

13,04

Моделирование поверхностных энергий кристаллов сапфира

© С.И. Бахолдин, В.Н. Маслов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: maslov_vn@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 10 ноября 2014 г.)

В окончательной редакции 14 декабря 2014 г.)

Разработан новый метод экспрессного анализа решетки сапфира, позволяющий вычислять поверхностные энергии как рациональных направлений, так и неограниченной поверхности. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными по ограничению боковой поверхности цилиндрических монокристаллов сапфира, выращенных способом Степанова.

1. Введение

При решении вопросов морфогенеза минералов, а также при получении кристаллов и пленок (не только из расплавов) важная роль отводится анализу тонкого строения граней кристаллов, правильному выбору кристаллографической ориентации поверхностей роста. Обработка кристаллов также требует учета их анизотропии, знания атомного строения различно ориентированных плоскостей. В последние годы достигнут существенный прогресс в изучении на атомном уровне реальной поверхности, но на практике для моделирования ограничения используются простые модели (проволочно-шариковая „структура“ граней и ретикулярная плотность).

В ряде работ изучалось ограничение реальных кристаллов сапфира, выращенных различными методами [1–3]. Здесь и далее сапфир — прозрачная, бесцветная монокристаллическая разновидность корунда. В [1] и [2] рассматривалась скорость роста различных граней при выращивании их раствор-расплавными методами при использовании различных растворителей. В [3] подробно изучено ограничение монокристаллических стержней сапфира, выращенных методом Степанова. Получено, что ширины граней на боковой поверхности кристаллов $c\{0001\} : r\{10\bar{1}2\} : a\{11\bar{2}0\}$ соотносятся как 8 : 4 : 1. Здесь и далее используются структурные индексы для обозначения граней сапфира ($c/a = 2.73$).

Ответ на вопрос о том, каким образом внешняя морфология определяется внутренней структурой кристал-

ла, могут дать различные методы математического моделирования. На данном этапе эти методы можно разделить на три группы: „пальцевые“ методы, основанные на проволочношариковой модели строения кристалла (метод расчета ретикулярной плотности, метод периодических цепей связей), квантово-механические методы, основанные на различных моделях взаимодействия атомов и учитывающие распределение электронной плотности в кристалле, и методы молекулярного моделирования, учитывающие реальные размеры атомов, длины связей, энергии их взаимодействия, но все же использующие проволочно-шариковую модель строения кристаллической решетки (метод, предложенный Любалиным [4]).

Еще в XVIII-м веке Браве предложил первый „пальцевый“ метод — оценку ретикулярных плотностей. В [5] нами приводятся результаты такой оценки для граней сапфира. Получена последовательность $c\{0001\} > a\{11\bar{2}0\} > R\{01\bar{1}4\} > m\{10\bar{1}0\} > n\{2243\} > p\{11\bar{2}3\} > r\{10\bar{1}2\}$, но она не удовлетворяет результатам эксперимента [3].

Результаты расчетов поверхностных энергий кристаллов сапфира квантово-механическими методами приводятся в [6–13]. В табл. 1 представлен порядок граней по возрастанию поверхностной энергии по результатам работ, в которых рассмотрено наибольшее количество кристаллографических направлений. В таблицу включены только результаты расчетов с учетом релаксации. В большинстве приведенных работ дается результат расчета при 0 К, и только в [12] приведено сравнение

Таблица 1. Порядок граней по возрастанию поверхностных энергий, полученный в результате квантово-механических расчетов по литературным данным

