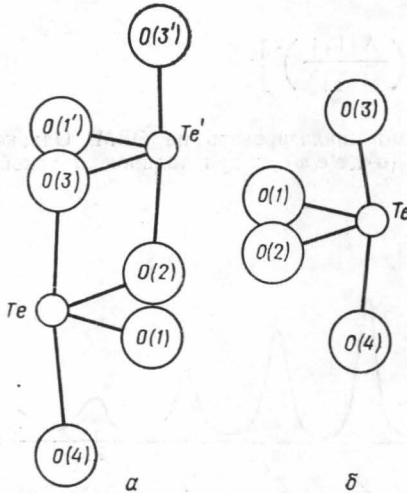


Р. П. ВАРДАПЕТАН, Р. Н. КУЗЬМИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА В ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ ДВУОКСИ ТЕЛЛУРА

Оксиды элементов, находящихся на границе между металлами и неметаллами (например, As, Sn, Te), представляют значительный интерес для кристаллохимии. Так, в двуокиси селена, в минералах клаудетит и валентинит в направлении оси c тянутся бесконечные цепочки. В то же время кубические минералы арсенолит и сенармотит состоят из дискретных молекул [1].



Структурные единицы теллурита (а) и парателлурита (б). Угол $O(1)-Te-O(2)$ равен 101° в теллурите и 102° в парателлурите; угол $O(3)-Te-O(4)$ равен соответственно $168,9$ и $168,5$

Двуокись теллура также имеет две модификации. Структура [2] ромбического минерала теллурита β - Te_2O_3 состоит из бесконечных цепочек, образованных из Te_2O_6 единиц (рис. 1, а). Пространственная группа теллурита P_{bca} , постоянные решетки: $a=12,035$ А, $b=5,454$ А и $c=5,607$ А. Тетрагональная двуокись теллура — парателлурит α - Te_2O_3 ($P4_21_2$, $a=4,812$ А, $c=7,615$ А) образована из TeO_4 единиц (на рис 1, б), повернутых относительно друг друга на 90° [3]. Как в теллурите, так и в парателлурите атом теллура окружен четырьмя атомами О как ближайшими соседями. Координационная фигура — тригональная бипирамида со свободной парой электронов в одной из экваториальных позиций. Между этими четырьмя соседями происходит явное разделение на два близких положения $O(1)$ и $O(2)$ с расстоянием $1,90$ А в α - Te_2O_3 и $1,88$ и $1,93$ А в β - Te_2O_3 и два дальних положения $O(3)$ и $O(4)$ с расстоянием $2,08$ (а) и $2,07$ и $2,19$ А (б). В теллурите атомы Te и Te' находятся на сравнительно небольшом расстоянии $3,17$ А. В парателлурите самое короткое расстояние $Te-Te'$ равно $3,74$ А. Детальное сравнение между структурами α - и β - Te_2O_3 проведено в [2].

В настоящей заметке изучено влияние локальной симметрии окружения атома теллура на параметры мёссбауэровских спектров.

Нами были приготовлены два поликристаллических поглотителя. Первый получен из монокристалла α - Te_2O_3 , второй — β - Te_2O_3 — был синтезирован по методу Малютина и др. [4]. Проведенное рентгенографическое исследование образцов показало с точностью до 1% отсутствие примесей. Толщина обоих поглотителей равна 3 мг/см² по Te^{125} . Источником мёссбауэровских гамма-квантов с энергией $36,6$ кэв служил β - $Te^{125m}O_3$. Источник и поглотитель находились при $T=80^\circ K$. Мёссбауэровское излучение анализировалось с помощью кристалла $NaI(Tl)$ толщиной 1 мм детектированием «пика вылета» энергией 7 кэв.

