

一种晶体表面自由能的计算方法

余志明 尹登峰

(中南大学材料科学与工程学院,长沙 410083)

(2003 年 10 月 17 日收到,2005 年 1 月 17 日收到修改稿)

采用“断键模型”计算了立方晶体理想表面的悬键密度,进而计算了其表面自由能(SFE).结果表明:对于理想 $(1 \times 1)(hkl)$ 表面,SFE可以表示为键能、键长和表面方向的函数.该模型简单地解决了晶体SFE各向异性的理论问题.根据该模型和Wulff定则得出的晶体平衡形状与理论完全一致;同时,计算结果也表明面心立方和体心立方晶体的平衡形状与其三维第一布里渊区重合.

关键词:表面自由能,晶体,悬键,平衡形状

PACC:7320C,6840,6150J,8265D

1. 引言

表面自由能(SFE)是晶体表面的最基本性质之一.SFE的研究对诸多表面现象以及与表面有关的性质和过程(如生长的各向异性、晶体平衡形状、粉末烧结、催化效应、表面吸附、表面偏聚和纳米颗粒的表面效应等)的理解具有重要意义.长期以来,人们在晶体SFE研究上做了大量理论和实验工作.针对实际晶体表面的复杂性,广泛地研究了表面弛豫^[1]、扭折^[2]、吸附^[3]对SFE的影响.结果表明,一般情况下这些因素对晶体SFE,尤其是对不同表面SFE的相对大小影响很小.近年来,计算机技术的发展使SFE的理论计算变得相当活跃,人们运用第一性原理^[4,5]、局域密度泛函理论^[6]、分子动力学理论^[7]等方法都得了比较满意的结果.但是,这些方法都要经过复杂的计算机处理.

本文从晶体结构出发,通过断键模型给出了一种相对十分简单的晶体理想表面的SFE计算方法.该方法只需要晶体的两个普适参数键能(E_b)和键长(d_0)就能计算出晶体 $(1 \times 1)(hkl)$ 表面的SFE,计算结果与前人的试验数据符合很好.

2. 理论模型

晶体 (hkl) 表面的SFE(γ_{hkl})定义为等温等压条件下在真空中建立一个面积为 $2A_{hkl}$ 的表面所做的可逆功 W_{hkl} ^[8],即

$$\gamma_{hkl} = \frac{W_{hkl}}{2A_{hkl}}. \quad (1)$$

对于理想表面(不考虑表面结构缺陷、表面热振动、表面重构和表面弛豫),表面 $h(hkl)$ 可视为晶面 $h(hkl)$ 切割晶体的结果.微观上,切割晶体就是破坏原子之间的相互作用.对晶体而言,与第一近邻原子间的作用相比,次近邻原子的作用非常小,因而通常只考虑第一近邻原子的情况.此时切割晶体就是切断原子间结合键而形成表面悬键(DB),如图1所示.宏观上切割晶体需要的功(W_{hkl})等于微观上切断结合键需要的能量.可逆条件下,该能量等于表面被切断的键的键能总和.所以,SFE可以表示为表面DB面密度与键能乘积的一半,即

$$\gamma_{hkl} = \frac{n_{hkl} \cdot E_b}{2}, \quad (2)$$

式中, E_b 是键能, n_{hkl} 是 $h(hkl)$ 的单位面积上DB数量.由于晶体的键能是由其升华焓所决定的^[9],所以(1)(2)式给出的SFE的两种表述是完全相同的.

2.1. Bravais 点阵的矢量表述

晶体中原子间的几何关系用正空间矢量 u_i 来表示,称为 u_i 键.显而易见,在仅考虑最近邻原子间作用的情况下, u_i 键与Bravais点阵是一一对应的.例如:简单立方(sc)可用6个完全对称的100键表示、体心立方(bcc)可用8个完全对称的111键表示、金刚石结构(cubic tetrahedral,简记为cth)可用4个残缺对称的111键表示等.表1给出了常见立方晶体最邻近原子的 u_i 键与Bravais点阵

的对应关系, n_i 为性质相同的一组 u_i 键的数量. 图 2 为不同晶格中的 u_i 键分布示意图.