Порядок граней по возрастанию поверхностной энергии	Примечание	Лит. ссылка
$r\{01\bar{1}2\} - a\{11\bar{2}0\} - m\{10\bar{1}0\} - c\{0001\} - R\{10\bar{1}4\}$	—	[6]
$c\{0001\} - m\{10\bar{1}0\} - R\{01\bar{1}4\} - a\{11\bar{2}0\} - r\{10\bar{1}2\}$	Расчет из первых принципов	[7]
$m\{10\bar{1}0\} - c\{0001\} - a\{11\bar{2}0\} - r\{01\bar{1}2\} - R\{10\bar{1}4\}$	То же	[10]
$c\{0001\} - m\{10\bar{1}0\} - r\{01\bar{1}2\} - a\{11\bar{2}0\} - R\{10\bar{1}4\}$	Модель парного взаимодействия	[10]
$c\{0001\} - m\{10\bar{1}0\} - R\{10\bar{1}4\} - a\{11\bar{2}0\} - r\{10\bar{1}2\} - p\{11\bar{2}3\}$	Используется потенциал Макродта	[11]
$R\{01\bar{1}4\} - c\{0001\} - a\{11\bar{2}0\} - m\{10\bar{1}0\} - p\{11\bar{2}3\} - r\{10\bar{1}2\}$	Используется эмпирический потенциал	[11]
$R\{01\bar{1}4\} - a\{11\bar{2}0\} - c\{0001\} - p\{11\bar{2}3\} - r\{10\bar{1}2\} - m\{10\bar{1}0\}$	Используется потенциал <i>Ab initio</i>	[11]
$R\{01\bar{1}4\} - c\{0001\} - a\{11\bar{2}0\} - r\{10\bar{1}2\}$	—	[13]

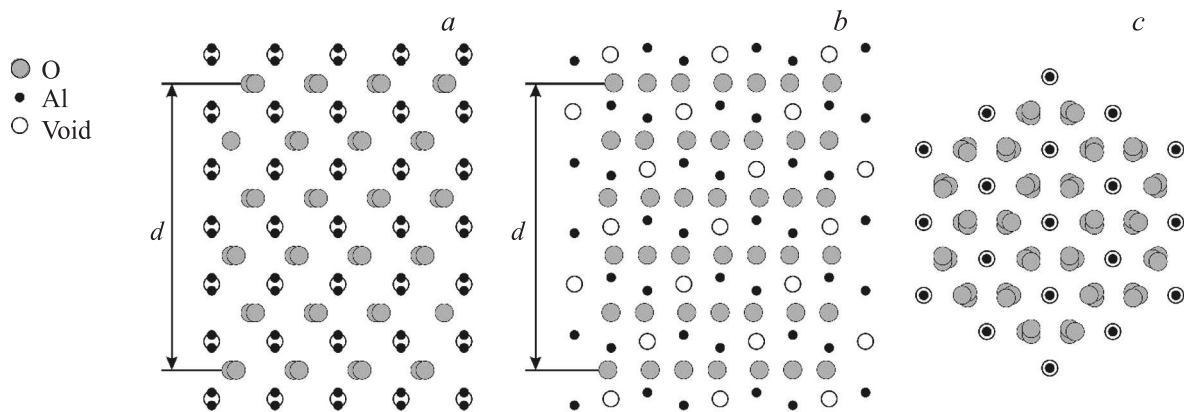


Рис. 1. Проекция на главные плоскости решетки сапфира. *a* — проекция на плоскость призмы $m\{10\bar{1}0\}$; *b* — проекция на плоскость призмы $a\{11\bar{2}0\}$; *c* — проекция на плоскость пинакоида $c\{0001\}$.

энергий релаксированных и нерелаксированных поверхностей при 300, 1500, 1700 К, но при этом с температурой изменяются только численные значения энергий, а порядок следования граней сохраняется.

Из таблицы видно, что результаты расчетов поверхностных энергий квантово-механическими методами не только не совпадают с данными эксперимента, но и плохо согласуются друг с другом. Помимо этого квантовые расчеты сложны и требуют использования специализированного программного обеспечения и хороших вычислительных мощностей, не являясь экспрессными методами.

