

УДК 538.9

В. А. Лионо¹, И. А. Лявшук², Е. В. Овчинников³, С. С. Секержицкий⁴¹д-р физ.-мат. наук, проф., проф. каф. теоретической физики и теплотехники

Гродненского государственного университета имени Янки Купалы

²магистр естеств. наук, ст. преподаватель

каф. информационных систем и технологий

Гродненского государственного университета имени Янки Купалы

³д-р техн. наук, доц., доц. каф. логистики и методов управления

Гродненского государственного университета имени Янки Купалы

⁴канд. физ.-мат. наук, доц., доц. каф. общей и теоретической физики

Брестского государственного университета имени А. С. Пушкина

e-mail: 4sekerzhitsky@rambler.ru

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СФАЛЕРИТА

Проведен анализ алмазоподобной структуры кристаллов сфалерита. Установлена связь между экспериментально определенными параметрами ячейки и табличными значениями размеров атомов (ионов) цинка и серы. Для описания структуры сфалерита и изоморфных его модификаций предложена оболочечная модель, в которой структурным элементом является сфера, окружающая соответствующий тетраэдр. Набор этих сфер формирует трехслойную плотнейшую шаровую упаковку.

Введение

Сфалерит – сернистый цинк. В природе он встречается в магнетических очагах. Его кристаллохимическая формула ZnS , структура алмазоподобная. Еще в глубокой древности были обнаружены «камни» с высокой твердостью, которые после огранки известны нам как бриллианты, дорогие и редкие украшения. Одновременно были обнаружены природные объекты – прозрачные, склонные к огранке, но твердость их много меньше алмазной. Такие объекты (кристаллы) получили название сфалериты (от лат. *sphaleros* ‘обманчивый, ложный’). Когда было установлено, что в состав сфалерита входит цинк, то их стали называть цинковой обманкой. Цвет и свойства сфалеритовых структур изменяются в зависимости от их состава.

Структура сфалерита анализируется на основе структуры алмаза, поэтому эта структура называется алмазоподобной, однако алмаз является монокристаллическим объектом с четко выраженной валентной связью. В сфалеритах имеются атомы двух типов: (С) – катионы и (А) – анионы, вследствие чего в сфалеритах, наряду с ковалентной, имеются элементы ионной связи. Количество катионов и анионов одинаково, поэтому обобщенная химическая формула сфалерита имеет вид (СА).

Целью работы является обоснование применимости оболочечной модели для описания структуры сфалерита (ZnS) и изоморфных ему кристаллов.

Объектом исследования является модульная структура сфалерита на основе оболочечной модели.

Задачи исследования:

1. Показать, что алмазоподобная структура сфалерита и его полиморфных разновидностей может быть построена как плотнейшая упаковка сферических модулей.

2. Проанализировать соотношение параметров ячейки сфалерита с размерами атомов (ионов) ZnS на основе плотнейшей упаковки.

3. Показать, что структурный модуль можно рассматривать как единичный рассеивающий центр с анизотропной амплитудой рассеяния, по смыслу совпадающей с атомной амплитудой.

4. Обосновать методику расчета доли валентной и ионной связей в межатомном взаимодействии на основе параметров ячейки, валентных и ионных радиусов атомов.

Склонность к изоморфизму позволяет выращивать кристаллы с различными сочетаниями анионов и катионов. Эти «сфалериты» функционально являются весьма перспективными материалами для создания оптико-электронных устройств и элементов вычислительной техники.

Результаты исследования могут применяться в области кристаллофизики, а также быть полезными для лиц, занимающихся выращиванием и исследованием свойств искусственных кристаллов сфалеритового типа.

Сфалерит как структурно алмазоподобный объект

В кристаллах алмаза каждый атом углерода находится в центре тетраэдра из четырех других атомов углерода. Описывается эта структура следующим образом.

Имеются две ячейки с точечной группой $Fm\bar{3}m$, и одна из них сдвинута относительно другой вдоль $[111]$ на вектор $\vec{r} = \frac{a}{4}\vec{i} + \frac{a}{4}\vec{j} + \frac{a}{4}\vec{k}$ в декартовой системе в точку

$$\left[\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{array} \right].$$

Начало координат этих ячеек в кристаллографической системе соответствует

$$[[000]], \left[\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{array} \right].$$

Схема структуры алмаза приведена на рисунке 1.