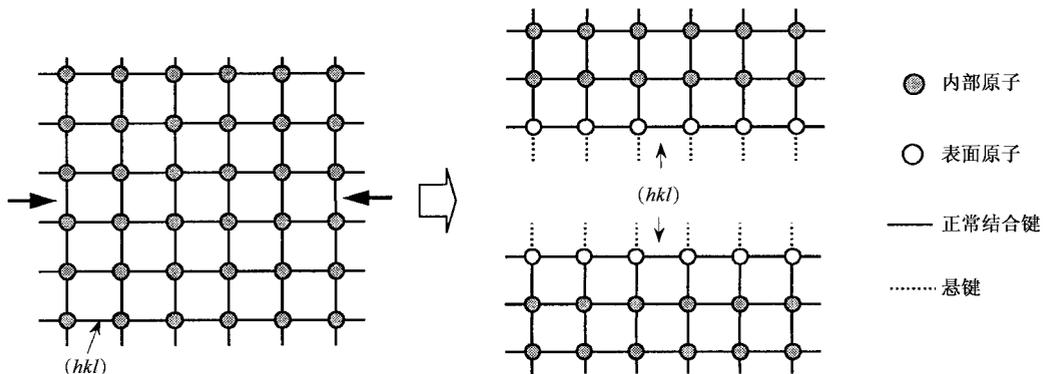


图 1 沿晶面 (hkl) 解理产生表面 (hkl) 示意图

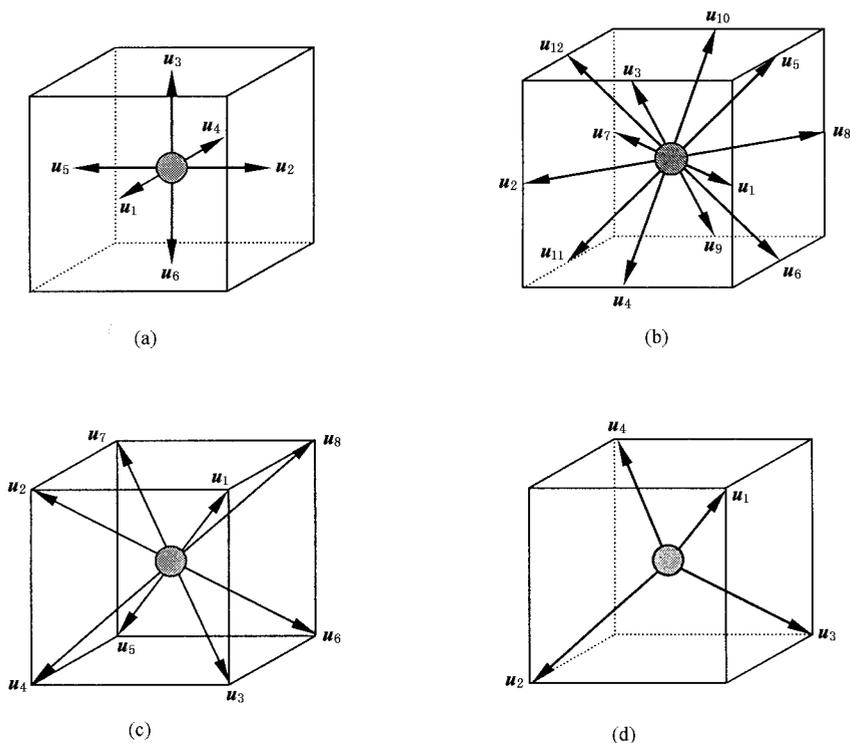


图 2 不同晶格中的 u_i 键分布 (a) sc $2u_i = 100$, $n_i = 6$ (b) fcc $2u_i = 110$, $n_i = 12$ (c) bcc $2u_i = 111$, $n_i = 8$; (d) cth $4u_i = 111$, $n_i = 4$

表 1 u_i 键与 Bravais 点阵的对应关系

晶体	u_i uvw 键	键数 n_i	键的对称性
sc	100	6	完全对称
fcc	110	12	完全对称
bcc	111	8	完全对称
cth	111	4	残缺对称

表 2 进一步给出了不同晶体前三位邻近原子所确定的 u_i 键的配置. 例如, 对于 bcc 晶体, 第一近邻

的原子所确定的 u_i 键为 111; 第二近邻的原子为 100; 第三近邻的原子为 110.

表 2 不同晶体的第一、第二和第三近邻 u_i 键的结构与数量

晶体	u_i 键		
	第一近邻	第二近邻	第三近邻
sc	100	110	111
fcc	110	100	211
bcc	111	100	110
cth	111	110	100

以上分析表明 u_i 键完全可以用来描述晶体结构的对称性, u_i 键就是 Bravais 点阵的矢量表示. u_i 键将晶体结构的对称性“浓缩”到一点, 使断键数的计算成为可能.

2.2. $h(hkl)$ 与 $u_i uvw$ 的交互作用

理想表面就是暴露在外的晶面, 用倒空间矢量 $h(hkl)$ 表示, 称为 h 表面. h 的方向定义为由晶体表面指向空间. 表面 h 可假想由晶面 h 切割晶体而获得. 微观上, h 切割晶体就是切割 u_i 键, 称为 h 和 u_i 的交互作用. h 和 u_i 的这种交互作用数学上可以用二者的乘积 $h \cdot u_i$ 来描述. $h \cdot u_i$ 只有三种可能: $h \cdot u_i > 0$, $h \cdot u_i < 0$ 和 $h \cdot u_i = 0$. 如果定义 h 的方向为从表面指向空间, 则当 $h \cdot u_i > 0$ 时, u_i 键被切断成为 DB; 当 $h \cdot u_i < 0$ 时, u_i 键未被切断; 当 $h \cdot u_i = 0$ 时, 可理解为 u_i 键未被切断或已被切断但密度为零, 如图 3 所示.