К последней группе можно отнести метод, предложенный Любалиным [4], в котором в известный ранее метод периодических цепей связей вводится математический аппарат для получения количественных оценок. Нами в [5] проведен анализ этим методом граней, наиболее часто встречающихся в кристаллах сапфира. Расчет методом Любалина дал следующие результаты (в порядке возрастания значений поверхностной энергии): $r\{10\bar{1}2\}$, $R\{10\bar{1}4\}$, $c\{0001\}$, $a\{11\bar{2}0\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $S\{10\bar{1}1\}$, $q\{10\bar{1}5\}$, $t\{20\bar{2}1\}$, $P\{11\bar{2}6\}$, $n\{11\bar{2}3\}$, $w\{11\bar{2}2\}$, $u\{11\bar{2}1\}$. Однако и такой подход не позволил получить результаты, которые хорошо согласовались бы с экспериментальными данными, представленными в [3]. Напомним, что соотношение размеров граней в [3] следующее: $c\{0001\} > r\{10\bar{1}2\} > a\{11\bar{2}0\}$.

Целью настоящей работы является разработка экспрессного метода анализа кристаллической решетки на примере кристаллов сапфира, который позволит вычислять поверхностные энергии как рациональных направлений, так и неограниченной поверхности.

Решение этой задачи позволит разрабатывать эффективные методы управления формой профилированных кристаллов и получать атомно-гладкие поверхности на кристаллах без обработки, подбирать оптимальные кристаллографические ориентации поверхностей подложек для эпитаксии, а также приблизит нас к пониманию

такого фундаментального явления физики, как самоограничение кристаллов.

2. Методика расчета

Напомним, что монокристаллы корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) относятся к дитригонально-скаленоэдрическому классу тригональной сингонии $D63d-R\bar{3}c (L33L23PC)$. Основу корунда составляет двухслойная плотноупакованная гексагональная структура атомов кислорода, $2/3$ октаэдрических пустот которой заполнены катионами Al^{3+} таким образом, что в любом ряду октаэдрического слоя, перпендикулярного единственной оси третьего порядка, два заполненных октаэдра чередуются с одним пустым, формируя так называемый корундовый слой.

Искажение плотной упаковки вызвано, во-первых, некоторым несоответствием размеров Al^{3+} и октаэдрической позиции, а во-вторых, чередованием заполненных и незаполненных позиций в вертикальных цепочках алюминия. В результате, согласно рентгеновским данным, приведенным в [14], октаэдры образуют кислородные треугольники разного размера, а угол их поворота 64.3° превышает значение, характерное для идеальной упаковки (60°). Поэтому между атомами кислорода и алюминия существует два вида связей: длинные (1.97 \AA) и короткие (1.87 \AA).

В соответствии с [14] нами была построена компьютерная модель структуры сапфира, которая и будет использоваться для дальнейшей работы. Проекция на три основные плоскости решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 1. Эти проекции хорошо иллюстрируют описанные выше особенности решетки сапфира.

В первом приближении будем считать, что разрыв связи Al–O в вакууме приводит к возникновению на поверхностях двух ненасыщенных связей: на атоме Al с энергией, пропорциональной квадрату радиуса атома Al, и на атоме O с энергией, пропорциональной квадрату

радиуса атома O,

$$\frac{E_{Al}}{E_O} = \left(\frac{r_O}{r_{Al}}\right)^2. \quad (1)$$

При этом выполняется закон сохранения энергии, и энергия единичной связи (E) равняется сумме энергий ненасыщенных связей на атомах Al и O

$$E = E_{Al} + E_O. \quad (2)$$

В качестве средней энергии связи берется табличное значение энергии атомизации в вакууме, которое равняется 731 kcal/mol [14].

При проведении аналогичных расчетов для других кристаллов при отсутствии значения энергии атомизации для оценки относительных значений поверхностной энергии можно принять среднюю энергию связи равной единице.

Решая систему уравнений (1) и (2), получим энергию разорванной связи на атомах Al и O

$$E_O = \frac{Er_{Al}^2}{r_O^2 + r_{Al}^2}, \quad (3)$$

$$E_{Al} = \frac{Er_O^2}{r_O^2 + r_{Al}^2}. \quad (4)$$

В том случае, если необходимо оценить значение поверхностной энергии граней, на которых обрываются связи, сильно различающиеся по длине, значение энергии связи следует считать обратно пропорциональным квадратам радиусов атомов. Будем использовать такой подход для сапфира, у которого разница в длине связей составляет более 5%.

