

晶面结构非均匀性对金刚石晶形的影响*

张书达^{1,2} 朱瑶华²

(1. 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

(2. 天津广播电视大学, 天津220信箱 300191)

摘要 不仅考虑表面能, 同时也引入表面结构非均匀性自由焓 G_{st} , 通过热力学分析, 解释了随着晶体的逐渐长大而{110}面常在金刚石的外形中消失的机理, 并用逆推法计算了有关数值。

关键词 金刚石 形态 理论分析

中图法分类号 O 613. 710. 2

1 前言

晶体生长的最后形态, 通常用吉布斯-乌尔夫(Gibbs-Wulff)晶体生长定律来确定。即 $\sum_i \sigma^i A^i = \min$, 这里 σ^i 是晶面 i 的表面能, A^i 是晶面 i 的面积。于是, 整个晶体中表面能量小的晶面易于显露出来。通常的情况是: 晶面指数简单的面, 面网密度大, 面间距大, 表面能小, 其法向生长速度慢, 易于露出。

根据 W. D. Harkins^[1]理论, 共价键晶体在0K时的表面能, 等于破坏单位面积内全部键所需能量的一半。金刚石的结合能为347.39 kJ/mol时, 我们计算得到几个指数最简单晶面的表面能 σ^{100} 、 σ^{110} 、 σ_a^{111} 和 σ_b^{111} 分别为9.068、6.412、15.706和5.235J/m²(具体计算见下文)。尽管不同作者给出的金刚石表面能数值相差较大, 但它们相对大小的顺序是一致的, 即 $\sigma_a^{111} > \sigma^{100} > \sigma^{110} > \sigma_b^{111}$ (两个相邻的{111}面键的情况大不相同, 故有两个 σ^{111} 值, 这一点许多文献都未考虑)。

根据上述理论, 金刚石的{110}面应该比{100}面更易于显露在外, 但事实并非如此。高温高压下生长的人造金刚石单晶, 通常显露出来的均是{100}和{111}面。目前市售多为六~八面体聚形。Ю. А. Литвен^[2]在很宽的压力和温度范围内合成金刚石, 虽在不同条件下生成的单晶形状不同, 但{110}面始终未显露出来。S. Kuge^[3]等人生长的针状晶体是沿<110>方向加长的。Mutsu Kagu^[4]等人在低压下用气相沉积法在非金刚石衬底上生成的金刚石, 最大生长速度为3μm/h, 其显露在外的晶面仍然是{100}和{111}。T. Evans^[5]观察到天然金刚石中螺旋位错轴线沿<110>方向延伸。本工作从理论上解释了这些“反常”现象, 所述理论对于晶体生长具有普遍意义。

* 本文部分内容曾在“第九届全国晶体生长与材料学术会议”上发表过。
1994年2月1日收到原稿, 同年4月6日收到修改稿。

2 表面能的估算

目前, 固体表面能的测量尚无较好的办法。K. Kendall^[6]提出了一种通过测定亚微米级颗粒电导来测定固体表面能的新方法。但该方法不适用于绝缘体, 且表面能不能按不同的晶面进行测量, 所得结果是各晶面表面能的平均值。因此对于象金刚石这样的晶体, 通过理论估算其表面能仍有重要意义。