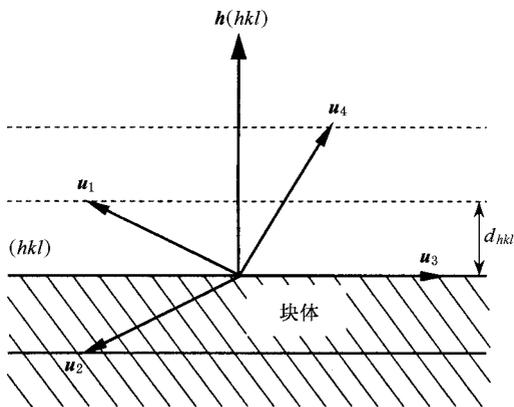


图 3 键 $u_i(uvw)$ 与面 $h(hkl)$ 之间的几何关系 $h \cdot u_1 > 0$ 和 $h \cdot u_4 > 0$, 表示 u_1, u_4 键已经断开; $h \cdot u_3 = 0$ 和 $h \cdot u_2 < 0$, 表示 u_2, u_3 键没有断开. 显然, $h \cdot u_1 = d_{hkl}$, $h \cdot u_4 = 2d_{hkl}$

为了定量地得出每个表面原子的 DB 的数量, 考察 $h \cdot u_i > 0$ 时单位矢量 $\frac{h}{|h|}$ 与 u_i 的乘积 $(\frac{h}{|h|} \cdot u_i)$. 由解析几何知识可知, $\frac{h}{|h|} \cdot u_i = m \cdot d_{hkl}$ (d_{hkl} 为 $h(hkl)$ 的晶面间距, m 为整数). 当 $m = -1, 0$ 时, 键未被切断(如图 3 中的 u_2, u_3); 当 $m = 1$ 时, 被切断的 u_i 键穿过一个晶面间距(如图 3 中的 u_1), 该 u_i 键对 DB 数的贡献为 1; 当 $m = 2$ 时, 被切断的 u_i 键穿过两个晶面间距(如图 3 中的 u_4), 该 u_i 键对 DB 数的贡献为 2. 所以, 在 h 表面的单个原

子被切断的键数(或 h 表面上单个原子的 DB 数)为

$$N_{hkl} = \frac{\sum (\frac{h}{|h|} \cdot u_i)}{d_{hkl}} \quad (h \cdot u_i > 0). \quad (3)$$

根据倒易点阵的性质, 有

$$|h| = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} = \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (4)$$

故(3)式可简化为

$$N_{hkl} = h \cdot \sum_i u_i \quad (h \cdot u_i > 0). \quad (5)$$

(5) 式的物理意义很明显: 在形成 h 表面时, 只要满足 $h \cdot u_i > 0$, u_i 键就会被切断; N_{hkl} 只能取正整数. (5) 式为表面 DB 数表达式.

2.3. DB 面密度

(5) 式给出的仅是 $h(hkl)$ 表面上单个原子对 DB 的贡献, 并不是(2)式所要求的 DB 面密度. 为求得 DB 面密度, 令 V 为单个原子对晶胞体积的贡献, d_{hkl} 为 $h(hkl)$ 晶面的面间距, 则理想状况下单个原子对 $h(hkl)$ 表面的贡献(或平均每个原子在 $h(hkl)$ 表面上所占有的面积)为

$$s_{hkl} = V/d_{hkl} = V|h|. \quad (6)$$

因而可得到 h 表面上单位面积上的断键数, 即表面 DB 密度,

$$n_{hkl} = \frac{N_{hkl}}{s_{hkl}} = \frac{h \cdot \sum_i u_i}{V|h|} \quad (h \cdot u_i > 0). \quad (7)$$

由于晶体的 u_i 键一般是中心反演对称, 有

$$\sum_i^{n_i} u_i = 0.$$

故总可以找到 n_j 和 n_k ($n_i = n_j + n_k$), 使得同时满足

$$h \cdot u_j > 0,$$

$$\sum_j^{n_j} u_j = - \sum_k^{n_k} u_k,$$

$$n_j = n_k.$$

所以(7)式可以改写为

$$n_{hkl} = \frac{h \cdot \sum_j u_j}{V|h|}. \quad (8)$$

(8) 式为表面 DB 密度表达式.

2.4. SFE

将(8)式代入(2)式, 则可得到晶体 SFE 的表达

式

$$\begin{aligned} \gamma_{hkl} &= n_{hkl} \frac{E_b}{2} = \frac{\mathbf{h} \cdot \sum_j^{n_j} \mathbf{u}_j}{V |\mathbf{h}|} \cdot \frac{E_b}{2} \\ &= \left(\mathbf{h} \cdot \sum_j^{n_j} \mathbf{u}_j \right) \cdot \frac{E_b}{2V |\mathbf{h}|}. \end{aligned} \quad (9)$$

容易发现 (9) 式中 $\mathbf{h} \cdot \sum_j \mathbf{u}_j$ 决定 SFE 方向性,而

$\frac{E_b}{2V |\mathbf{h}|}$ 确定其大小. 根据 (9) 式可以计算 SFE.