Для вычисления поверхностной энергии необходимо построить модель участка кристаллической решетки не менее одной элементарной ячейки, провести плоскость сечения и определить количество связей, идущих от атома в сторону отрыва.

Таким образом, формула для расчета поверхностной энергии кристаллов сапфира будет выглядеть следующим образом:

$$E_{surf} = \frac{2E}{S \left(1 + \left(\frac{L_l}{L_s}\right)^2\right) (r_O^2 + r_{Al}^2)} \times \left[r_{Al}^2 \left(n_{O_l} + \left(\frac{L_l}{L_s}\right)^2 n_{O_s} \right) + r_O^2 \left(n_{Al_l} + \left(\frac{L_l}{L_s}\right)^2 n_{Al_s} \right) \right], \quad (5)$$

где E — энергия единичной связи, S — площадь сечения, L_l — длина длинной связи, L_s — длина короткой связи, r_O — радиус атома кислорода, r_{Al} — радиус атома алюминия, n_{O_l} — количество атомов кислорода с длинной связью, n_{Al_l} — количество атомов алюминия с длинной связью, n_{O_s} — количество атомов кислорода с короткой связью, n_{Al_s} — количество атомов алюминия с короткой связью.

3. Результаты расчета поверхностных энергий для наиболее часто встречающихся рациональных направлений кристаллов сапфира

Для анализа структуры сапфира была написана программа, реализующая описанный выше алгоритм для модели элементарной ячейки сапфира путем перемещения секущей плоскости под заданным углом по элементарной ячейке сапфира. В результате такого анализа были построены зависимости рассчитанных величин от положения секущей плоскости. В качестве примера на рис. 2 приведены такие зависимости для плоскости пинакоида.

Рис. 2 и аналогичные графики для других плоскостей иллюстрируют то обстоятельство, что при перемещении секущей плоскости по элементарной ячейке она проходит участки с различным числом атомов кислорода и алюминия, различным числом разрываемых связей и, как следствие, различными значениями энергий. При

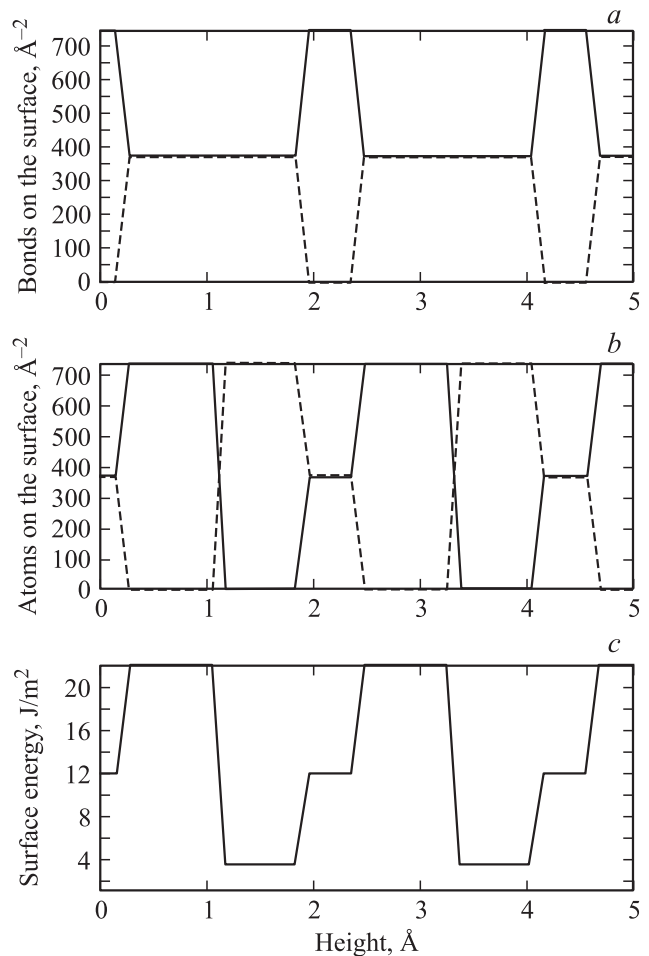


Рис. 2. Зависимость числа длинных (сплошная) и коротких (штриховая линия) разорванных связей (a), числа атомов Al (сплошная) и O (штриховая линия) на поверхности разрыва (b) и поверхностной энергии (c) от положения секущей плоскости по высоте ячейки.

