

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

На правах рукописи

МАСЛОВ Виктор Николаевич

**МОРФОЛОГИЯ БОКОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРОФИЛИРОВАННЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА, ВЫРАЩЕННЫХ СПОСОБОМ СТЕПАНОВА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидат физико-математических наук

Санкт-Петербург

2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель –

кандидат физико-математических наук

Бахолдин С.И.

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минералогических наук, проф.

Глазов А.И.

кандидат физико-математических наук

Якобсон В.Э.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела Российской академии наук.

Защита диссертации состоится «___» _____ 2015 г. в ___ часов на заседании
Диссертационного Совета Д 002.205.01 Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу:
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института им.
А.Ф. Иоффе РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 002.205.01

кандидат физико-математических наук

Петров А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Сапфир (лейкосапфир) – прозрачная бесцветная разновидность синтетического корунда – вещества обладающего уникальными физическими и химическими свойствами. За десятилетия использования сапфира сформировались две основные области его применения: в качестве конструкционного материала с уникальными механическими характеристиками и в качестве оптического материала с не менее уникальными возможностями.

Одной из проблем, с которыми сталкивается промышленность – это обработка монокристаллов сапфира вследствие их высокой твёрдости. Эту проблему решает метод выращивания предложенный в 1938 г. Александром Васильевичем Степановым – способ изготовления монокристаллов заданной формы непосредственно из расплава.

Управление формой в этом способе достигается за счет использования специального элемента – формообразователя, который формирует жидкий столб расплава с сечением, соответствующим сечению выращиваемого кристалла. Однако для монокристаллов характерно развитие на их поверхности естественных граней, которые также влияют на результирующую форму кристаллического изделия. В ряде случаев ограничение приводит к отклонению формы кристалла от заданной формообразователем. Так наличие плоских граней на круглом стержне – это отклонение от цилиндричности.

В других случаях наоборот, гранная форма является желательной. Примером может являться выращивание базисноограненных лент сапфира, поверхность, которая не просто гладкая, а образована атомно-гладкой базисной гранью $\{0001\}$ данного кристалла. Такие кристаллические изделия могут быть использованы без какой-либо дополнительной обработки как оптически прозрачные изделия или в качестве подложек в микроэлектронике. Таким образом для кристаллов, выращенных способом Степанова проявление гранных форм является очень важным свойством.

На данный момент влияние гранных форм на окончательную форму растущего кристалла практически не изучено на количественном уровне. В связи с этим, понимание механизма проявления граней на кристаллах, влияющих на форму будущего изделия в настоящее время является актуальной практической проблемой.

Кроме практических задач – управление формой и качеством поверхности профилированных монокристаллов – изучение ограничения кристаллов в процессе выращивания имеет большое значение для развития представлений о таких фундаментальных свойствах твердого тела, как свободная поверхностная энергия и определяемая ею равновесная форма кристалла.

Изучение ограничения, как фундаментального свойства твердого тела – анизотропии свободной поверхностной энергии на сегодняшний день является одной из наиболее актуальных тематик в физике твердого тела. Существующие модели позволяют описывать ограниченный набор плоскостей и плохо предсказывают экспериментально получаемую форму кристаллов. Поэтому изучение проявления гранных форм является также и актуальной научной проблемой.

Цели и задачи.

Целью данной работы является выявление закономерностей в проявлении гранных форм и других морфологических особенностей боковой поверхности профилированных кристаллов сапфира, их влияние на окончательную форму кристалла, а также разработка математического аппарата для прогнозирования проявляющихся граней.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи исследования:

1. Выращивание монокристаллических стержней сапфира способом Степанова трех главных кристаллографических ориентаций направления вытягивания (c , a , m) с максимальным контролем условий роста.
2. Развитие экспериментальной методики описания морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов.

3. Разработка прибора для реализации методики описания морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов на количественном уровне.

4. Экспериментальное исследование морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов сапфира, выращенных способом Степанова.

5. Разработка новой методики расчета поверхностной энергии по сечениям указательной поверхности для прогнозирования граней, проявляющихся на боковой поверхности монокристаллов на примере монокристаллических стержней сапфира, выращенных способом Степанова.

6. Сравнение экспериментальных и расчетных данных для определения достоверности метода расчета и выявления возможного набора гранных форм на боковой поверхности кристаллов на примере монокристаллических стержней сапфира, выращенных способом Степанова.

Методы исследований, достоверность и обоснованность результатов.

В работе использованы эмпирические и теоретические методы исследования.