显然 (9) 式仅考虑了最近邻的原子. 一般地, 应该考虑其他近邻的原子, 那么方程 (9) 可改写为

$$\gamma_{hkl} = \frac{1}{V |\mathbf{h}|} \sum_r \sum_j \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_{jr} \frac{E_r}{2}, \quad (10)$$

式中 \mathbf{u}_{jr} 为第 r 邻近原子所确定的 \mathbf{u}_i 键 ($\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_i > 0$), E_r 为第 r 邻近原子的相互作用能. 当只考虑最近邻原子时, 有 $r=1$ 时, $E_r = E_b$, (10) 式即为 (9) 式.

3. 计算方法

首先讨论 $h(kkl)$ 与三种简单指数 \mathbf{u}_i 键 100 , 110 和 111 的交互作用; 然后根据表 2 所示的晶体 \mathbf{u}_i 键特征, 利用 (5) 式计算形成表面时单个原子对 DB 的贡献; 在此基础上根据 (8) 式求出其 DB 的面密度; 最后由 (10) 式得到晶体的 SFE.

3.1. $h(kkl)$ 切割 \mathbf{u}_i 100

$\mathbf{u}_i = 100$ 代表的是 sc 晶体的最近邻原子, $n_i = 6$, $\mathbf{u}_1 = [100]$, $\mathbf{u}_2 = [010]$, $\mathbf{u}_3 = [001]$, $\mathbf{u}_4 = [\bar{1}00]$, $\mathbf{u}_5 = [0\bar{1}0]$, $\mathbf{u}_6 = [00\bar{1}]$, 如图 2(a) 所示. 第一象限内任一表面 \mathbf{h} 都可以把这 6 个 \mathbf{u}_i 键分为两部分, \mathbf{u}_j ($\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3$) 和 \mathbf{u}_k ($\mathbf{u}_4, \mathbf{u}_5, \mathbf{u}_6$), 同时满足

$$\begin{aligned} \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j &> 0, \\ \sum_j^{n_j} \mathbf{u}_j &= - \sum_k^{n_k} \mathbf{u}_k, \\ n_j &= n_k. \end{aligned}$$

所以有

$$\sum_j \mathbf{u}_j = \mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2 + \mathbf{u}_3 = [111].$$

根据 (5) 式, 当表面 \mathbf{h} 形成时每个表面原子的 DB 数为

$$N_{hkl} = \mathbf{h} \cdot \sum_j \mathbf{u}_j = (hkl) \cdot [111] = h + k + l. \quad (11)$$

考虑其他象限的表面, 由晶体的对称性可知:

$$N_{hkl} = |h| + |k| + |l|.$$

3.2. $h(kkl)$ 切割 \mathbf{u}_i 110

$\mathbf{u}_i = 110$ 键对应于图 2(b) 中 fcc 晶体中最近邻原子的情况, $n_i = 12$; $\mathbf{u}_1 = [110]$, $\mathbf{u}_2 = [\bar{1}\bar{1}0]$, $\mathbf{u}_3 = [10\bar{1}]$, $\mathbf{u}_4 = [10\bar{1}]$, $\mathbf{u}_5 = [01\bar{1}]$, $\mathbf{u}_6 = [01\bar{1}]$, $\mathbf{u}_7 = [\bar{1}\bar{1}0]$, $\mathbf{u}_8 = [\bar{1}10]$, $\mathbf{u}_9 = [\bar{1}0\bar{1}]$, $\mathbf{u}_{10} = [\bar{1}0\bar{1}]$, $\mathbf{u}_{11} = [0\bar{1}\bar{1}]$, $\mathbf{u}_{12} = [0\bar{1}\bar{1}]$.

当 $h \geq k \geq l \geq 0$ 时, 第一象限中任一表面 $h(kkl)$ 可以把该组 \mathbf{u}_i 键分为两部分, \mathbf{u}_j ($\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3, \mathbf{u}_4, \mathbf{u}_5, \mathbf{u}_6$) 和 \mathbf{u}_k ($\mathbf{u}_7, \mathbf{u}_8, \mathbf{u}_9, \mathbf{u}_{10}, \mathbf{u}_{11}, \mathbf{u}_{12}$), 同时满足

$$\begin{aligned} \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j &> 0, \\ \sum_j^{n_j} \mathbf{u}_j &= - \sum_k^{n_k} \mathbf{u}_k, \\ n_j &= n_k. \end{aligned}$$

所以有

$$\begin{aligned} \sum_j \mathbf{u}_j &= \mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2 + \mathbf{u}_3 + \mathbf{u}_4 + \mathbf{u}_5 + \mathbf{u}_6 \\ &= [210]. \end{aligned}$$