Таблица 2. Возможные сингулярные грани в поясе $c-t$

Угол с плоскостью c , °	Символ	Обозначение	Простая форма	Поверхностная энергия, J/m^2
0	{0001}	c	Пинакоид	3.357
9	—	—	Положительные ромбоэдры	10.560
12.6	—	—		10.253
16	{10 $\bar{1}$ 11}	4		10.295
21.6	—	—		9.456
29.4	—	—		9.389
32.2	{10 $\bar{1}$ 5}	q		7.315
34.6	—	—		9.033
35.6	—	—		8.801
38.2	{10 $\bar{1}$ 4}	R		8.581
42	{20 $\bar{2}$ 7}	3		7.458
43.4	—	—		8.946
44.6	—	—		8.882
49.8	—	—		8.957
50.8	—	—		9.087
51.6	{20 $\bar{2}$ 5}	2		9.153
52.4	—	—		8.915
57	—	—		8.908
57.6	{10 $\bar{1}$ 2}	r		3.456
59.6	—	—		9.514
68.4	{20 $\bar{2}$ 3}	1		9.336
72.4	{10 $\bar{1}$ 1}	S	8.451	
75.8	{50 $\bar{5}$ 4}	a	9.596	
81	{20 $\bar{2}$ 1}	t		9.725
87.2	—	—		9.816
90	{10 $\bar{1}$ 0}	m	Призма	7.126
84.4	{ $\bar{7}$ 074}	d	Отрицательные ромбоэдры	10.134
82.8	{5052}	p		8.941
77	—	—		10.282
72.4	{ $\bar{1}$ 011}	S		6.067
57.6	{ $\bar{1}$ 012}	r		6.204
51.6	—	—		8.350
49.8	—	—		9.445
48.4	—	—		9.338
38.2	{ $\bar{1}$ 014}	R		4.008
33	—	—		9.337
24.2	—	6		9.489
17.6	{ $\bar{1}$ 0110}	5		9.027
11.2	—	—		10.616
2.2	—	—		11.069

этом участки с минимальными значениями энергии соответствуют положениям плоскости с максимальным количеством атомов кислорода и минимальным числом разрываемых связей. Отметим, что зависимости построены для плоскостей положительных и отрицательных ромбоэдров и минимальные значения энергий для них оказались различными.

Для анализа были взяты направления, аналогичные [5], с поправкой на неэквивалентность положительных и отрицательных ромбоэдров: $c\{0001\}$, $a\{11\bar{2}0\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $+q\{1015\}$, $-q\{\bar{1}015\}$, $+R\{10\bar{1}4\}$, $-R\{\bar{1}014\}$,

$+r\{10\bar{1}2\}$, $-r\{\bar{1}012\}$, $+S\{10\bar{1}1\}$, $-S\{\bar{1}011\}$, $+t\{20\bar{2}1\}$, $-t\{\bar{2}021\}$, $P\{11\bar{2}6\}$, $n\{1123\}$, $w\{11\bar{2}2\}$, $u\{11\bar{2}1\}$.

Минимальные значения поверхностной энергии, нормированные на площадь для этих направлений, приведены далее в табл. 2–4.