为从理论上计算金刚石的表面能, 首先要了解有关晶面的成键情况。金刚石几个指数最简单的晶面成键情况示于图 1。

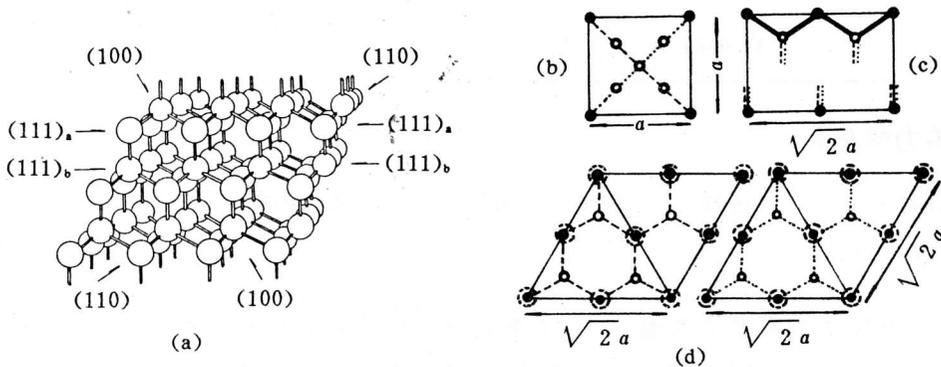


图 1 金刚石结构中几个晶面的成键情况

- (a) 立体示意图 (· 在纸面上的原子, ○ 不在纸面上的原子);
- (b) (100) 面 (--- 键折向纸外 $35^{\circ}15'52''$, ... 键折向纸内 $35^{\circ}15'52''$);
- (c) (110) 面 (= 键在纸面上, --- 键折向纸外 $54^{\circ}44'8''$, ... 键折向纸内 $54^{\circ}44'8''$);
- (d) (111) 面 (--- 键折向纸外 $19^{\circ}28'16''$, ... 键折向纸内 $19^{\circ}28'16''$, ○ 键垂直指向纸外, ⊙ 键垂直指向纸内)

Fig. 1 The bond states of some faces in diamond structure

(a) Three dimensional sketch (· the atom on the paper, ○ the atom out of the paper); (b) (100) face (--- the bond in the direction at an angle of $35^{\circ}15'52''$ with the paper and point outward, ... the bond in the direction at an angle of $35^{\circ}15'52''$ with the paper and point inward); (c) (110) face (= the bond on the paper, --- the bond in the direction at an angle of $54^{\circ}44'8''$ with the paper and point outward, ... the bond in the direction at an angle of $54^{\circ}44'8''$ with the paper and point inward); (d) (111) face (--- the bond in the direction at an angle of $19^{\circ}28'16''$ with the paper and point outward, ... the bond in the direction at an angle of $19^{\circ}28'16''$ with the paper and point inward, ○ the bond in the direction of vertical and point outward, ⊙ the bond in the direction of vertical and point inward)

已知金刚石的键能为 347.39 kJ/mol , 则金刚石中每个 C—C 键的键能为 $5.7687 \times 10^{-19} \text{ J/bond}$ 。计算的有关数值列于表 1 (计算时取点阵常数 $a = 0.3567 \text{ nm}$)。

这里需要注意的是 (111) 面。不仅它的同一晶面上的相邻的两个三角形成键情况不同, 而且它的相邻的两个 (111) 面的成键情况也很不相同。这就会出现两个 D^{111} 和两个 σ^{111} 值。这里所计算的 D 值, 是根据点阵真实排列的情况确定的, 它与 X 射线分析中以立方晶

胞为准所说的 d 值不同。例如： D^{100} 为 $a/4$ ，而 d^{100} 为 a 。

表 1 金刚石晶胞中几个指数最简单的晶面的某些参数

Table 1 Some data of the simplest indices faces in a diamond cell

Miller indices	Face area $/(\times 10^{-2}\text{nm}^2)$	Distance between two faces $D/(10^{-1}\text{nm})$	The number to be cut bond for cleavaging the face	Surface energy $\sigma/(\text{J}/\text{m}^2)$
100	12.7235	0.8918	4	9.068
110	17.9937	1.2613	4	6.412
111	11.0189	0.5147 1.5445	$(9+3)/2$ $(2+2)/2$	15.706 5.235

3 热力学分析

在研究等温等压过程时，常用吉布斯函数或称吉布斯自由能 G

$$G = H - TS \quad (1)$$

式中： H 为焓， T 为温度， S 为熵。在由石墨到金刚石的相变过程中，通常把它近似看作是等温等压过程，故可通过 G 的变化来研究该相变过程。有的文献把 G 称之为自由能或自由焓，为避免与亥姆霍兹自由能相混，本文简称自由焓。

