

Energetische Berechnungen an homöopolaren Gittern unter Verwendung von PBC-Vektoren

VON R. LACMANN

Fritz-Haber-Institut, Berlin-Dahlem, Deutschland

(Eingegangen am 17. November 1959)

Methods are developed for the calculation of the surface energy of crystals with homopolar binding and for the determination of the faces of the equilibrium form of the crystal. The procedure is based on the concepts of Stranski regarding the equilibrium and growth forms. PBC vectors are used only for mathematical expediency.

Einleitung

Unter Verwendung des Kossel-Schemas berechneten Stranski und Mitarbeiter für einige homöopolare Gitter die Abtrennungsenergien an verschiedenen Gitterplätzen und die für die Bestimmung der Gleichgewichtsform wichtigen Ausdrücke der mittleren freien Abtrennungsenergien. Entsprechend wurden auch die freien Oberflächen- und Randenergien ermittelt (vgl. Honigmann (1958)). Bei homöopolaren Gittern braucht man lediglich die Wechselwirkung zwischen nähergelegenen Bausteinen zu berücksichtigen.

Hartman & Perdok (1955a, b) benutzen zur Berechnung der Anlagerungsenergien (attachment energy) auf glatten Flächen die PBC-Vektoren (PBC = Periodic bond chain). Im folgenden werden die PBC-Vektoren als mathematisches Hilfsmittel verwendet. Jedem PBC-Vektor wird die Energie zugeordnet, die zum Trennen der Bausteine, die durch den PBC-Vektor verbunden werden, erforderlich ist.

Die Verwendung der PBC-Vektoren als mathematisches Hilfsmittel bedeutet nicht die gleichzeitige Akzeptierung der physikalischen Auslegung von Hartman & Perdok. Dazu wurde auch kürzlich von Honigmann (1958) kritisch Stellung genommen. Insbesondere soll darauf hingewiesen werden, dass die Vorstellungen von Hartman & Perdok über die Wachstumsgeschwindigkeit eine Wachstumskinetik voraussetzen, die physikalisch nicht zu deuten ist. Das Wachstum müsste nämlich über Zustände führen, die thermodynamisch wesentlich instabiler sind als die zweidimensionalen Keime, die die Wachstumstheorie von Volmer, Stranski & Kossel fordert. Auch ist die Anwendung der Methode bei Kristallen mit heteropolarer Bindung nicht möglich, denn sie würde bei exakter Durchführung zwangsläufig auf die bisher benutzte Methode führen. Hier kann man nämlich die Betrachtungen nicht auf nähergelegene Bausteine beschränken, sondern muss alle Gitterbausteine berücksichtigen. Dies bedeutet, dass man unendlich viele PBC-Vektoren hat, über die man ebenso summieren müsste wie bei der bisherigen Methode (vgl. Honigmann (1958)).

Es soll jedoch gezeigt werden, dass man mit Hilfe der PBC-Vektoren auf einfache Weise die Oberflächenenergien entsprechend den Vorstellungen von Stranski berechnen kann, wenn man die Abtrennungsenergien von erst- (φ_I), zweitnächsten (φ_{II}) und evtl. von weiteren Nachbarn berücksichtigt. Ausserdem wird eine Methode entwickelt, mit deren Hilfe man auf einfache Weise alle zur Gleichgewichtsform gehörenden Flächen erhält. Da bei den Berechnungen dieselben physikalischen Voraussetzungen wie bei Stranski gemacht werden, müssen sie natürlich auch zu denselben Ergebnissen führen.

Die freien spezifischen Oberflächenenergien

Zur Berechnung der freien spezifischen Oberflächenenergie muss man die Vektorendichten (ϱ_{hkl}^i) der betreffenden Flächen (hkl) kennen. Die Summe der Vektorendichten multipliziert mit den den Vektoren zugeordneten Abtrennungsenergien, stellt die doppelte spezifische freie Oberflächenenergie dar.