Решение задач базируются на экспериментальных данных и известных теоретических положениях физики твердого тела и математического моделирования. Достоверность полученных результатов подтверждается корректностью разработанных математических моделей, их адекватностью по известным критериям оценки изучаемых процессов, использованием известных положений фундаментальной науки, сходимостью полученных теоретических результатов с данными экспериментов и результатами эксплуатации созданного оборудования.

В работе использовалась отработанная технология выращивания профилированных кристаллов сапфира способом Степанова.

В работе, на основе известного ранее метода фотогониографии разработан новый метод изучения морфологии боковой поверхности цилиндрических кристаллов – видеогониография и прибор для его реализации.

Данные видеогониографии полностью подтвердили полученные методом фотогониографии качественные результаты и позволили дать количественные

характеристики морфологических особенностей боковой поверхности цилиндрических монокристаллов сапфира.

На защиту выносятся

1. Разработан и создан новый оптический прибор с цифровой регистрацией и количественный метод для изучения морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов – видеогониограф, который был успешно применен для изучения боковой поверхности профилированных стержней сапфира:

А. Выявлен более полный набор гранных форм на боковой поверхности профилированных кристаллов сапфира, чем это позволял сделать предшествующий метод – метод фотогониографии;

Б. Подтверждена главная последовательность граней на боковой поверхности профилированных цилиндрических монокристаллов сапфира $h_c:h_r:h_a$ как 8:4:1;

В. Выявлены и описаны элементы морфологии боковой поверхности профилированных цилиндрических монокристаллов сапфира, влияющие на форму растущего кристалла – зеркальная грань, ребро, уплощение.

2. Разработан новый экспрессный метод расчета свободной поверхностной энергии кристаллов по сечениям указательной поверхности, которым удалось рассчитать полный набор граней на боковой поверхности кристаллов, хорошо совпадающий с экспериментальными данными:

А. В виде зеркальных проявляются грани, имеющие значение поверхностной энергии менее 4 Дж/м²;

Б. Минимальную поверхностную энергию имеют плоскости, упакованные атомами кислорода.

3. Боковая поверхность профилированных монокристаллических стержней сапфира не является строго цилиндрической. Ее морфология определяется анизотропией свободной поверхностной энергии и согласуется с результатами проведенных расчетов.

Научная новизна результатов

- **Разработан новый** оптический прибор с цифровой регистрацией для исследования особенностей морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов на количественном уровне и предложена математическая модель для интерпретации наблюдаемых отражений.
- **Впервые** детально изучена морфология боковой поверхности цилиндрических монокристаллов сапфира различной ориентации, выращенных способом Степанова и выявлен ряд неизвестных ранее морфологических особенностей.
- **Предложена новая** математическая модель расчета свободной поверхностной энергии по сечениям указательной поверхности, позволившая впервые получить полные сечения указательной поверхности свободной поверхностной энергии для трех главных ориентаций кристаллов сапфира.
- **Впервые** полученные результаты расчета свободной поверхностной энергии подтвердились экспериментальными данными

Научная и практическая значимость работы.

Полученные экспериментальные и расчётные результаты могут служить основой для дальнейшего изучения влияния ограничения на форму профилированных кристаллов. Выполненные исследования являются необходимым этапом на пути решения задачи расчёта реальной формы кристалла и её отклонения от формы, задаваемой формообразователем вследствие анизотропии свободной поверхностной энергии. Это, в свою очередь, необходимо для развития методов управления формой и оптимизации процесса выращивания.

Разработанный и созданный новый оптический прибор – видеогониограф, являющийся уникальным инструментом изучения морфологии кристаллов, который может также стать устройством для неразрушающего экспрессного анализа разориентации кристаллов, что сейчас не позволяет делать ни один существующий метод.

Данные полученные с помощью видеогониографа и разработанного метода расчета вносят весомый вклад в понимание таких фундаментальных свойств

твердых тел, как свободная поверхностная энергия и ее анизотропия, а также влияние этих свойств на реальную форму кристалла.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались на следующих российских и международных конференциях: «Конференция стран СНГ по росту кристаллов» (Харьков, Украина, 2012), «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2013), Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013» (Москва, 2013), «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2015), а также на научных семинарах в ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург).

Публикации

Перечень публикаций, раскрывающих основное содержание диссертации, содержит 4 наименования статей в реферируемых журналах, а также 4 тезисов на международных и Российских конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка терминов, списка цитируемой литературы, включающего 53 наименования, и приложений. Работа изложена на 173 листах машинописного текста, содержит 54 рисунков, 14 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, указана научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава, носящая в большей степени обзорный характер, посвящена вопросам кристаллографии и кристаллохимии корунда.

Рассмотрены рентгеновские данные по решетке сапфира. Приведены проекции на три главные плоскости кристаллической решетки сапфира (*c*, *a*, *m*), построенные на основе рентгеновских данных.