	η	θ	Квадрупольное расщепление, Мэц	U_p	Изомерный сдвиг относительно β - Te_2O_3 , мм/сек
Теллурит β - Te_2O_3	0,73	$\pm 60^\circ$	$+308 \pm 10$	-0,58	$+1,42 \pm 10$
Парателлурит α - Te_2O_3	0,46	0°	$+393 \pm 10$	-0,74	$+1,80 \pm 10$

Результаты проведенного исследования приведены в таблице. Полученные мёсбауэровские спектры представляли собой хорошо разрешенный квадрупольный дублет без заметной асимметрии интенсивности линий. Сверхтонкое квадрупольное расщепление линий мёсбауэровского спектра равно

$$\Delta E = \frac{1}{2} e^2 q_{zz} Q (1 + \eta^2/3)^{1/2},$$

где Q — квадрупольный момент ядра, равный $-0,19$ барн для Te^{125} , $e q_{zz}$ — градиент электрического поля (ГЭП) на ядре, создаваемый валентными электронами и соседними ионами, η — параметр асимметрии, равный $(q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$.

Для определения η и направления главных осей тензора ГЭП на основе данных о структурах α - и β - TeO_2 на ЭВМ БЭСМ-4 был рассчитан градиент, создаваемый соседними ионами. Для α - TeO_2 полученные на ЭВМ результаты были подтверждены в эксперименте с монокристаллами [5]. Это дает возможность быть уверенным в правильности значений η и угла θ между осью z ГЭП и осью e кристалла и в случае β - TeO_2 .

Эффективное число несбалансированных по оси z p -электронов:

$$U_p = - \frac{e^2 q Q (1 + \eta^2/3)^{1/2}}{e^2 q_m Q},$$

где $e^2 q$ — расщепление, создаваемое одним $5p_z$ -электроном, равное 534 Мэц для Te^{125} , U_p связано с заселенностью p -орбиталей

$$U_p = \frac{1}{2} (N_x + N_y) - N_z.$$

Отрицательный знак U_p показывает, что ГЭП создается в основном p_z -электронами, число которых в α - TeO_2 больше, чем в β - TeO_2 .

Уменьшение квадрупольного расщепления в теллурите связано с повышением ионности из-за увеличения $\text{Te}-\text{O}$ расстояний. Если доля s -характера связывающих орбиталей теллура в случае sp^3d -гибридизации равна $0,15$, то степень ионности можно оценить из $|U_p| = (1-s)(1-i)$. Отсюда доля ионности равна $0,13$ для α - TeO_2 и $0,32$ для β - TeO_2 ; последнее значение очень хорошо координирует с долей ионности, определяемой по кривой Паулинга [6] для разности электроотрицательностей.

Изомерный сдвиг α - TeO_2 относительно β - TeO_2 положителен

$$\delta_\alpha - \delta_\beta = \text{const} \{ |\psi_{5s}^\alpha(0)|^2 - |\psi_{5s}^\beta(0)|^2 \} > 0.$$

Увеличение ионности в теллурите приводит к смещению s -электронов, участвующих в гибридизации к кислороду, за счет чего плотность s -электронов теллура на ядре уменьшается.

Квадрупольное расщепление в двуокиси теллура хорошо изучено (оно меняется от 350 ± 10 до 415 ± 10 Мэц). Мы считаем, что такой большой разброс этой величины объясняется присутствием в поглотителях из α - TeO_2 определенного количества ромбической двуокиси теллура. В [7] спектр источника из TeO_2 состоял из четырех линий, что авторы прямо связывали с присутствием обеих модификаций. Последнее было подтверждено и рентгенографически.

Авторы благодарны Ю. М. Останевичу за любезно предоставленную программу для расчета ГЭП и Г. С. Жданову за ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, 1969.
2. Вегер Н. Zeit fur. Kristall., **124**, 228, 1967.
3. Lindqvist O. Acta chemica Scand., **22**, 977, 1968.
4. Малютин С. А., Самплавская К. К., Карапетьянц М. Х. «Журн. неорганической химии», **16**, 1475, 1971.
5. Вардапетян Р. П., Опаленко А. А., Кузьмин Р. Н. «Изв. АН АрмССР», физика, (в печати).
6. Паулинг Л. Природа химической связи. М., 1947.
7. Степанов Е. Р., Aleshin K. P., Манаров R. A. et al. Phys. Lett., **6**, 155, 1963.

Поступила в редакцию
11.5 1973 г.

Кафедра
физики твердого тела