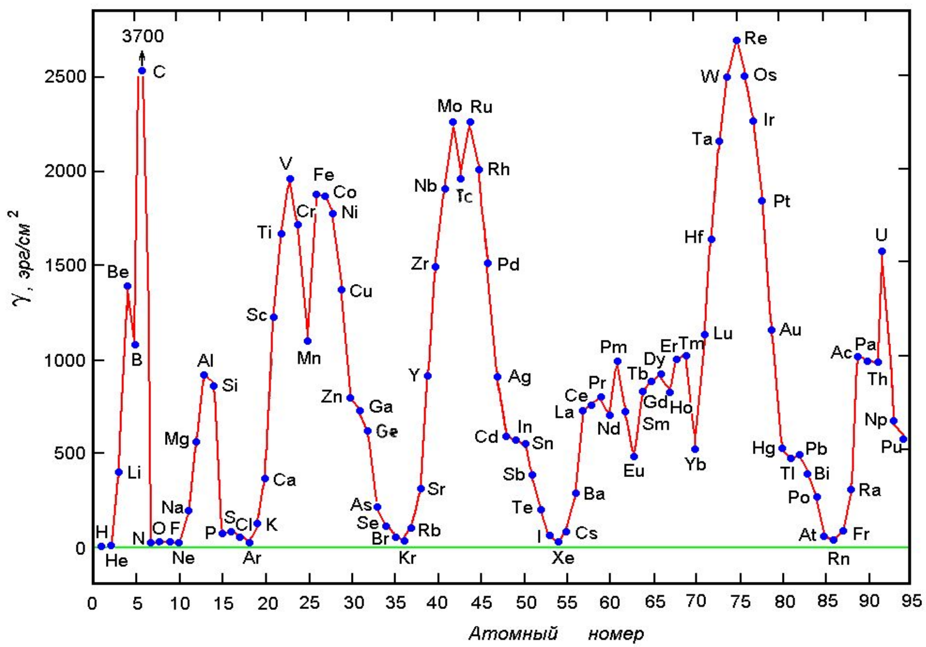
1.4. Анизотропия удельной поверхностной энергии

γ - энергия, приходящаяся на единицу образующейся поверхности, которая необходима для разрыва кристалла,

Имеется корреляция с энергией когезии



Поверхностное натяжение для элементов в жидком состоянии

Оценка величины γ

Необходимо учитывать связи атомов с ближайшими соседями.

Вопрос:
следует ли учитывать взаимодействие со следующими по удаленности соседями

Ответ зависит от структуры кристалла → *гцк*-кристаллы - можно пренебречь

→ *оцк*-кристаллы - следует учитывать

$$\boxed{\gamma = E_c\left(Z_{раз}/Z\right)N_s}$$

$Z_{раз}/Z$ - относительное число разорванных связей, приходящихся на поверхностный атом

E_c - энергия когезии

N_s - плотность атомов

Типичные значения: E_c=3 эВ $\quad Z_{РАЗ}/Z \cong 0{,}25 \quad N_s \cong 10^{15}$см$^{-2}$

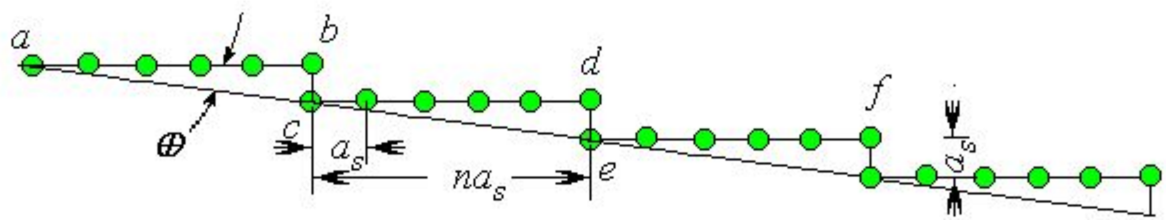
$$\gamma = 3\cdot 1{,}6\cdot 10^{-12}\cdot 0{,}25\cdot 10^{15} = 1200 \text{ эрг}$$