Вторая глава посвящена способу Степанова для выращивания профилированных кристаллов и фактическому материалу, который используется для дальнейшего изучения.

Способ Степанова позволяет выращивать непосредственно из расплава кристаллы заданной формы не требующие обработки или требующие минимальной обработки – профилированные кристаллы. Для задания формы в способе Степанова используется специальное формообразующее устройство – формообразователь. Несмотря на это, на боковой поверхности профилированных кристаллов проявляются грани, влияющие на качество будущего изделия.

Для изучения морфологии боковой поверхности профилированных монокристаллов сапфира, нами были выращены монокристаллические стержни диаметром 8 мм трех практически важных для сапфира ориентаций (*c*, *a*, *m*) с максимальным контролем условий выращивания.

В **третьей главе** дается обзор существующих методов расчета ограничения монокристаллов. Проанализированы работы, в которых даются данные по расчетам для кристаллов корунда.

Известно, что кристалл обладает особенностью самоограняться. Известно также, что гранная форма кристалла – это проявление анизотропии свободной поверхностной энергии, определяемая его структурой и условиями роста. Гранная форма является естественной, как для природных кристаллов, так и для искусственно выращенных.

В настоящее время все существующие методы расчета ограничения кристаллов через его равновесную форму можно разделить на три больших группы:

1. «Пальцевые» методы – наиболее простые модели, дающие качественную оценку ограничению кристаллов. К таким методам относятся: метод Ретикулярной плотности [1], метод Доннея-Харкера [2,3], метод Периодических цепей связей (ПЦС) [4,5,6].
2. Методы молекулярного моделирования (атомистического подхода) – методы, дающие количественные оценки поверхностных энергий. Наиболее известным в настоящее время является программный пакет METADISE [7].

Менее распространенным методом является метод Ненасыщенности связей [8,9]

3. Методы квантового моделирования – наиболее ресурсоемкие методы. Они основаны на различных моделях взаимодействия атомов и учитывают распределение электронной плотности в кристалле [10,11,12,13,14,15,16,17,18,19].

Результаты расчетов огранения сапфира по литературным данным приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение экспериментально полученных данных по огранению боковой поверхности кристаллов сапфира с результатами расчетов существующими методами

Ссылка	Наименование метода расчета	Последовательность граней в порядке возрастания энергии	Примечание
Наш расчёт	Ретикулярная плотность	$c - a - R - P - n - m - r$	-
[20]	По Доннею-Харкеру	$a - R - r - c - n - S - P$	-
[20]	ПЦС	$a - c - S - R - r - n - q$	На ячейку
[20]		$a - r - R - n - q - S - c$	На единицу поверхности
Наш расчёт	Ненасыщенности связей	$+r - R - c - a - \dots$	Приведены только плоскости с наименьшими значениями ненасыщенности
[18]	METADISE	$R - c - a - n - m - r - P$	-
[10]	Квантовые методы расчетов	$r - a - m - c - R$	-
[11]		$c - m - R - a - r$	Расчёт из первых принципов
[14]		$m - c - a - r - R$	Расчёт из первых принципов
[14]		$c - m - r - a - R$	Модель парного взаимодействия
[15]		$c - m - R - a - r - p$	Используется потенциал Макродта
[15]		$R - c - a - m - p - r$	Используется эмпирический потенциал
[15]		$R - a - c - p - r - m$	Используется потенциал «Ab initio»
[17]		$R - c - a - r$	-
Результаты нашего эксперимента		Результаты эксперимента по изучению огранения боковой поверхности профилированных кристаллов сапфира (главная	$c - r - a$ (в порядке уменьшения ширины)

В четвертой главе приводится краткий обзор результатов выполненных ранее фотогониографических исследований боковой поверхности цилиндрических монокристаллов сапфира, выращенных способом Степанова. Дается краткое описание конструкции и принципа работы, разработанного в рамках диссертационной работы, видеогониографа. Приведены результаты изучения методом видеогониографии морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов сапфира, выращенных способом Степанова.

Первые работы по изучению морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов проводились на германии, кремнии и полупроводниках A^3B^5 [21,22,23].

Существует целый ряд работ по экспериментальному изучению монокристаллов корунда, выращенных в различных условиях различными методами [24,18,19,25,26], но лишь только одна из них описывает огранение боковой поверхности монокристаллических стержней сапфира, выращенных способом Степанова [24]. В [24] для изучения огранения кристаллов сапфира, используется оптический прибор – фотогониограф.