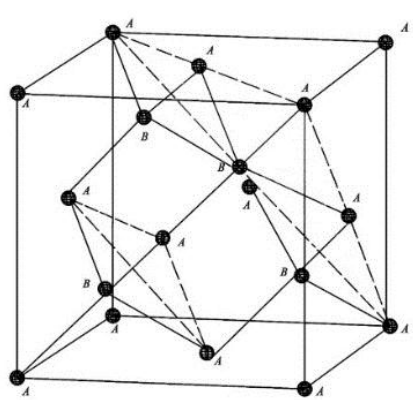


Рисунок 1. – Ячейка алмаза

В ячейке алмаза имеется 8 атомов углерода: $[000]$, $\left[\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & 0 \end{array} \right]$, $\left[\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 2 \end{array} \right]$, $\left[\begin{array}{ccc} 0 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{array} \right]$,

$$\left[\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{array} \right], \left[\begin{array}{ccc} 3 & 3 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{array} \right], \left[\begin{array}{ccc} 3 & 1 & 3 \\ 4 & 4 & 4 \end{array} \right], \left[\begin{array}{ccc} 1 & 3 & 3 \\ 4 & 4 & 4 \end{array} \right].$$

Алмазы, как правило, это совершенные кристаллы с очень малым количеством примесей. Эти кристаллы зачастую состоят из двойников. При описании структур кристаллов (особенно неорганических) атомы рассматриваются как точки с рассеивающей способностью, монотонно убывающей в зависимости от модуля обратной решетки,

задаваемого функцией $S = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$. Эти кривые определяют атомные амплитуды рассеяния в электронных единицах (f -кривые). Кроме этого, структура алмаза имеет еще

одно характерное свойство. Все атомы углерода структурно тождественны, т. е. каждый из них можно считать находящимся в центре тетраэдра либо в любой из вершин этого тетраэдра. Следовательно, в модели шаровой упаковки все атомы (точки, ионы) углерода имеют одинаковый размер. Однако создать тетраэдрические структуры из шаров одного типа так, чтобы расстояния между атомами $C-C$ в точках $[[000]]$, $\left[\left[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right]\right]$ и в точках $[[000]]$, $\left[\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right]\right]$ были одинаковы, невозможно.

В работах О. Моделунга и Ч. Киттеля еще в середине прошлого века было показано, что в алмазе тетраэдр с пятью атомами углерода (C^5) необходимо рассматривать как отдельную структуру. Для описания такого «модуля» на основе оболочечной модели использован метод линейной комбинации атомных орбиталей [1; 2]. Оптические и структурно энергетические зоны исследованы в рамках оболочечной модели.

Формула симметрии $Fm\bar{3}m$ ячейки (голоэдриа кубических решеток) имеет вид $3L_4(3L_{4i})4L_36L_29PC$. Центр симметрии в ячейке алмаза находится в точке $\pm\left[\left[\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}\right]\right]$.

Знак зависит от направления относительного сдвига подрешеток. В этом случае появляется особое направление $[111]$, вдоль которого расположена ось 3. Остальные три оси 3 исчезают. В то же время рентгеновская дифракция приводит к выводу о наличии симметрии голоэдриа кубической сингонии.

В работе [3] показано, что если в качестве структурной единицы выбрана сфера, описывающая тетраэдр C^5 , то структура алмаза соответствует трехслойной плотнейшей упаковке. Кристаллическая структура сфалерита может быть построена в виде двух кубических ячеек F -типа, в вершинах которых находятся: у одной C – катион, у другой A – анион. Эти две подрешетки сдвинуты по алмазному типу.