由 (5) 式可以得出每个表面原子对 DB 的贡献为

$$N_{hkl} = 2h + k.$$

另一方面, 当 $k \geq h \geq l \geq 0$ 时, 有 \mathbf{u}_j ($\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_8, \mathbf{u}_3, \mathbf{u}_4, \mathbf{u}_5, \mathbf{u}_6$) 和 \mathbf{u}_k ($\mathbf{u}_7, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_9, \mathbf{u}_{10}, \mathbf{u}_{11}, \mathbf{u}_{12}$), 同时满足

$$\begin{aligned} \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j &> 0, \\ \sum_j^{n_j} \mathbf{u}_j &= - \sum_k^{n_k} \mathbf{u}_k, \\ n_j &= n_k, \end{aligned}$$

所以有

$$\begin{aligned} \sum_j \mathbf{u}_j &= \mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_8 + \mathbf{u}_3 + \mathbf{u}_4 + \mathbf{u}_5 + \mathbf{u}_6 \\ &= [120]. \end{aligned}$$

由 (5) 式可以得出每个表面原子对 DB 的贡献为

$$N_{hkl} = 2k + h.$$

同样, 当 $l \geq k \geq h \geq 0$ 时, 有 \mathbf{u}_j ($\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_8, \mathbf{u}_3, \mathbf{u}_{10}, \mathbf{u}_5, \mathbf{u}_{12}$) 和 \mathbf{u}_k ($\mathbf{u}_7, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_9, \mathbf{u}_{11}, \mathbf{u}_6$), 有

$$\begin{aligned} \sum_j \mathbf{u}_j &= \mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_8 + \mathbf{u}_3 + \mathbf{u}_{10} + \mathbf{u}_5 + \mathbf{u}_{12} \\ &= [012]. \end{aligned}$$

由 (5) 式可以得出每个表面原子对 DB 的贡献为

$$N_{hkl} = 2l + k.$$

容易证明 对于 $h(hkl)$ 切割 u_i 110 的交互作用而言, Miller 指数 (hkl) 中最小的指数不出现在断键数的表达式中, 只有 (hkl) 中较大的两个指数才会出现, 且满足

$$N_{hkl} = 2\lambda + \eta, \quad (12)$$

式中 λ 是 Miller 指数 (hkl) 中最大一个, η 是较大的一个. 考虑其他象限的表面, 由晶体对称性可以得出

$$N_{hkl} = 2|\lambda| + |\eta|.$$

3.3. $h(hkl)$ 切割 u_i 111

这组 u_i 键可分别对应于两种不同的晶体结构. $n_i = 8, u_i = 111 \ a/2, u_i$ 键为完全对称, 对应于 bcc 晶体 (图 2c) 和 $n_i = 4, u_i = 111 \ a/4, u_i$ 键为残缺对称, 对应于 cth 晶体 (图 2d)).

当 $n_i = 8$ 时, $u_1 = [111]2, u_2 = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]2, u_3 = [11\bar{1}]2, u_4 = [\bar{1}\bar{1}1]2, u_5 = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]2, u_6 = [1\bar{1}\bar{1}]2, u_7 = [\bar{1}\bar{1}1]2, u_8 = [111]2$. 图 4 所示的 A 区内的表面 $h(hkl)$ 把 u 键分为两部分, $u_j = (u_1, u_2, u_3, u_4)$ 和 $u_k = (u_5, u_6, u_7, u_8)$ 且

$$\sum_j \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j > 0,$$

$$\sum_j \mathbf{u}_j = [200].$$

然而, 位于 B 区内的表面可以把 u 键分为两部分 $u_j = (u_1, u_2, u_3, u_8)$ 和 $u_k = (u_5, u_6, u_7, u_4)$, 所以有

$$\sum_j \mathbf{u}_j = [111].$$

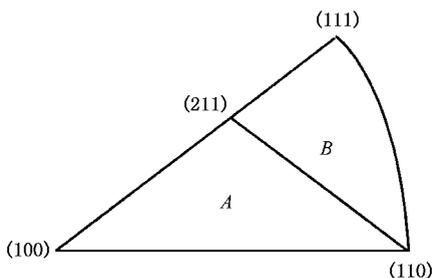


图 4 表面极图

每一个原子的断键数为

$$N_{hkl} = 2h \quad (A \text{ 区}), \quad (13a)$$

$$N_{hkl} = h + k + l \quad (B \text{ 区}). \quad (13b)$$

同样, 对其他象限的表面, 考虑到对称性 (13a) 式和 (13b) 式可以分别改写为

$$N_{hkl} = 2|\lambda|,$$

$$N_{hkl} = |h| + |k| + |l|,$$

式中 λ 的意义同上.

当 $n_i = 4$ 时, 该组 u_i 键为 $u_1 = [111]4, u_2 = [1\bar{1}\bar{1}]4, u_3 = [\bar{1}\bar{1}1]4, u_4 = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]4$. 图 2d) 描述了这种四键系列. 位于图 4 中 A 区内的任一个平面 $h(h \geq k \geq l \geq 0)$ 可以把这种键分作 $u_j (u_1, u_2)$ 和 $u_k (u_3, u_4)$ 两部分, 同时满足

$$\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j > 0,$$

$$\sum_j^{n_j} \mathbf{u}_j = - \sum_k^{n_k} \mathbf{u}_k,$$

$$n_i = n_j.$$

因此有

$$\sum_j \mathbf{u}_j = \mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2 = \left[\frac{1}{2} 0 0 \right].$$

所以, 形成 h 表面时, 由 (5) 式确定的每个表面原子的断键数为

$$N_{hkl} = \frac{|\lambda|}{2}, \quad (13c)$$

式中 λ 的意义同前. 这里已经考虑到了晶体的对称性.