$$\sigma_{hkl} = \frac{1}{2} \sum_i \varrho_{hkl}^i \varphi_i. \quad (1)$$

Da jeder Vektor in jedem Baustein des Kristalls einen Ausgangspunkt hat, ist die Zahl der Vektoren je Volumeneinheit gleich der Zahl der Bausteine je Volumeneinheit (B/V). Die Vektorendichte in einer Fläche, auf der der betrachtete Vektor senkrecht steht, erhält man aus der Zahl der Vektoren je Volumeneinheit, multipliziert mit der Länge des Vektors \mathfrak{B}_i .

$$\varrho_i^i = (B/V) |\mathfrak{B}_i|. \quad (2)$$

Die Dichte eines Vektors in einer beliebigen Fläche (hkl) ist gleich der Dichte in der Normalenebene (ϱ_i^i), multipliziert mit dem \cos des Winkels, der von dem Normalenvektor (\mathfrak{B}_{hkl}) und dem PBC-Vektor (\mathfrak{B}_i) gebildet wird ($\cos(hkl/i)$).

Im folgenden sollen die Betrachtungen zunächst auf kubische Bravaisgitter beschränkt werden. Allgemein ist

$$\varrho_{hkl}^i = \frac{B \mathfrak{W}_i \cdot \mathfrak{W}_{hkl}}{V |\mathfrak{W}_{hkl}|} \quad (3)$$

und daher

$$\sigma_{hkl} = \frac{1}{2} \frac{B}{V} \sum_i \frac{\mathfrak{W}_i \cdot \mathfrak{W}_{hkl}}{|\mathfrak{W}_{hkl}|} \varphi_i \quad (4)$$

Hierbei ist

$$\mathfrak{W}_i \cdot \mathfrak{W}_{hkl} = i_x h + i_y k + i_z l$$

das innere (skalare) Produkt der Vektoren \mathfrak{W}_i und \mathfrak{W}_{hkl} . Im kubisch raumzentrierten Gitter ist z. B. die Zahl der Bausteine je Volumeneinheit $2/d^3$; (d = Kante des Elementarwürfels). Berücksichtigt man die erst- bis viertnächsten Nachbarn, so sind die in Tabelle 1 (Spalte 1–3) aufgeführten \mathfrak{W}_i und φ_i einzusetzen. In der Halbkristallage ist im kubisch raumzentrierten Gitter jeder Baustein von vier erst-, drei zweit-, sechs dritt- und zwölf viertnächsten Nachbarn umgeben; daher gibt es vier φ_I -, drei φ_{II} -, sechs φ_{III} - und zwölf φ_{IV} -Vektoren.

Tabelle 1. Berechnung von σ (011)

	$\frac{\mathfrak{W}_i}{d}$			φ_i	$(\mathfrak{W}_i \cdot \mathfrak{W}_{011})$	$\frac{(\mathfrak{W}_i \cdot \mathfrak{W}_{011}) \varphi_i}{d^2}$			
	i_x	i_y	i_z			d^2	φ_I	φ_{II}	φ_{III}
\mathfrak{W}_{1a}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	} φ_I	1	1	—	—	—
\mathfrak{W}_{1b}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		0	—	—	—	—
\mathfrak{W}_{1c}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		1	1	—	—	—
\mathfrak{W}_{1d}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	} φ_{II}	0	—	—	—	—
\mathfrak{W}_{2a}	0	0	1		1	—	1	—	—
\mathfrak{W}_{2b}	0	1	0		1	—	1	—	—
\mathfrak{W}_{2c}	1	0	0	} φ_{III}	0	—	—	—	—
\mathfrak{W}_{3a}	1	1	0		1	—	—	1	—
\mathfrak{W}_{3b}	1	$\bar{1}$	0		1	—	—	1	—
\mathfrak{W}_{3c}	1	0	1	} φ_{IV}	1	—	—	1	—
\mathfrak{W}_{3d}	1	0	$\bar{1}$		1	—	—	1	—
\mathfrak{W}_{3e}	0	1	1		2	—	—	2	—
\mathfrak{W}_{3f}	0	1	$\bar{1}$	} φ_{IV}	0	—	—	—	—
\mathfrak{W}_{4a}	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		1	—	—	—	1
\mathfrak{W}_{4b}	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		0	—	—	—	—
\mathfrak{W}_{4c}	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	} φ_{IV}	1	—	—	—	1
\mathfrak{W}_{4d}	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		0	—	—	—	—
\mathfrak{W}_{4e}	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$		2	—	—	—	2
\mathfrak{W}_{4f}	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	} φ_{IV}	1	—	—	—	1
\mathfrak{W}_{4g}	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$		2	—	—	—	2
\mathfrak{W}_{4h}	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$		1	—	—	—	1
\mathfrak{W}_{4i}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	} φ_{IV}	2	—	—	—	2
\mathfrak{W}_{4k}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$		1	—	—	—	1
\mathfrak{W}_{4l}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$		2	—	—	—	2
\mathfrak{W}_{4m}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	} φ_{IV}	1	—	—	—	1
					2	—	—	—	2
					14	—	—	—	14
					2	2	6	14	