Принцип фотогониографии и сам фотогониограф не только являются незаменимыми для изучения морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов, но и не имеют аналогов в мире. Несмотря на это, фотогониограф имеет ряд недостатков, не позволяющих полноценно использовать его для детального описания морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов:

1. Метод фотогониографии является методом качественного анализа морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов;
2. Метод фотогониографии имеет очень низкое разрешение, связанное с размером щели (≈ 1 мм) и размером зерна фотобумаги. В связи с эти разрешающая способность фотогониографа равняется $1-2^\circ$, что не позволяет

фиксировать небольшие особенности морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов;

3. Метод фотогониографии исключает цифровую обработку результатов анализа из-за использования фотографического метода регистрации.
4. Метод фотогониографии даёт ошибку при определении положения широких зеркальных граней в силу использования пучка света, падающего не нормально к поверхности кристалла.

В связи с указанными недостатками метода фотогониографии, нами было принято решение о создании на его базе нового оптического прибора с цифровой регистрацией – видеогониографа.

На базе ФТИ им. А.Ф. Иоффе был разработан и создан действующий лабораторный макет видеогониографа (в дальнейшем – видеогониограф). Конструкция и принцип действия видеогониографа основаны на принципах работы фотогониографа. Схематическое изображение конструкции видеогониографа приведена на рисунке 1.

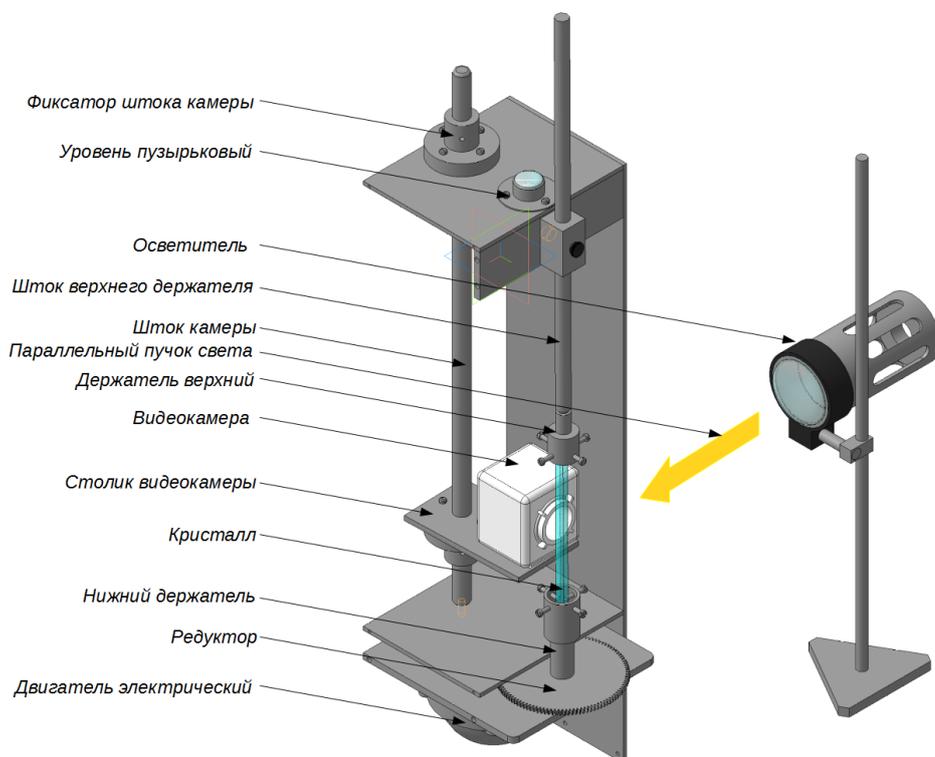


Рис. 1. Схематическое изображение конструкции видеогониографа

При помощи видеогониографа были изучены монокристаллические стержни сапфира трех ориентаций c , m , a .

Результаты видеогониографического исследования для кристалла ориентации a приведены на рисунке 2 (в диссертации приведены аналогичные графики для ориентаций c и m).