由以上分析, 计算可总结如下:

(1) 当 $h(hkl)$ 切割 100 键时, 单个表面原子对 DB 的贡献为

$$N_{hkl} = |h| + |k| + |l|.$$

(2) 当 $h(hkl)$ 切割 110 键时, 单个表面原子对 DB 的贡献为

$$N_{hkl} = 2|\lambda| + |\eta|.$$

(3) $h(hkl)$ 切割 111 键可分为两种情况 (i) 当键的配位数为 8 且 (hkl) 位于图 4 中的 A 区时,

$$N_{hkl} = 2|\lambda|;$$

当键的配位数为 8 且 (hkl) 位于图 4 中的 B 区时,

$$N_{hkl} = |h| + |k| + |l|.$$

(ii) 当键的配位数为 4 时, 单个表面原子对 DB 的贡献为

$$N_{hkl} = \frac{|\lambda|}{2}.$$

由于单个原子对晶体体积的贡献为 $V = a^3/n$ (a 为点阵常数, n 为晶胞内的原子数), 故 (6) 式所给出的 DB 的面密度为

$$\begin{aligned} s_{hkl} &= V |\mathbf{h}| = \frac{a^3}{n} \cdot \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \\ &= \frac{a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{n}. \end{aligned} \quad (14)$$

将(14)式代入(10)式即可得到晶体的 SFE. 表 3 列出了几种立方系晶体的 SFE.

表 3 SFE 的计算结果(考虑前三位近邻的原子)

晶体	$V h $	SFE (γ_{hkl}) ¹⁾	
		A 区	B 区
sc	$a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$\frac{(h+k+l)E_b/2 + (2\lambda + \gamma)E_2 + 2\gamma E_3}{a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	$\frac{(h+k+l)(E_b/2 + E_3) + (2\lambda + \gamma)E_2}{a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
fcc ²⁾	$\frac{a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{4}$	$\frac{2(2\lambda + \gamma)E_b + (h+k+l)E_2 + 2\lambda E_3}{a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	$\frac{2(2\lambda + \gamma)E_b + (h+k+l)(E_2 + E_3)}{a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
bcc	$\frac{a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2}$	$\frac{2\lambda E_b + (h+k+l)E_2 + (2\lambda + \gamma)E_3}{a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	$\frac{(h+k+l)(E_b + E_2) + (2\lambda + \gamma)E_3}{a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
cth	$\frac{a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{8}$	$\frac{2\lambda E_b + 4(2\lambda + \gamma)E_2 + 4(h+k+l)E_3}{a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	

¹⁾为简洁起见,省略了绝对值符号.

²⁾对 fcc,考虑第一、第二和第五近邻的原子.

4. 讨 论

对于晶体而言,由于次近邻原子的作用非常小,故通常只考虑最近邻原子的情况.同时考虑晶体点阵常数 a 与键长 d_0 的关系.对于 sc 晶体,有

$$d_0 = a;$$

对于 fcc 晶体,有

$$d_0 = \sqrt{2}a/2;$$

对于 bcc 晶体,有

$$d_0 = \sqrt{3}a/2;$$

对于 cth 晶体,有

$$d_0 = \sqrt{3}a/4.$$

因而,表 3 所列的晶体 SFE 可以简单地表示为表 4 所示的形式.

显然,表 4 中的 SFE 可一般地表示为

$$\gamma_{hkl} = f(hkl) \cdot \frac{E_b}{d_0^2}. \quad (15)$$

由表 4 可知,晶体理想表面的 SFE 取决于晶体的两个普适参量 E_b, d_0 和表面的方向(hkl). E_b 和 d_0 是由晶体本质决定的,其值可从有关手册中查到; $f(hkl)$ 为一矢量,本质上是晶体结构对称性的反映,代表了 SFE 的方向性.至此,我们可以容易地由晶体的键能和键长来计算其不同(hkl)表面的 SFE.