Обратная решетка сфалерита

Структурная амплитуда $F(hkl)$ кристалла сфалерита ZnS (AC в общем случае) имеет вид:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum f_j \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\} = \\ &= [1 + \exp\{\pi i(h+k)\} + \exp\{\pi i(h+l)\} + \exp\{\pi i(k+l)\}] \times \\ &\times \left[f_A + f_C \exp\left\{\pi i \frac{h+k+l}{2}\right\} \right] \end{aligned} \quad (1)$$

Первый множитель в правой части формулы (1) принимает два значения: «4» при (hkl) одинаковой четности, «0» в остальных случаях. Сумма в ней при всех нечетных (hkl) не равна нулю. При этом $F(hkl) = 4[1 \pm i]$, что соответствует условию отсутствия центра симметрии. При всех четных (hkl) сумма равна $f_A \pm f_C$.

$$f_A + f_C = \begin{cases} +1 & \text{при } h+k+l=4n \\ -1 & \text{при } h+k+l=4n+2 \end{cases} \quad (2)$$

Наличие дифракционных максимумов с $(h+k+l) = 4n+2$ обнаружено экспериментально [4]. В алмазе $f_A = f_C$, т. е. узлы с индексами $h+k+l = 4n+2$ обратной

решетки алмаза отсутствуют. Подчеркнем, что не рефлексы «гаснут», а эти узлы отсутствуют. Ячейка обратной решетки алмаза проанализирована в работе [3]. В сфалеритовых кристаллах узлы с указанными индексами имеют тем больший «вес», чем сильнее отличаются f_A и f_C .

В обратной решетке сфалерита наряду с узлами, свойственными алмазной решетке, появляются узлы, которые в обратной решетке алмаза отсутствуют. «Вес» этих узлов определяется отношениями f_A/f_C или f_C/f_A . В точке $\pm \left[\left[\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \right] \right]$ у алмаза расположен центр симметрии, а у сфалерита его нет, но если атомам (ионам) приписать знаки плюс и минус или цвет, например, черный и белый, тогда можно говорить о наличии черно-белой симметрии в шубниковском смысле [5].

На основе рентгеновских дифракционных экспериментов можно определить отношение f_A/f_C или f_C/f_A . Если, например, выбрать рефлекс (220) и (222), то отношение их структурных амплитуд равно:

$$\frac{F(222)}{F(220)} = \frac{f_A - f_C}{f_A + f_C}. \quad (3)$$

Т. к. f_j – действительные числа, то

$$F(hkl)_j = \left(\frac{I(hkl)_j}{k} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

где k – факторы, влияющие на интенсивность, главный из которых (PLG)-фактор. Остальные слабо зависят от угла дифракции [6].

Из (4) следует:

$$\frac{F(hkl)_2}{F(hkl)_1} = \frac{f_A - f_C}{f_A + f_C}, \quad (5)$$

где 1 соответствует рефлексу (220), 2 – (222).

Отношение структурных амплитуд определяется экспериментально. Обозначим это отношение $\frac{F(hkl)_2}{F(hkl)_1} = R$, т. е.

$$\frac{f_2}{f_1} = \frac{R-1}{R+1}. \quad (6)$$

Учитывая, что $f_j = f \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$, в левую часть необходимо внести поправочный коэффициент, определяемый отношением табличных значений f_2/f_1 . Соответственные значения f_j приведены в таблицах, например в [4].

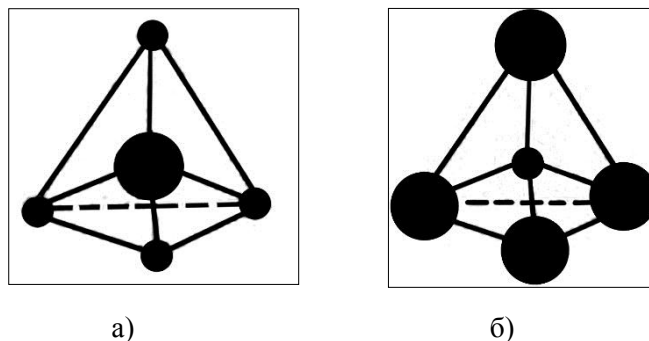
Изменение «веса» узлов обратной решетки с индексами, запрещенными, если $f_1 = f_2$, в структуре, называемой в некоторых работах [7] тонкой, подчеркивает тот факт, что в зависимости от состава кристалла сфалерита меняется его энергетическое состояние. Именно это и объясняет перспективность использования материалов АС в различных практически значимых технических устройствах.