4. Результаты расчета поверхностных энергий по поясам

Предлагаемый метод позволяет производить расчет поверхностной энергии не только для низкоиндексных

Таблица 3. Возможные сингулярные грани в поясе $c-a$

Угол с плоскостью c , °	Символ	Обозначение	Простая форма	Поверхностная энергия, J/m^2
0	{0001}	c	Пинакоид	3.357
12.8	—	—	Пирамиды	11.043
14.6	—	—		10.941
20	—	—		8.497
24.4	—	—		10.120
31.2	—	—		8.024
34.4	—	—		9.406
42.4	{11 $\bar{2}$ 6}	π		8.693
53.8	{11 $\bar{2}$ 4}	M		8.717
58.6	—	—		8.838
61.2	{11 $\bar{2}$ 3}	n		5.615
65.4	{22 $\bar{4}$ 5}	B		9.211
67.6	—	—		9.128
69.8	{11 $\bar{2}$ 2}	w		9.446
74.6	{22 $\bar{4}$ 3}	v		9.572
79.6	{11 $\bar{2}$ 1}	u		10.356
90	{11 $\bar{2}$ 0}	a	Призма	3.858

Таблица 4. Возможные сингулярные грани в поясе $a-t$

Угол с плоскостью c , °	Символ	Обозначение	Простая форма	Поверхностная энергия, J/m^2
0	{11 $\bar{2}$ 0}	a	Призма	3.858
6.6	—	—		10.060
19.2	{14 $\bar{5}$ 0}	d		8.860
21.8	—	—		10.212
23.4	{71 $\bar{8}$ 0}	f		9.385
30	{10 $\bar{1}$ 0}	t		7.126

целочисленных направлений, но и при произвольном положении секущей плоскости. Однако для получения достоверных результатов в этом случае нужно использовать модель области кристалла, значительно большей элементарной ячейки. Нами был выполнен расчет по кристаллографическим поясам, т. е. получены „энергетические сечения“ кристалла. Рассмотрено три основных кристаллографических пояса сапфира: пояс ромбоэдров (от пинакоида до призмы $t\{10\bar{1}0\}$), пояс пирамид (от пинакоида до призмы $a\{11\bar{2}0\}$), пояс призм.

Для этих поясов нами был проведен расчет поверхностных энергий с шагом в 0.2° . Для получения такого разрешения была построена компьютерная модель решетки сапфира размером $30 \times 30 \times 30$ элементарных ячеек; для достижения большего разрешения необходима модель решетки большего размера. Круговые диаграммы поверхностной энергии для трех рассмотренных поясов приведены на рис. 3.

В использованном подходе никак не учитываются тепловые колебания кристаллической решетки. Поэтому построенные диаграммы — это сечения указательной

поверхности свободной поверхностной энергии монокристаллов сапфира по поясам, формально соответствующие температуре 0 К. В [15] показано, что при 0 К эта поверхность имеет острые сингулярные минимумы для всех рациональных кристаллографических направлений. В соответствии с этим расчетные кривые (рис. 3) получились сильно изрезанными и содержат большое количество мелких минимумов. Однако при любом отклонении от абсолютного нуля пропадают все минимумы, энергия которых меньше средней энергии тепловых колебаний. Для получения графика, соответствующего температуре кристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2323 К), был использован следующий алгоритм.

Для получившихся фигур была построена огибающая, проходящая по максимальным точкам графика. Методика построения огибающей состояла в следующем: брались последовательно окна в десять точек, из которых выбирались максимальные значения, а затем методом сплайновой интерполяции строилась плавная кривая. Эта огибающая соответствует энергии неограниченной поверхности. Для получения фигуры поверхностной