表 4 不同晶体的 SFE(仅考虑最近邻原子)

晶体	γ_{hkl}	$f(hkl)$
sc	$\frac{h+k+l}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \frac{E_b}{2d_0^2}$	$\frac{h+k+l}{2\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$
fcc	$\frac{2h+k}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \frac{E_b}{d_0^2}$	$\frac{2h+k}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$
bcc	$\frac{2h}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \frac{3E_b}{4d_0^2}$	$\frac{3h}{2\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$
	$\frac{h+k+l}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \frac{3E_b}{4d_0^2}$	$\frac{3(h+k+l)}{4\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$
cth	$\frac{h}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \frac{3E_b}{8d_0^2}$	$\frac{3h}{8\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$

下面以 cth 晶体为例进行讨论.典型的 cth 晶体有金刚石、硅等.由表 4 可知其 SFE 为

$$\gamma_{hkl} = \frac{h}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \frac{3E_b}{8d_0^2}. \quad (16)$$

对于硅, $E_b = 1.77 \times 10^5$ J/mol, $d_0 = 0.334$ nm, 由(16)式可计算得到 $\gamma_{111} = 116.0$ μ J/cm², 与 Gliman^[10]采用解理方法测得的 124.0 μ J/cm² 相差很小.对于金刚石, $E_b = 3.40 \times 10^5$ J/mol, $d_0 = 0.154$ nm, 由(16)式可计算得到 $\gamma_{111} = 527.7$ μ J/cm², 与 Harkin^[11]的计算值几乎完全一致.此外,由(16)式容易发现,具有 cth 结构的晶体的 3 个低指数表面的 SFE 的相对大小为

$$\gamma_{100} > \gamma_{110} > \gamma_{111}.$$

(15) 式中 $f(hkl)$ 均为周期性收敛函数, 描述的是晶体 SFE 的方向性. 由 $f(hkl)$ 可画出晶体的三维

自由能极图(3D-SFEP). 图 5 给出的是由 $f(hkl)$ 所得到的几种立方晶体的 3D-SFEP.

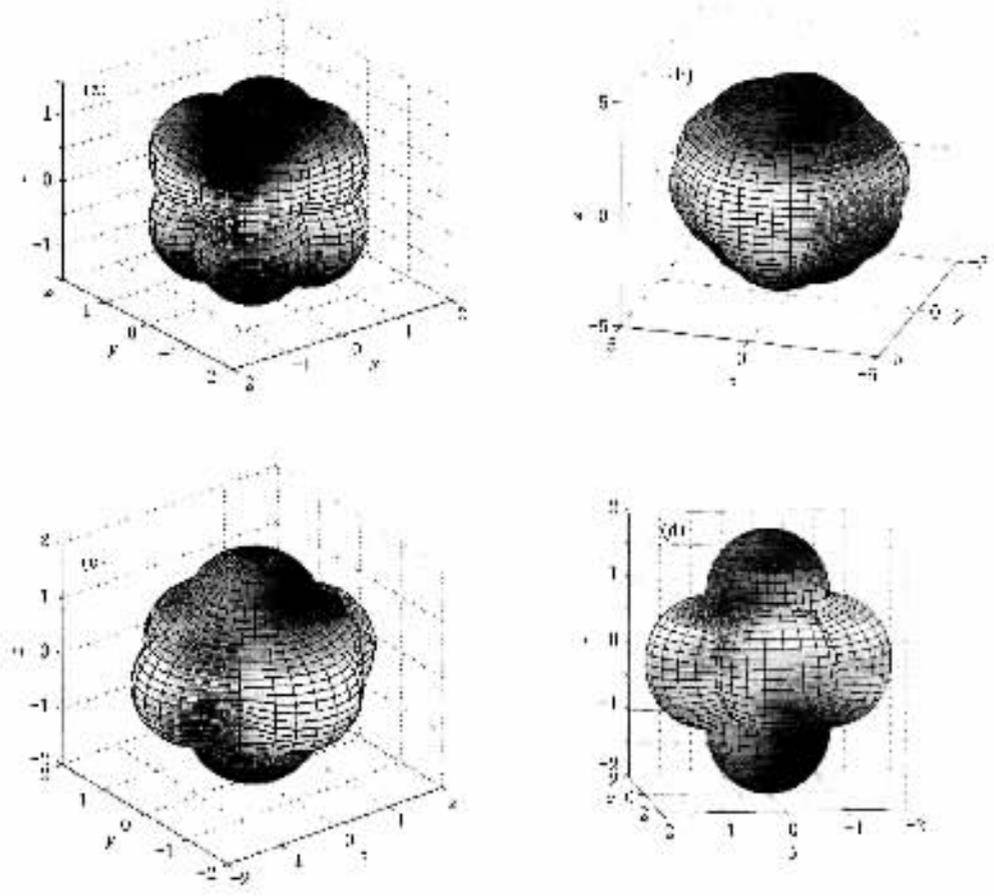


图 5 根据周期性函数 $f(hkl)$ 所得到的 3D-SFEP (a) sc 晶体 (b) fcc 晶体 (c) bcc 晶体 (d) th 晶体

由 Wulff 定则^[12]可知, 作晶体 3D-SFEP 的内接多面体, 可得到晶体的平衡形状(体积一定条件下, 满足 $\sum_i \gamma_i A_i = \min$ 的晶体形状, 其中 γ_i 为晶体第 i 个表面的 SFE, A_i 为该表面的面积). 图 6 是由此得到的立方晶体的平衡形状.