Структурный модуль кристалла сфалерита

Симметрия точечной группы сфалерита $F\bar{4}3m$ имеет вид [8] $3L_{4i}(3L_2)4L_3 6P$. Параметр ячейки $a \approx 5,41 \text{ \AA}$. Расстояние между вершинами тетраэдра и его центром равно $2,35 \text{ \AA}$. Т. к. ячейка сфалерита относится к F -типу, то координаты гомологичных точек ячейки $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. В соответствии с правилами Полинга, которые, строго говоря, относятся к ионным кристаллам, применим их в первом приближении к структуре цинковой обманки. В этом случае можно говорить о плотнейшей упаковке шаров с радиусом $R = a\sqrt{2}/4 = 1,91 \text{ \AA}$. Гомологичные точки правильной системы формируют тетраэдр, ребро которого равно $3,82 \text{ \AA}$. В вершинах этого тетраэдра располагаются атомы (ионы) цинка, а в его центре атомы (ионы) серы. В этом случае расстояние $S - Zn$ должно равняться $1,91 + 0,43 = 2,34$, что согласуется с литературными данными (2,35) [8].

Электронная структура атомов серы и цинка такая: $Zn - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, $S - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Тогда можно говорить о том, что каждый атом S находится внутри тетраэдра из атомов Zn , а каждый атом Zn – внутри тетраэдра S , это соответствует геометрическому представлению об атомах ZnS .

Два вида взаимных конфигураций атомов Zn и S приведены на рисунке 2.



а)

б)

Рисунок 2. – Взаимных конфигураций атомов:

а) Zn в S – тетраэдре,

б) S в тетраэдрическом окружении из Zn

Кристаллы сфалерита с их алмазоподобной структурой характеризуются валентными межатомными взаимодействиями с элементами ионной связи. Если применить принцип плотнейшей упаковки Полинга к сфалериту, то основным тетраэдрообразующим атомом является более крупный атом (ион).

Исходя из значений периода решетки и радиусов атомов (ионов) цинка, приходим к выводу, что половина диагонали грани решетки равна $d = a\sqrt{2}/2 = 3,83 \text{ \AA}$.

Следовательно, если один из атомов (ионов) цинка или серы формирует тетраэдр, то его радиус должен быть равен значению $3,83/2$.

Из таблицы 1 видно, что для любых типов связи это условие не выполняется. Если в качестве структурной единицы рассматривать ZnS -тетраэдр, то в соответствии с оболочечной моделью структурной единицей сфалерита является сфера, радиус которой равен сумме радиусов Zn и $S - 1,91 \text{ \AA}$ [1; 2]. Из приведенных данных видно, что для ковалентной связи сумма равна $2,3 \text{ \AA}$, ионной $1,03 \text{ \AA}$. В первом приближении «доля» ковалентной связи (X) может быть определена с учетом ковалентных и ионных радиу-

сов по формуле $2,30x + (1-x) \cdot 1,03 = 1,91$. Отсюда $x \approx 0,6$. Эта модель, на наш взгляд, применима для любых полиморфных модификаций сфалерита.

Таблица 1. – Радиусы цинка и серы для различных типов связи [9]

	Атомные радиусы	Металлические радиусы	Ковалентные радиусы	Ионные радиусы
Zn	1,35	1,38	1,22	0,74
S	1,00	1,04	1,08	0,29
$r_{Zn} + r_S$	2,35	2,42	2,30	1,03

Если предположить, что в рамках ковалентной связи между атомами создается алмазоподобный электронный каркас, то расстояние между центрами серы и цинка будет определяться не только их ковалентными радиусами, потому что при наличии электронного алмазоподобного каркаса может возникать связь ионного типа. Наличие ионной связи объясняет малую твердость сфалеритов по сравнению с алмазом.

Природные и искусственные кристаллы сфалерита склонны к изоморфизму с широкой вариацией состава. В таблице 2 приведены элементы, которые в кристаллы сфалеритового типа входят в форме: радиусы атомов (ионов) $r_1 > r_2$ [4; 10; 11]. В кристаллах сфалерита в качестве C – катионов и A – анионов могут встречаться их сочетания.