Число оборванных связей зависит от ориентации поверхности

Число оборванных связей зависит от ориентации поверхности

Наименьшее - в случае плотноупакованных граней, возрастает при отклонении

2D - квадратная решетка, ограниченная поверхностью (линией)



Пусть ориентация террас совпадает с гранью (10), тогда грань под углом θ есть (1n)

Положим, *n>>0* → Взаимодействие ступенек пренебрежимо мало

Наличие каждой ступени должно приводить к появлению дополнительной поверхностной энергии *β*.

На единице длины - $1/na_s$ ступенек

На единице длины - $1/na_s$ ступенек

$$\gamma(\theta) = \gamma(0) + \beta \frac{1}{na_s} \Rightarrow \cong \gamma(0) + \frac{\beta}{a_s}\theta; \quad \theta > 0$$

при больших n $\theta = arctg(1/n) \approx 1/n$

Аналогично, для плоскости наклоненной в другую сторону:

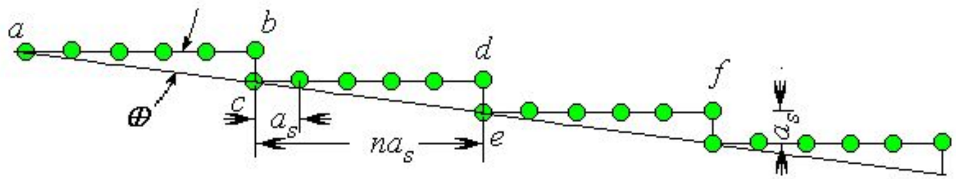
$$\gamma(\theta) = \gamma(0) - \frac{\beta}{a_s}\theta; \qquad \theta < 0$$

γ непрерывна, но скачок для производной по углу:

$$\boxed{\Delta\left(\frac{d\gamma}{d\theta}\right) = 2\frac{\beta}{a_s}}$$

Пренебрегать взаимодействием ступенек нельзя $\Rightarrow$ Чтобы грань (1n) была устойчива необходимо, чтобы ступеньки отталкивались друг от друга.

$E_{взаим}$ ступеней вызывается конечностью террасы. Отсутствует энергия взаимодействия атомов террасы *ab* с атомами, удаленными с участка *cd, ef...*



$E_{взаим}$ ступеней вызывается конечностью террасы. Отсутствует энергия взаимодействия атомов террасы *ab* с атомами, удаленными с участка *cd, ef...*

Равносильно отталкиванию

$E_{взаим}$ двух атомов, находящихся на расстоянии *r* $\sim 1/r^6$.

,

Суммирование по всем парам (равносильно двукратному интегрированию по *ab* и *cd, ef*,…)

Равносильно отталкиванию

$E_{взаим}$ ступеней вызывается конечностью террасы. Отсутствует энергия взаимодействия атомов террасы *ab* с атомами, удаленными с участка *cd, ef...*

Суммирование по всем парам (равносильно двукратному интегрированию

Со следующей по удаленности ступенью $E_{1-3} \sim 1/(2n)^3$ и т.д.

Количество ступеней на единицу площади $1/a_s n$

$$\Delta\gamma = \frac{1}{a_s n}\left(\frac{C}{n^3} + \frac{C}{(2n)^3} + \frac{C}{(3n)^3} + \dots\right) = 1.2\frac{C}{a_s n^4}$$