由图 6 可以发现, sc 晶体的平衡形状为 6 个 {100} 面所围成的立方体, th 晶体的平衡形状为 8

个 {111} 面所围成的正八面体, bcc 晶体的平衡形状为 12 个 {110} 面所围成的斜方十二面体, fcc 晶体的平衡形状为 {111} 和 {100} 面围成的截顶正八面体. Sundquist^[13]给出的 fcc 晶体(如 Au, Ag, Cu)的平衡形状与图 (b) 一致.

这里, 值得关注的是 bcc 和 fcc 晶体的平衡形状与它们的三维第一布里渊区完全相同.

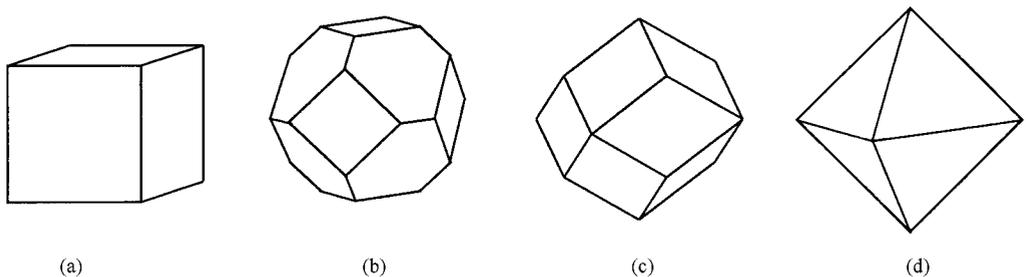


图 6 晶体的平衡形状 (a) sc 晶体 (b) fcc 晶体 (c) bcc 晶体 (d) th 晶体

5. 结 论

采用断键模型(即只考虑点阵中最近邻原子间的相互作用)计算了晶体理想表面的 SFE(γ).

1)任意表面 $h(hkl)$ 的 SFE 可表示为 $\gamma_{hkl} = f(hkl) \cdot \varphi(E_b, d_0)$ 其中 f 为周期性收敛函数, φ 为由键能 E_b 和键长 d_0 确定的函数. 从而可以根据晶体的普适参数键能和键长来计算这些晶体理想(hkl)表面的 SFE.

2)周期性函数 f 描述了 SFE 的各向异性,本质

上 f 是晶体结构周期性的反应.

3)根据 f 可精确得到晶体的 3D-SFEP, 并由此确定晶体的平衡形状. bcc 和 fcc 晶体的平衡形状与它们的三维第一布里渊区完全相同.

对于其他结构的晶体,如四方、六方系晶体,同样可以运用该断键模型来计算 SFE,结果将在以后的论文中发表.

作者感谢瑞典皇家工学院 Anders Flodström 教授对本文所作的指导,感谢硕士研究生苏伟涛在 3D-SFEP 方面所做的计算机工作.

- [1] Lee W T, Salje E 1999 *J. Phys : Condens. Matter* **11** 7385
- [2] Vitos L, Ruban A 1998 *Philos. Mag.* B **78** 487
- [3] Woodruff D P 1994 *J. Phys. Condens. Matter* **6** 6067
- [4] Methfessel M, Henning D 1992 *Phys. Rev. B* **46** 7157
- [5] Kollar J, Vitos L, Skriver H 1994 *Phys. Rev. B* **49** 11288
- [6] Vitos L, Ruban A, Skriver H *et al* 1998 *Surf. Sci.* **411** 186
- [7] Wiegel D, Kaufman J 1999 *Colloid Surf. B* **13** 143
- [8] Kem R 1987 *Morphology of Crystals* Sunagawa I ed (Tokyo : Terra

Sci. Publishing Company) p77

- [9] Pauling L 1960 *The Nature of Chemical Bond* (3rd ed) (New York : Cornell Press) p85
- [10] Gilman J 1960 *J. Appl. Phys.* **31** 2208
- [11] Harkin W 1942 *J. Chem. Phys.* **10** 268
- [12] Wulff G 1901 *Z. Krist.* **34** 449
- [13] Sundquist B 1964 *Acta Metallurgica* **12** 67

A theoretical method to calculate the surface free energies of crystals

Yu Zhi-Ming Yin Deng-Feng

(College of Material Science and Engineering , Central South University , Changsha 410083 , China)

(Received 17 October 2003 ; revised manuscript received 17 January 2005)

Abstract

An ideal density of dangling bonds and the surface free energy (SFE) of (1×1) (hkl) surface of cubic crystals are calculated by using a broken-bond model. The results show that the SFE (γ) can be expressed as $\gamma = f(hkl) \cdot (E_b / d_0^2)$ where $f(hkl)$ is a periodically convergent function, E_b and d_0 are respectively the bond energy and the bond length. The $f(hkl)$ is related to the crystal structure. The anisotropy of the SFE and the equilibrium form (EF) of the crystal can be readily determined by using the results. It is found that the EFs of the crystals of fcc and bcc are truncated octahedron and rhombic dodecahedron, respectively, which are coincident with the corresponding crystals' three dimensional first Brillouin zones, respectively.

Keywords : surface free energy , crystals , dangling bond , equilibrium form

PACC : 7320C , 6840 , 6150J , 8265D