根据热力学原理，在等温等压过程中，一系统如发生自发的变化，则自由焓的变化 $\Delta G < 0$ 。若达到平衡，则该系统的自由焓 G 取最小值。在晶体生长过程中

$$G = G_v V + \sum_i G_{su}^i A^i = G_v V + \sum_i \sigma^i A^i \quad (2)$$

式中： G_v 为晶体的单位体积自由焓， G_{su}^i 为晶面 i 单位表面积的表面自由焓， V 为晶体积， σ^i 为晶面 i 的单位面积表面能，即晶面 i 的表面张力， A^i 为晶面 i 的面积。

若据公式(2)计算使 G 取最小值，则金刚石的 $\{110\}$ 面很容易显露在外。正如前言所述，这与一系列的现象相矛盾。为此我们引入一个表面结构非均匀性自由焓 G_{st} ，于是公式(2)改为

$$\begin{aligned} G &= G_v V + \sum_i G_{su}^i A^i + \sum_i G_{st}^i A^i \\ &= G_v V + \sum_i (G_{su}^i + G_{st}^i) A^i \end{aligned} \quad (3)$$

对于某一体积的金刚石晶粒而言， G_v 是个定值，故 G 取最小值不等于 $\sum_i G_{su}^i A^i$ 取最小值，而是 $\sum_i (G_{su}^i + G_{st}^i) A^i$ 取最小值。对于非均匀性较大的晶面，其 G_{st}^i 值较大，即使其 G_{su}^i 较小，也可能使其在外形上消失。

图 2 示出了几个晶面的点阵。为比较结构非均匀度，将一个晶面内相邻的格点用虚线连接起来，组成若干三角形。

令

$$\xi = A_{\max}/A_{\min} \quad (4)$$

式中： ξ 为晶面的结构非均匀度， A_{\max} 和 A_{\min} 分别为图 2 中某一晶面内最大的三角形面积和最小的三角形面积。由图 2 显而易见

$$\xi^{111} = \xi^{100} = 1$$

即(111)与(100)面结构是均匀的，

$$\xi^{110} = 3$$

令

$$S_{st} = S_0 - C \ln \xi$$

式中： S_{st} 为晶体的结构熵(组态熵)， C 为常数。则

$$S_{st}^{100} = S_0$$

$$S_{st}^{110} = S_0 - C \ln 3$$

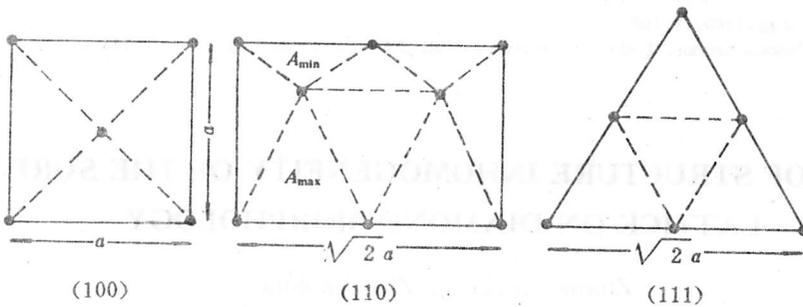


图 2 几个晶面点阵的结构非均匀度

Fig. 2 The structure inhomogeneity of a few lattice face

下面用逆推法估算 C 值。以 {110} 与 {100} 相比

$$(G_{su}^{110} + G_{st}^{110})A^{110} > (G_{su}^{100} + G_{st}^{100})A^{100} \tag{5}$$