C – константа

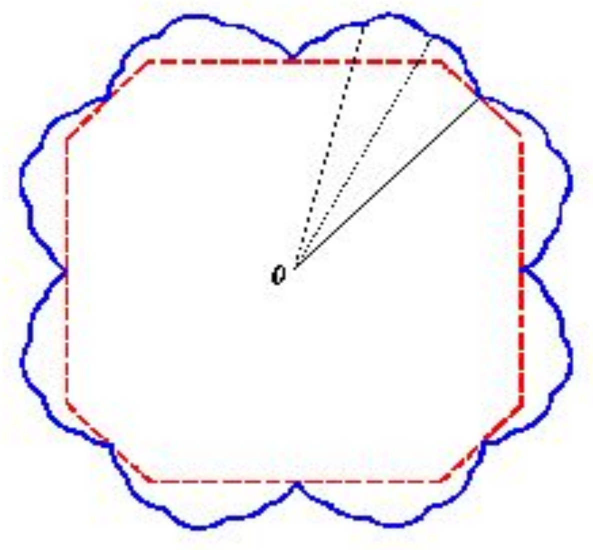
Равновесной форме кристалла отвечает минимальное значение

$$\Delta\gamma = \frac{1}{a_s n}\left(\frac{C}{n^3} + \frac{C}{(2n)^3} + \frac{C}{(3n)^3} + \ldots\right) = 1.2\frac{C}{a_s n^4}$$

характеризует площадь, занимаемую гранью с индексом *n*.

Построение Вульфа

Равновесная огранка кристалла должна содержать плоские участки,
причем у граней с большими индексами площади должны быть незначительны.



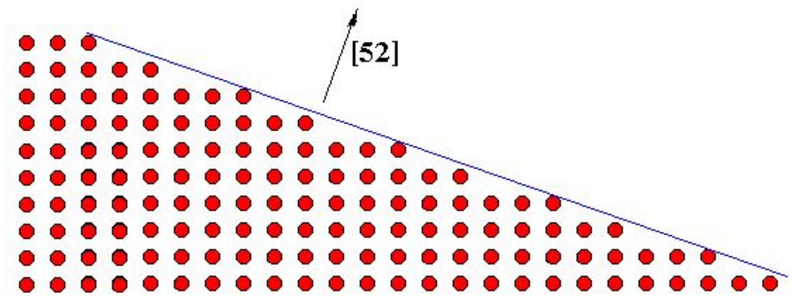
$\gamma(\theta)$ в полярных координатах

Равновесной форме кристалла отвечает минимальное значение $\oint \gamma dA$

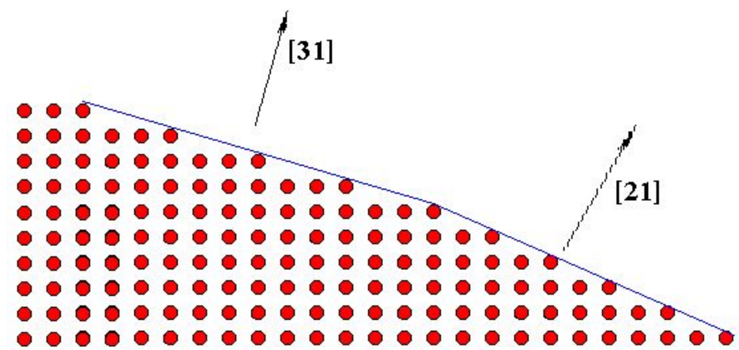
Устойчивы не только грани типа (1n), но и грани (2n) (где n - нечетное число).

Устойчивы не только грани типа (1n), но и грани (2n) (где n - нечетное число).

Возможны два варианта строения



Первый -
Чередование длины террас



Второй -
Фасетирование поверхности
Возникают участки, занятые гранями с различающейся ориентацией:

$$\left(1,\frac{n+1}{2}\right)\ и\ \left(1,\frac{n-1}{2}\right)$$

Предпочтителен первый вариант. Образование фасеток энергетически невыгодно.

Обычно имеют дело с кристаллами, полученными в неравновесных условиях

Обычно имеют дело с кристаллами,
полученными в неравновесных условиях

Переход от первоначальной формы к равновесной затруднен ⇒ Необходим перенос вещества вдоль поверхности

В случае крупных кристаллов равновесная форма встречается редко