

ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА РАЗВИТИЕ ГРАНЕЙ ПРИ РОСТЕ МОНОКРИСТАЛЛА

Гуськов С.С., Чупрунов Е.В.

Нижегородский государственный университет
gss10@narod.ru

Внешняя форма монокристаллов очень чувствительна к условиям кристаллизации, что позволяет по виду кристаллического многогранника судить о процессе роста, а если речь идет о синтетических кристаллах, то и корректировать параметры выращивания. Форма зависит от концентрационных потоков в маточной среде, от колебаний температуры, от степени отклонения системы от равновесия, величины и ориентации зародышей, от наличия и концентрации примесей. Варианты внешних условий могут быть крайне разнообразными при однозначно определенной атомной структуре вещества. Поэтому приступить к систематическому изучению влияния внешней среды можно, лишь выявив по возможности все факторы, относящиеся к влиянию на огранку внутреннего строения кристалла.

Первая попытка связать величину граней и частоту их появления на кристаллах данного вещества с его внутренним строением была сделана О. Бравэ [1]. Он сформулировал эмпирический закон, согласно которому кристаллический образец ограничивается плоскостями с максимальной ретикулярной плотностью (числом узлов решетки на единицу площади). Закон Бравэ послужил основой метода кристаллохимического анализа, разработанного Е.С. Федоровым в 1910 г. для определения вещества по внешней форме его кристаллов. Попутно решался вопрос об определении типа кристаллической решетки, в связи с этим метод Федорова считается первым методом определения типа решетки у конкретных кристаллических веществ.

Правило Бравэ было уточнено (Донней, Харкер), но при анализе огранки сложных реальных структур имеется ряд существенных затруднений. В середине XX в. стал развиваться другой подход к вопросу о зависимости формы кристаллов от их строения. Предполагается, что наиболее вероятными являются грани, в плоскостях которых лежат две и более неколлинеарные цепи сильных связей (периодические цепи связей – ПЦС). Для простых веществ имеет место хорошее согласие с экспериментом, но для сложных структур возникает проблема определения направлений ПЦС.

Как и во многих других направлениях исследования роста кристаллов, общепринятой удовлетворительной теории связи формы кристалла с его атомной структурой к настоящему времени так и не создано. В данной работе предлагается методика расчета вероятной огранки кристалла, в которой вместо ретикулярной плотности используется более детальная характеристика грани кристалла, учитывающая атомную структуру. Для определенности отметим, что здесь термин “огранка” понимается как совокупность граней с индексами $\{hkl\}$, которыми ограничен кристалл. Следует отличать это понятие от понятий “габитус” и “кристаллическая форма”, характеризующих и соотношение между площадями граней.

Предлагаемая методика основана с одной стороны, на законе Бравэ, а с другой стороны – на принципе плотнейших упаковок. Грани кристаллических структур с большей плотностью упаковки атомов обладают меньшей удельной поверхностной энергией, следовательно, появление плотноупакованных граней в процессе роста наиболее вероятно. Для оценки плотности упаковки атомов грани используется коэффициент заполнения Q_{hkl} [2]. Для конкретного кристалла атомы, образующие его структуру, представляются в виде твердых шаров с соответствующими кристаллохимическими радиусами. Из конечного числа элементарных ячеек составляется фрагмент в форме шара, радиус которого много больше размеров элементарной ячейки. Сечение фрагмента плоскостью с индексами Миллера (hkl) представляет собой набор кругов разных радиусов. Радиусы кругов-сечений зависят как от размеров шаров-атомов, так и от положения секущей плоскости.

Пусть d – расстояние от секущей плоскости до центра фрагмента. Введем функцию атомной плотности сечения фрагмента $P_{hkl}(d)$ как отношение суммы площадей всех кругов к площади данного сечения фрагмента:

$$P_{hkl}(d) = \frac{1}{\pi R_0^2} \sum_i \pi R_i^2$$

Функция $P_{hkl}(d)$ – периодическая, причем период равен межплоскостному расстоянию d_{hkl} для данного семейства узловых плоскостей. Очевидно, что $0 \leq P_{hkl} < 1$.

Грани кристалла с индексами $\{hkl\}$ будем характеризовать атомным коэффициентом заполнения Q_{hkl} , который определим как максимум функции $P_{hkl}(d)$:

$$Q_{hkl} = \max P_{hkl}(d), 0 \leq d \leq d_{hkl}.$$

Для любой кристаллической структуры может быть рассчитан набор коэффициентов заполнения Q_{hkl} заданного множества граней. Расположив индексы граней в порядке убывания Q_{hkl} , получим список, который назовем ожидаемой (расчётной) огранкой рассматриваемого кристалла. Таким образом, для кристалла с известными координатами атомов в

элементарной ячейке может быть получен список индексов ожидаемых граней.

Достаточно надежную основу для проверки теоретических выводов может дать только статистическое использование обширного фактического материала. В ходе работы были собраны экспериментальные данные об огранке семидесяти кристаллических структур, отличающихся симметрией, типом связи и сложностью формульных единиц. Для каждой из этих структур двумя способами – по правилу Бравэ и с помощью методики коэффициентов заполнения – была рассчитана ожидаемая огранка. Для количественного сравнения расчетной и реально наблюдаемой огранки введена степень совпадения C , лежащая внутри интервала $[0, 1]$. В результате статистического анализа определены области применения и сделаны заключения об эффективности методики Бравэ и методики коэффициентов заполнения.

Оценка степени совпадения C расчетов с экспериментом по выборке рассмотренных структур составляет $0,66 \pm 0,08$ для методики Бравэ и $0,85 \pm 0,05$ для предлагаемой методики при доверительной вероятности 0,95. Наша методика дает несколько лучшие результаты для структур с ненаправленными химическими связями, что естественно в используемом приближении твердых шаров. Результаты расчетов коэффициентов корреляции показывают, что с вероятностью 0,95 относительная ионность химической связи I и степень совпадения C являются независимыми. Следовательно, разработанная методика пригодна для анализа кристаллов с любым типом химической связи.

Не следует забывать, что обе методики являются чисто геометрическими и не учитывают значения энергий связи в атомных структурах (что весьма затруднительно), поэтому, конечно, не могут обеспечить стопроцентного совпадения результатов расчетов с экспериментальными данными. Кроме того, как уже отмечалось, на огранку влияет множество факторов, в том числе и неконтролируемых, поэтому все исследования, связанные с огранкой кристаллов, являются по своей сути статистическими.

1. *Шафрановский И.И.* История кристаллографии. XIX век. // Л.: Наука. 1980. 324 с.

2. *Гуськов С.С., Чупрунов Е.В.* О геометрическом аспекте влияния атомной структуры на огранку монокристалла // Записки РМО. Часть 136. Выпуск 7. 2007. С. 294 – 304.