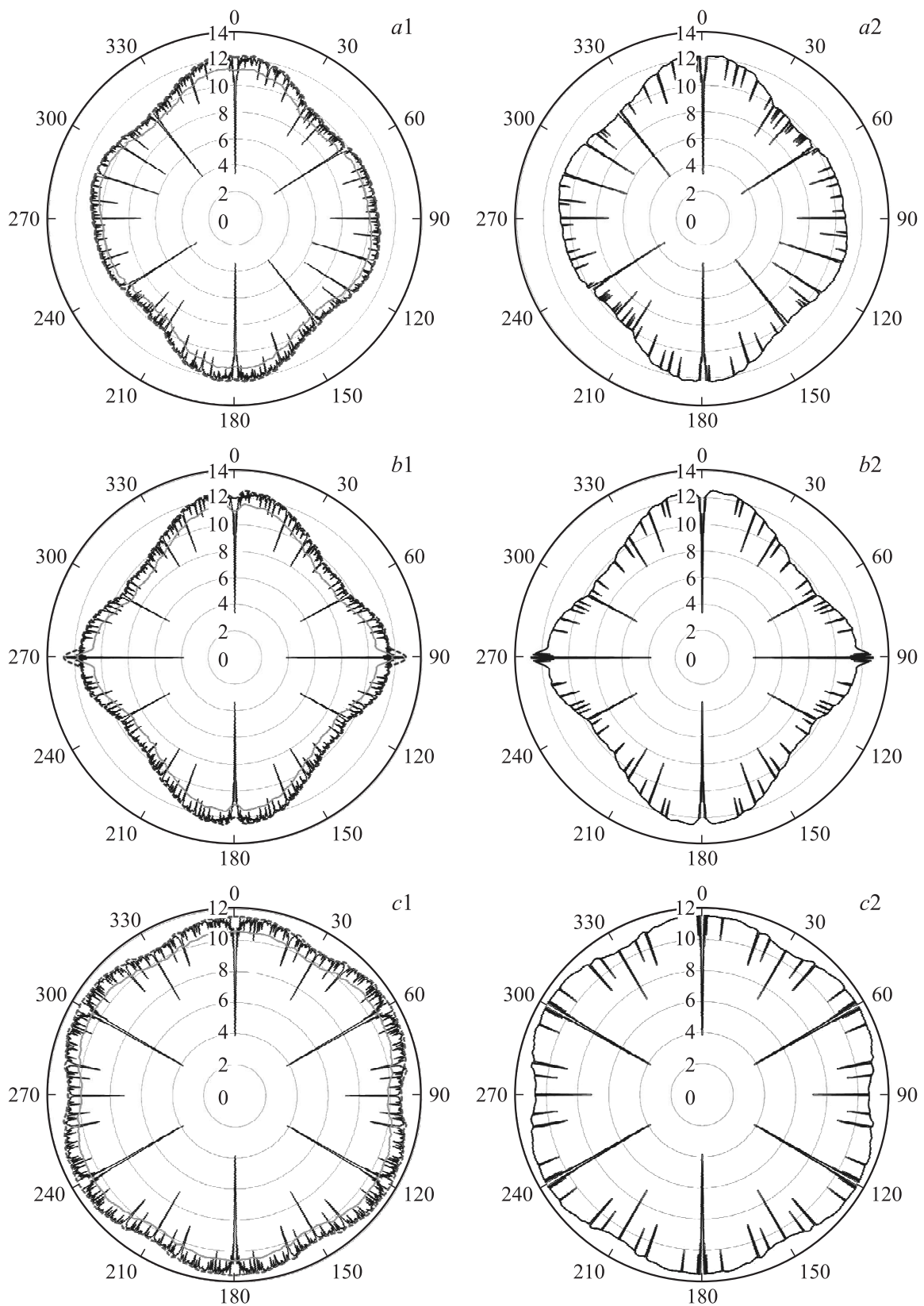


Рис. 3. Сечения указательной поверхности свободной поверхностной энергии монокристаллов сапфира по поясам: $a1$ — пояс ромбоэдров при 0 К (от пинакоида до призмы $m\{10\bar{1}0\}$); $a2$ — пояс ромбоэдров при 2323 К (от пинакоида до призмы $m\{10\bar{1}0\}$); $b1$ — пояс пирамид при 0 К (от пинакоида до призмы $a\{11\bar{2}0\}$); $b2$ — пояс пирамид при 2323 К (от пинакоида до призмы $a\{11\bar{2}0\}$); $c1$ — пояс призм при 0 К; $c2$ — пояс призм при 2323 К.

энергии по поясам для температуры кристаллизации в каждой точке каждого графика было рассчитано значение произведения kT на число разрываемых связей. Для получившейся кривой была рассчитана и построена огибающая тем же способом. Огибающая kT была отложена от огибающей исходного графика. Будем называть полученную кривую графиком пороговых значений. Все пики, оказавшиеся внутри коридора между огибающей и этим графиком, считаются размывающимися колебаниями атомов при данной температуре. В табл. 2–4 приведены все пики, не размываемые тепловыми колебаниями. Значение поверхностной энергии на таких участках принимается равным значению поверхностной энергии огибающей исходного графика и считается соответствующим „неограниченной“ поверхности кристалла (рис. 3).