Таблица 2. – Перечень элементов в естественных и искусственных изоморфных сфалериту кристаллах

(1) Название элемента	Be	B	Mg	Al	Si	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Y	Mo
Номер в периодической системе	4	5	12	13	14	22	25	26	27	28	29	30	31	32	33	39	42
(1) Название элемента	Ag	Cd	In	Sn	Pt	Hg											
Номер в периодической системе	47	48	49	50	78	80											
(2) Название элемента	H	C	N	O	F	P	S	Cl	As	Se	Br	Sb	Te	I	Po	B	
Номер в периодической системе	1	6	7	8	9	15	16	17	33	34	35	51	52	53	84	5	

Рассеивающая способность атомного модуля, т. е. амплитуда рассеянного на этом модуле излучения для сфалеритовых структур, при условии: один из атомов (например, A) находится в вершине тетраэдра, а атом C – в его центре.

$$F(hkl) = \Phi(hkl) [1 + \exp\{\pi i(hx + ky)\} + \exp\{\pi i(hx + lz)\} + \exp\{\pi i(ky + lz)\}] \times \sum \left(f_{Zn} + f_S \exp\left\{ \pi i \frac{h+k+l}{2} \right\} \right), \quad (7)$$

где

$$\Phi(hkl) = \begin{cases} f_C + f_A - P \\ f_C - f_A - N \end{cases} \quad (8)$$

В геометрическом смысле приведенные тетраэдры тождественны друг другу, но в качестве основного можно рассматривать тетраэдр, показанный на рисунке 3. Эти тетраэдры в структуре сфалерита связаны общими вершинами.

Данные тетраэдры можно рассматривать как отдельные структурные модули. Каждому структурному модулю принадлежит $1/4$ вершинного атома цинка и 1 атом серы, что соответствует формуле ZnS .

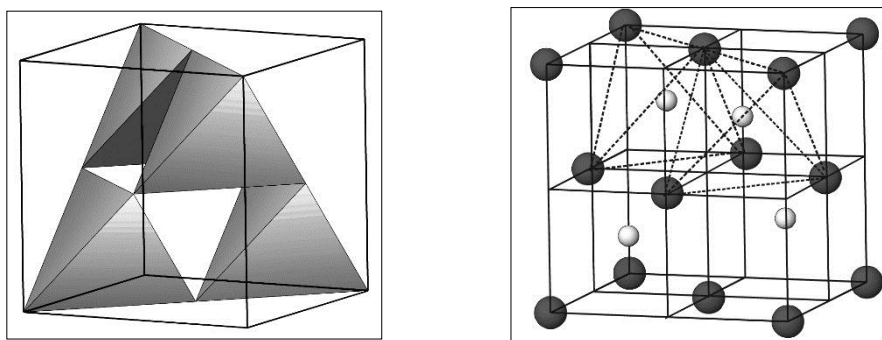


Рисунок 3. – Элементарная ячейка ZnS

Для всех рефлексов с одинаковой четностью индексов, кроме N, N , индексы hkl удовлетворяют условию:

$$(h + k + l) = 2(2n + 1), n = 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

Рассматривая ZnS -тетраэдр в качестве единичного (отдельного) элемента, аналогичного атому в монокристалле, следует учитывать, что этот модуль, во-первых, имеет определенную структуру, во-вторых, он соединяется с другими модулями в едином монокристалле. Электроны серы $3p^4$ формируют с $4s^2$ -электронами цинка заполненный уровень, создающий ковалентную связь в пределах модуля, у которого электроны формируют электронный «каркас» кристалла, создающий взаимодействие валентного типа между всеми модулями. Тетраэдрические модули взаимодействуют друг с другом посредством электронного каркаса.

Поскольку структурно-химические направления $[111]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ равноправны, то существуют две энантиоморфные модификации структурно-химического модуля ZnS . При этом в дифракционном отношении их структурные факторы абсолютно одинаковые. Следовательно, и их модули могут рассматриваться в рамках одного подхода. В состоянии плотнейшей трехслойной упаковки сфер, описываемых вокруг ZnS -тетраэдров, рассеивающая способность которых позволяет считать их центрально-симметричными в статистическом смысле.