Der σ -Wert für die (011)-Fläche berechnet sich dann folgendermassen: (s. Tabelle 1). Da $|\mathfrak{W}_{011}| = \sqrt{2}d$ ist, erhält man mit (4)

$$\sigma_{011} = (1/d^2) 1/\sqrt{2} (2\varphi_I + 2\varphi_{II} + 6\varphi_{III} + 14\varphi_{IV}) .$$

Dieser Wert stimmt überein mit dem von Stranski & Suhrmann (1943/44) berechneten, und das Gleiche gilt

für die entsprechenden σ -Werte von (001), (112), (111), (012), (013), (233), (123), (116) und (122).

Die Flächen der Gleichgewichtsform

Wie des öfteren gezeigt worden ist (Stranski & Kaischew (1935a, b), Honigmann (1958), Lacmann (1959)), gehören zur Gleichgewichtsform alle die Flächen, die über zweidimensionale Keime wachsen. Damit eine Fläche über zweidimensionale Keime wächst, muss die Randenergie in allen Richtungen grösser als null sein. Die Randenergien werden durch die PBC-Vektoren, die in der betreffenden Fläche liegen, samt den ihnen zugeordneten freien Abtrennungsenergien bestimmt. Wie leicht einzusehen ist, müssen mindestens zwei nicht parallele PBC-Vektoren in der Fläche liegen, damit die Randenergie in keiner Richtung null wird.

Will man die zur Gleichgewichtsform gehörenden Flächen ermitteln, so muss man also alle die Ebenen bestimmen, die durch Kombination von zwei PBC-Vektoren gebildet werden. Dies heisst, dass die Flächennormalen die Richtungen der äusseren (vektoriellen) Vektorprodukte je zweier PBC-Vektoren haben. So entsteht z. B. aus den PBC-Vektoren [100], [010] die Gleichgewichtsformfläche (001).

Werden nach diesem Verfahren alle zur Gleichgewichtsform gehörenden Flächen im kubisch raumzentrierten Gitter berechnet, so erhält man {011} als einzige Gleichgewichtsformfläche, wenn man lediglich die φ_I -Vektoren berücksichtigt. Bei Berücksichtigung von weiter entfernt liegenden Nachbarn gehören ausserdem {001} als φ_{II} -, {112} und {111} als φ_{III} - und {012}, {013} und {233} als φ_{IV} -Fläche zur Gleichgewichtsform. Dies stimmt wiederum überein mit den Ergebnissen von Stranski & Suhrmann. Ausserdem ergibt sich noch, dass {125} und {114} bei Berücksichtigung von viertnächsten Nachbarn zur Gleichgewichtsform gehören.

Das Verfahren lässt sich auch auf nicht kubische Bravais-Gitter anwenden.

Zusammengesetzte Gitter

Bei zusammengesetzten Gittern, in denen gleich weit entfernt liegende Bausteine nicht gradlinig miteinander verbunden werden können, lassen sich die Berechnungen nicht in dieser einfachen Form durchführen. Doch lassen sich die zusammengesetzten Gitter in einfache überführen, indem man mehrere Bausteine zusammenfasst.