由于焓与晶体点阵结构无关，故 $H_{su}^{100} = H_{st}^{110}$ 。由(5)、(1)和(2)式可得出

$$[\sigma^{110} + (-TS_{st}^{110})]A^{110} > [\sigma^{100} + (-TS_{st}^{100})]A^{100}$$

$$(6.412 - TS_{st}^{110})A^{110} > (9.068 - TS_{st}^{100})A^{100}$$

设 $T = 1600K$ ，生长初期的某一时刻 $A^{110} = A^{100}$ ，而后 {110} 逐渐消失，则上式为

$$S_{st}^{100} - S_{st}^{110} > 0.0166(\text{mJ/K} \cdot \text{m})$$

$$C \ln 3 > 0.0166(\text{mJ/K} \cdot \text{m})$$

$$C > 0.0151(\text{mJ/K} \cdot \text{m})$$

4 结论与讨论

对于某一给定的体系，它的总熵由两部分组成。一是由总能量在微观粒子间的不同分配方式所决定的，称之为温度熵。二是由体系的微观粒子(原子、分子等)的不同几何排列方式所决定的，称之为结构熵或组态熵。当然，在研究晶体结构时，结构熵(S_{st})显得格外重要。所以，它是绝对不应忽略的。

由于体系的熵由两部分组成，所以体系的表面自由焓也当然由两个部分组成。对于晶体的平衡形态是 $\sum_i (G_{su}^i + G_{st}^i)A^i$ 取最小值，而不是 $\sum_i G_{su}^i A^i$ 取最小值。

虽然金刚石的 {110} 面的表面能较小，但由于其结构非均匀性大，($G_{su}^{110} + G_{st}^{110}$) 值较大，故 {110} 面常在外形上消失。这也说明了金刚石中色体常沿 {110} 面偏析^[7] 的原因。当然，

采取一系列措施,例如利用反应腔中的水抑制 $\langle 110 \rangle$ 方向的生长速度,则有可能使 $\{110\}$ 面显露出来^[8]。

参 考 文 献

- 1 Harkins W D. J Chem Phys, 1942,10:268
- 2 Литвен Ю А, Бутузов В П. Доклады Академии Наук, СССР, 1968,181(5):1123
- 3 Kuge S, Miyamoto Y, Kume S, et al. Mineralogical Magazine, 1980,43(329):579
- 4 Kutsu Kazu, et al. J Crystal Growth, 1983,62:642
- 5 Evans T, Phaal C. Phil Mag, 1962,7:N77
- 6 Kendall K. J Phys D, 1990, 23:1329
- 7 张书达. 硅酸盐学报, 1985,13:105
- 8 Hisao Kanda, Nobuo Setaka, Toshikazu Ohsawa, et al. J Crystal Growth, 1982, 60:441

EFFECT OF STRUCTURE INHOMOGENEITY OF THE SURFACE LATTICE ON DIAMOND MORPHOLOGY

Zhang Shuda^{1,2}, Zhu Yaohua²

(1. International Center for Materials Physics, Academia Sinica, Shenyang, 110015)

(2. Tianjin Radio & TV University, P. O. Box 220, Tianjin, 300191)

ABSTRACT According to W. D. Harkins' theory we calculated the surface energy of some diamond planes as: $\sigma^{100} = 9.068 \text{ J/m}^2$, $\sigma^{110} = 6.412 \text{ J/m}^2$, $\sigma_a^{111} = 15.706 \text{ J/m}^2$ and $\sigma_b^{111} = 5.235 \text{ J/m}^2$. If the final form of diamond could be accounted for by Gibbs-Wulff's crystal growth law, the probability of the appearance of $\{110\}$ planes in the final form of diamond would be much larger than that of the $\{100\}$ planes. But this is in contrast to the actual fact. In this paper we introduce both the surface energy and the surface structure inhomogeneity free enthalpy G_s^i to interpret, from the thermodynamics analyses, why the $\{110\}$ planes often disappear as the diamond crystal grows. Some related data were calculated by converse inference method.

KEY WORDS diamond, morphology, theoretical analyses.