5. Обсуждение результатов

Рис. 3 демонстрирует, что фигуры поверхностных энергий хорошо соответствуют симметрии кристаллов сапфира: на них проявляются все плоскости и оси симметрии, присущие его точечной группе симметрии.

Расчет показал, что значения поверхностных энергий зависят от соотношения числа атомов кислорода и алюминия на плоскости: чем больше атомов кислорода, тем ниже поверхностная энергия, а плоскости, упакованные только атомами кислорода, имеют минимальную энергию (рис. 2).

Все описанные в [3] грани, наблюдаемые в реальных кристаллах, проявляются на сечениях указательных поверхностей свободной поверхностной энергии в виде острых минимумов, значение которых меньше уровня графика пороговых значений для температуры плавления кристаллов сапфира.

Разработанный метод позволяет рассчитывать как гранные, так и „неограниченные“ участки. Необходимо отметить, что, по нашему мнению, некорректно сравнивать значения поверхностных энергий направлений, лежащих в разных поясах. Сравнению должны подвергаться только направления (и грани в реальных кристаллах), лежащие в одном поясе (или наблюдающиеся одновременно на одном кристалле).

6. Заключение

На примере сапфира разработан метод анализа кристаллической решетки, который позволяет вычислять поверхностные энергии как рациональных направлений, так и неограниченной поверхности. Он может быть также использован как экспрессный метод для анализа других кристаллических материалов. Полученная последовательность граней в порядке возрастания энергии $(c\{0001\} - + r\{10\bar{1}2\} - a\{11\bar{2}0\} - - R\{\bar{1}014\} - - S\{\bar{1}011\} - - r\{\bar{1}012\} - m\{10\bar{1}0\} - + q\{10\bar{1}5\}$ и т. д.) хорошо согласуется с данными, опубликованными в [3].

Список литературы

- [1] A.B. Chase. *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 5, 233 (1966).
- [2] В.А. Тимофеева, Н.И. Лукьянова. *Кристаллография* **12**, 1, 98 (1967).
- [3] Ю.Г. Носов, С.И. Бахолдин, В.М. Крымов. *ЖТФ* **79**, 2, 76 (2009).
- [4] М.Д. Любалин. Рост кристаллов в расплаве. Кристаллографический анализ и эксперимент. Наука, СПб. (2008). 390 с.
- [5] С.И. Бахолдин, В.Н. Маслов. *Кристаллография* **59**, 4, 649 (2014).
- [6] P.W. Tasker. In: *Advances in ceramics*. V. 10. Structure and properties of MgO and Al₂O₃ ceramics / Ed. W.D. Kingery. American Ceramic Society, Columbus, OH (1984). P. 176–189.
- [7] W.C. Mackrodt, R.J. Davey, S.N. Black, R. Docherty. *J. Cryst. Growth* **80**, 2, 441 (1987).
- [8] M. Causa, R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti. *Surf. Sci.* **215**, 1–2, 259 (1989).
- [9] D.E. Ellis, J. Guo, D.J. Lam. *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 2, 398 (1994).
- [10] I. Manassidis, M.J. Gillan. *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 2, 335 (1994).
- [11] D.H. Gay, A.L. Rohl. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 5, 925 (1995).
- [12] S. Blonski, S.H. Garofalini. *Surf. Sci.* **295**, 1–2, 263 (1993).
- [13] H. Suzuki, H. Matsubara, J. Kishino, T. Kondoh. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **106**, 12, 1215 (1998).
- [14] Е.Р. Добровинская, Л.А. Литвинов, В.В. Пищик. Энциклопедия сапфира. Ин-т монокристаллов, Харьков (2004). 508 с.
- [15] C. Herring. *Phys. Rev.* **82**, 1, 87 (1951).