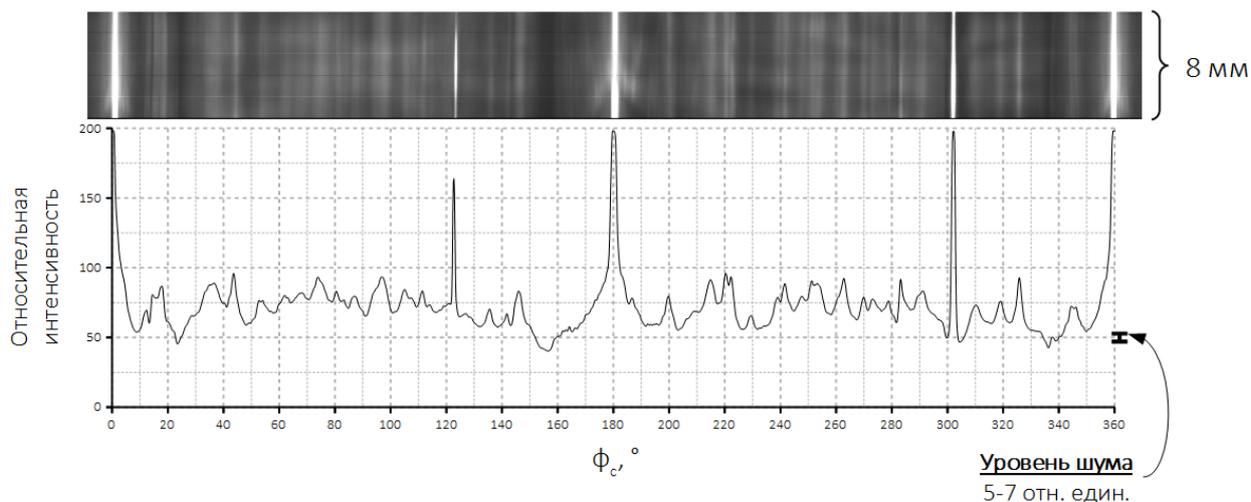


Рис. 2. Видеограмма и ее график относительных интенсивностей для одного из сечений боковой поверхности кристаллов сапфира ориентации a

Выявлены следующие элементы морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов сапфира (рис. 3):

1. Плоские грани;
2. Ребра;
3. Уплотнения.

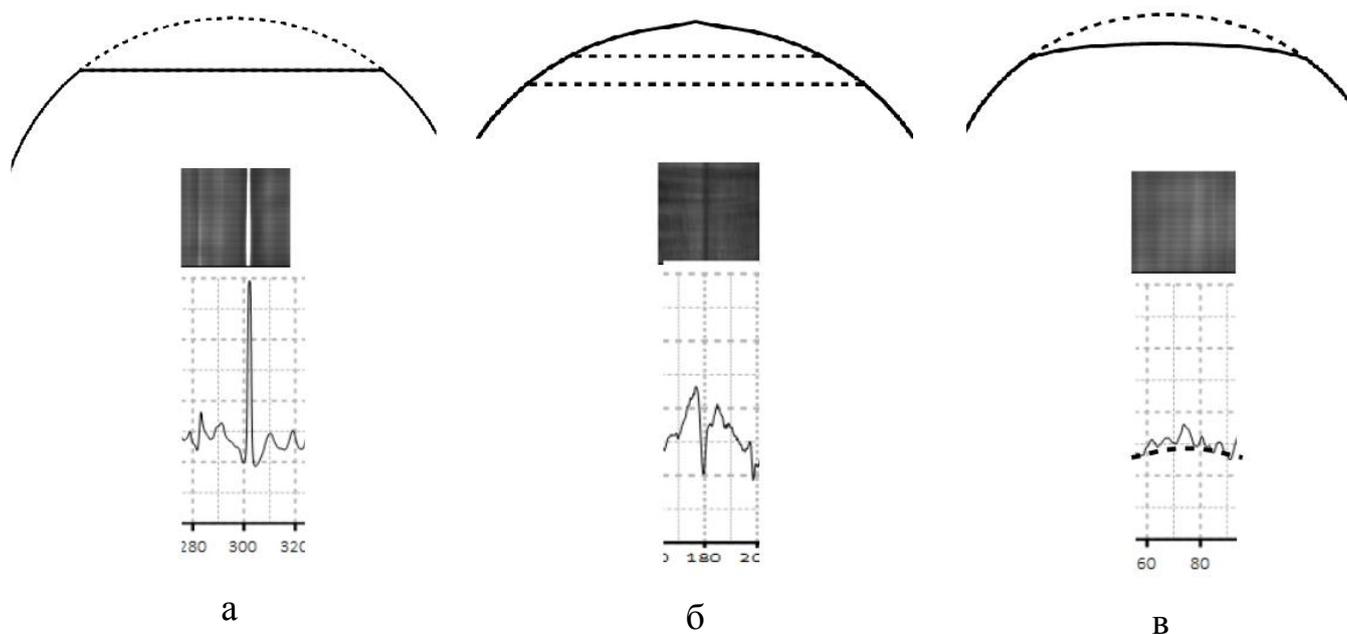


Рис. 3. Элементы морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов сапфира: а – плоская грань, б – ребро, в – уплотнение.