Beim Diamant-Gitter kann man z. B. die Bausteine in den Punktlagen 0, 0, 0 und $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ zu Doppelbausteinen zusammenfassen. Man erhält dann ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Der Abtrennungsenergie von Doppelbausteinen sind jeweils vier Abtrennungsenergien von Einzelbausteinen zuzuordnen. Zur Abtrennung des Doppelbausteines in 0, 0, 0 und $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ von dem in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ und $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ sind $2\varphi_{II}$ und $2\varphi_{III}$ erforderlich. Diese Abtrennungsenergien sind dem

PBC-Vektor mit den Komponenten $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ zuzuordnen.

Berechnet man nun mit Hilfe der PBC-Vektoren und den zugeordneten Abtrennungsenergien von Mehrfachbausteinen die Oberflächenenergien, so erhält man für an sich gleichwertige Flächen (z.B. alle $\{110\}$ im kubischen System) verschiedene σ -Werte. Der kleinste berechnete Wert ist der richtige, da ihm die energetisch günstigste Oberflächenstruktur zugrunde liegt. Bei nicht kubischen Gittern muss man u.U. verschiedene Zusammenfassungen zu Doppelbausteinen vornehmen; im nicht kubischen Gitter mit Diamant-Anordnung (zwei ineinander gesetzte nicht kubische, allseitig flächenzentrierte Gitter, die um $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ gegeneinander verschoben sind) wäre dies z.B. der Baustein in $0, 0, 0$ mit dem in $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

Bestimmt man in der beschriebenen Art für die zusammengesetzten Gitter alle Flächen, in denen mindestens zwei PBC-Vektoren liegen, so erhält man auch solche Flächen, die nicht der Gleichgewichtsform angehören. Diese Flächen eliminiert man mit Hilfe der Wulff'schen Konstruktion.

Nicht kubische Gitter

Um in nicht kubischen Gittern lediglich die zur Gleichgewichtsform gehörenden Flächen zu bestimmen, kann man, wie bereits erwähnt, in der gleichen Form verfahren wie bei den kubischen.

Zur Berechnung der wahren spezifischen Oberflächenenergie (σ_{nk}) berechnet man diese zunächst für das entsprechende kubische Gitter. Diesen σ_k -Wert multipliziert man dann mit dem Grössenverhältnis der Elementarfläche im kubischen und nicht kubischen Gitter (F_k/F_{nk}).

F_k bzw. F_{nk} sei der Flächeninhalt des Dreiecks, das im kubischen bzw. im nicht kubischen Gitter von den Punkten $((1/h)a, 0, 0)$; $(0, (1/k)b, 0)$ und $(0, 0, (1/l)c)$

gebildet wird. Die wahre spezifische Oberflächenenergie ist dann

$$\sigma_{nk} = \sigma_k (F_k / F_{nk}) .$$

Für viele Fälle ist es jedoch nicht erforderlich, die wahren Oberflächenenergien zu berechnen, sondern es genügen die σ_k -Werte; man muss dann auch die übrigen Betrachtungen auf das kubische System übertragen.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Berechnung der Oberflächenenergien von Kristallen mit homöopolarer Bindung und eine andere zur Bestimmung der Gleichgewichtsformflächen entwickelt, wobei die PBC-Vektoren lediglich als mathematisches Hilfsmittel verwendet werden. Den Verfahren liegen die Vorstellungen von Stranski über die Gleichgewichts- und Wachstumsformen zugrunde, und die erhaltenen Ergebnisse decken sich mit den von Stranski und Mitarbeitern erhaltenen.

Für die Durchsicht und kritische Diskussion der Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. I. N. Stranski recht herzlich.

Literaturverzeichnis

- HARTMAN, P. & PERDOK, W. G. (1955a). *Acta Cryst.* **8**, 49.
 HARTMAN, P. & PERDOK, W. G. (1955b). *Acta Cryst.* **8**, 521.
 HONIGMANN, B. (1958). *Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen*. Darmstadt: Steinkopff.
 LACMANN, R. (1959). *Z. Kristallogr.* **112**, 169–87.
 STRANSKI, I. N. & KAISCHEW, R. (1935a). *Ann. Phys. Lpz.* (5), **23**, 330.
 STRANSKI, I. N. & KAISCHEW, R. (1935b). *Phys. Z.* **36**, 393.
 STRANSKI, I. N. & SUHRMANN, R. (1943/44). *Z. Kristallogr.* **105**, 481.