Точечная группа сфалерита в этом случае описывается как $Fm\bar{3}m$ с коэффициентом компактности $k \approx 74\%$. При изучении структурно-энергетических свойств кристаллов сфалеритового типа следует учитывать как внутримодульные колебания, так и энергетику межмодульных связей. В качестве структурного модуля можно рассматривать и тетраэдр, в вершинах которого расположены атомы (ионы) серы, а цинк

находится внутри этого тетраэдра. И дифракция, и энергетика имеют тот же вид, что и в случае S в тетраэдре Zn .

Выделение структурных модулей в качестве отдельных центров применимо и для прочих веществ, не только сфалеритовой группы, но и для кристаллов со структурами других типов.

Заключение

Кристаллы сфалерита достаточно хорошо изучены. Известна их структура, точечная группа, параметры ячейки. Они относятся к алмазоподобному типу, когда при составе (CA) каждый из атомов находится в тетраэдрической координации. Т. е. атом (A) находится в тетраэдрическом окружении из атомов (C) , и наоборот.

Показано, что принципу плотнейшей шаровой упаковки не соответствуют ни размеры атомов (ионов) Zn , ни размеры атомов S .

Для описания структуры сфалерита предлагается использовать оболочечную модель, когда в качестве структурной единицы рассматривается сфера вокруг тетраэдра Zn . В этом случае несоответствия между атомными, валентными, ионными, металлическими радиусами и параметрами решетки устраняются. Для этого необходимо учитывать, что межатомная связь в сфалерите носит ионно-ковалентный характер.

Предлагается метод расчета ковалентности и ионности по табличным значениям параметра решетки: a -кристаллов сфалеритового типа и значениям ковалентных и ионных радиусов A и C . Для сфалерита доля ковалентности в межатомной связи $Zn-S$ примерно равна 0,6.

Методика выделения структурных модулей в монокристаллах может быть использована при описании структурно-химических и структурно-энергетических особенностей кристаллов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моделунг, О. Теория твердого тела / О. Моделунг. – М. : Наука, 1980. – 116 с.
2. Киттель, Ч. Квантовая теория твердого тела / Ч. Киттель. – М. : Наука, 1987. – 491 с.
3. Противоречия в структуре алмаза и их устранение / В. А. Лиопо [и др.] // Гор. механика и машиностроение. – 2018. – № 4. – С. 66–77.
4. Гажулина, А. П. О псевдосимметрических особенностях кристаллов структурного типа сфалерита / А. П. Гажулина, М. О. Марычев // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. – 2011. – № 1. – С. 47–52.
5. Копчик, В. А. Шубниковские группы. Справочник по симметрии и физическим свойствам кристаллических структур / В. А. Копчик ; под ред. Н. В. Белова. – М. : Изд-во МГУ, 1966. – 723 с.
6. Ladd, M. Structure Determination by X-ray Crystallography / M. Ladd, R. Palmer. – Berlin : Springer, 2013. – 756 p.
7. Тонкие особенности кристаллической структуры кубического полупроводникового монокристалла $Zn_{0,9}V_{0,1}Se$ / В. И. Максимов [и др.] // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 12. – С. 2311–2318.
8. Брегг, У. Л. Кристаллическая структура минералов / У. Л. Брегг, Г. Ф. Кларинбул. – М. : Мир, 1967. – 389 с.
9. Бацанов, С. С. Экспериментальные основы структурной химии / С. С. Бацанов. – М. : Изд-во стандартов, 1986. – 240 с.
10. Нарай-Сабо, И. Неорганическая кристаллохимия / И. Нарай-Сабо. – Будапешт : Изд-во Акад. наук Венгрии, 1969. – 504 с.

11. Барский, Л. А. «Принцы и нищие» в царстве минералов / Л. А. Барский. – М. : Наука, 1988. – 119 с.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 27.12.2019

Liopo V. A., Liaushuk I. A., Auchynnikau Y. V., Sekerzhitsky S. S. Features of the Structure of Sphalerite

The diamond-like structure of sphalerite crystals is analyzed. A connection was established between experimentally determined cell parameters and tabular values of the sizes of atoms (ions) of zinc and sulfur. To describe the structure of sphalerite and its modifications isomorphic, a shell model is proposed in which the structural element is the sphere surrounding the corresponding tetrahedron. A set of these spheres forms a three-layer dense ball package.