В пятой главе представлен новый метод расчета свободной поверхностной энергии кристаллов сапфира по сечениям указательной поверхности, произведены расчеты свободной поверхностной энергии для трех главных плоскостей кристаллов сапфира, совпадающих с кристаллографическими направлениями выращивания кристаллов, использованных для экспериментов в главе 4.

В первом приближении будем считать, что разрыв связи алюминий-кислород (Al-O) в вакууме приводит к возникновению на поверхностях двух ненасыщенных связей: на атоме алюминия с энергией, пропорциональной квадрату радиуса атома алюминия, и на атоме кислорода с энергией, пропорциональной квадрату радиуса атома кислорода.

$$\frac{E_{Al}}{E_O} = \left(\frac{r_O}{r_{Al}}\right)^2 \quad (1)$$

При этом выполняется закон сохранения энергии и энергия единичной связи (E) равняется сумме энергий ненасыщенных связей на атомах алюминия и кислорода:

$$E = E_{Al} + E_O \quad (2)$$

Для монокристаллов сапфира в качестве средней энергии связи нами берется табличное значение энергии атомизации в вакууме, которое равняется 731 ккал/моль [27].

Решая систему уравнений из (1) и (2) получим энергию разорванной связи на атомах алюминия и кислорода

$$E_O = \frac{E \cdot r_{Al}^2}{r_O^2 + r_{Al}^2} \quad (3)$$

$$E_{Al} = \frac{E \cdot r_O^2}{r_O^2 + r_{Al}^2} \quad (4)$$

Для проверки подставив (3) и (4) в (2) получим:

$$E = \frac{E \cdot r_{Al}^n}{r_O^n + r_{Al}^n} + \frac{E \cdot r_O^n}{r_O^n + r_{Al}^n} = \frac{E \cdot (r_{Al}^n + r_O^n)}{r_O^n + r_{Al}^n} \Rightarrow \\ \Rightarrow E = E \text{ ч. т. д.} \quad (5)$$

В случае если необходимо оценить значение поверхностной энергии граней, на которых обрываются связи, сильно различающиеся по длине, значение энергии

связи следует считать обратно пропорциональными квадратам радиусов атомов. Мы будем использовать такой подход для сапфира, у которого разница в длине связей составляет более 5 %.

Таким образом, формула для расчета поверхностной энергии кристаллов сапфира будет выглядеть:

$$E_{\text{пов.}} = \frac{2E}{S \cdot \left(1 + \left(\frac{L_l}{L_s}\right)^2\right) \cdot (r_{O^2} + r_{Al^2})} \left[r_{Al^2}^2 \left(n_{O_l} + \left(\frac{L_l}{L_s}\right)^2 n_{O_s} \right) + r_{O^2}^2 \left(n_{Al_l} + \left(\frac{L_l}{L_s}\right)^2 n_{Al_s} \right) \right] \quad (6)$$

где E – энергия единичной связи, S – площадь сечения, L_l – длина длинной связи, L_s – длина короткой связи, r_{O^2} – радиус атома кислорода, r_{Al^2} – радиус атома алюминия, n_{O_l} – количество атомов кислорода с длинной связью, n_{Al_l} – количество атомов алюминия с длинной связью, n_{O_s} – количество атомов кислорода с короткой связью, n_{Al_s} – количество атомов алюминия с короткой связью.

Для вычисления поверхностной энергии кристаллов сапфира по сечениям указательной поверхности нами был построен блок 30x30x30 элементарных ячеек в направлениях a , m и c . Из блока вырезался параллелепипед со стороной, соответствующей 30 постоянным ячейки по трём осям декартовой системы координат. Схематический пример такого вырезания для меньшего блока (высотой в одну элементарную ячейку) приведен на рисунке 3

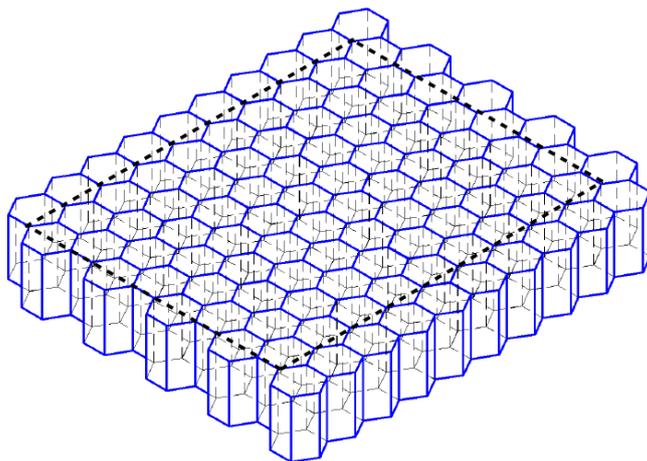


Рис. 3. Схематическое изображение обрезаемого блока ячеек сапфира

Далее вводится секущая плоскость – воображаемая плоскость в пространстве, по которой производится разрыв связей. Путем прогонки секущей плоскости под разным углом с шагом $0,2^\circ$ и расчету поверхностной энергии для каждого сечения

по формуле (6) получим сечение указательной поверхности свободной поверхностной энергии для трех главных плоскостей кристаллов сапфира. Пример результата такого расчета для плоскости a приведен на рисунке 4.

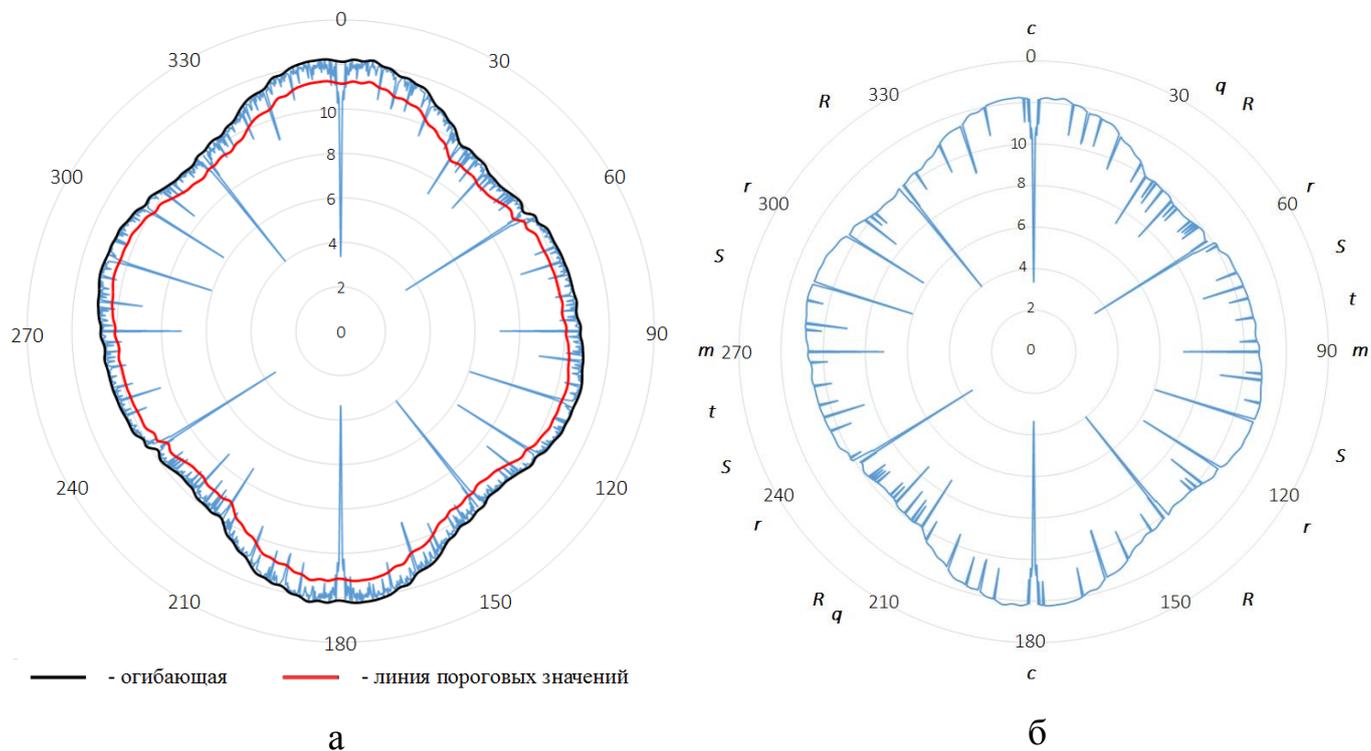


Рис. 4. а – Сечение указательной поверхности свободной поверхностной энергии кристалла сапфира ориентации a при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ с нанесенной огibaющей, отвечающей свободной поверхностной энергии неограниченной поверхности кристалла сапфира данной ориентации и линией пороговых значений и б – оно же при $2050\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Аналогичные расчёты выполнены для ориентаций c и m .

Далее проводится сопоставление экспериментальных графиков, полученных в результате видеогониографического исследования и расчетных графиков (рис. 5).

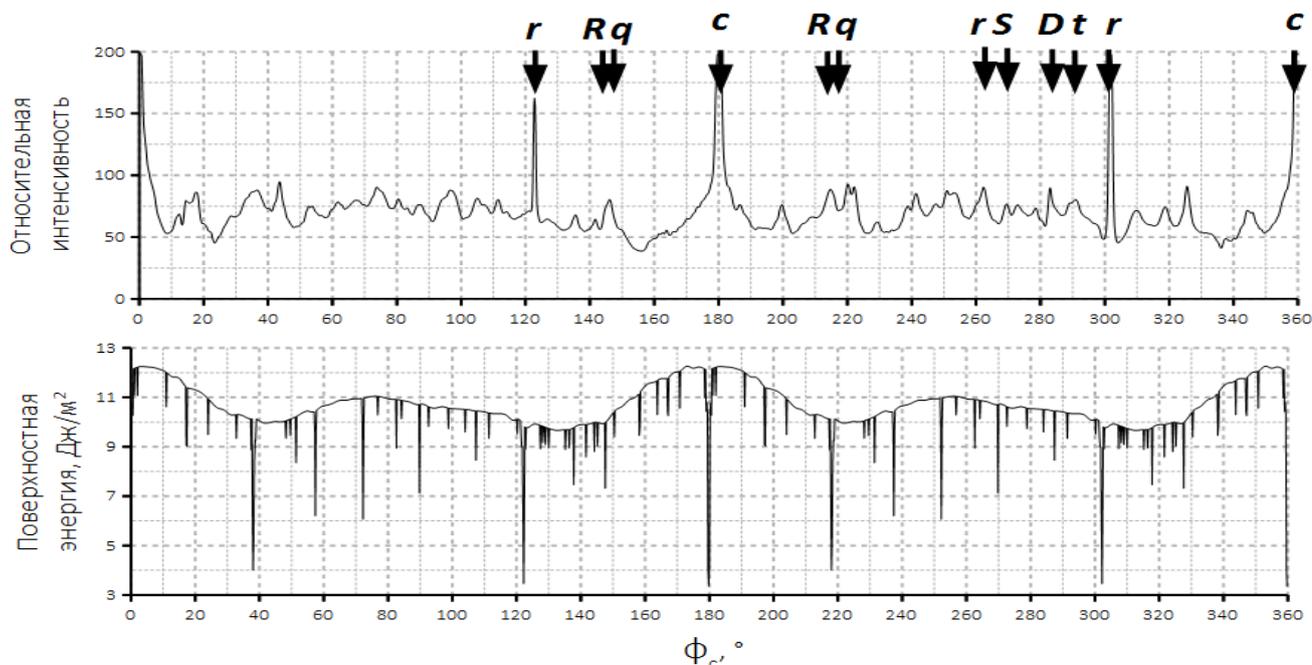


Рис. 5. Сопоставление экспериментально полученного графика (сверху) и графика полученного в результате расчета сечения указательной поверхности свободной поверхностной энергии кристалла сапфира ориентации a при 2050 °С

В **заключении** представлены основные результаты и выводы диссертационной работы

Основные результаты работы состоят в следующем.

Были выращены профилированные монокристаллические стержни лейкосапфира диаметром 8 мм трех ориентаций c , a и m (по 4 кристалла каждой ориентации). Кристаллы выращивались в одной тепловой зоне с максимальным контролем условий роста.

В рамках данной работы разработан новый оптический прибор с цифровой регистрацией – видеогониограф. Создан действующий лабораторный макет прибора. Разработан метод количественного анализа морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов для обработки данных, получаемых с помощью видеогониографа.

В результате видеогониографического исследования морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов сапфира различных ориентаций, выращенных способом Степанова, было выявлено следующее:

1. На боковой поверхности цилиндрических кристаллов сапфира диагностировано следующее количество граней:
 - На кристаллах ориентации a $[11\bar{2}0]$ – 31 грань;

- На кристаллах ориентации c [0001] – 6 граней;
- На кристаллах ориентации m [10 $\bar{1}$ 0] – 17 граней.

Полученный результат – более полный набор гранных форм на боковой поверхности профилированных кристаллов сапфира, чем тот, который давал предшествующий метод – метод фотогониографии. С полным перечнем граней и их угловыми значениями можно ознакомиться в главе 4 данной работы.

2. На боковой поверхности цилиндрических кристаллов сапфира установлено три морфологических единицы, влияющих на конечную форму растущего кристалла: плоская грань, ребро, уплощение.
3. Установлено, что наиболее стабильны во время роста кристаллы ориентации a и c , кристаллы ориентации m сильно чувствительны даже к незначительным изменениям условий роста, что необходимо учитывать во время планирования технологического процесса.
4. В виде зеркальных граней на боковой поверхности цилиндрических монокристаллов проявляются грани пинакоида c , положительного ромбоэдра r и гексагональной призмы a .
5. Установлено следующая последовательность граней на боковой поверхности цилиндрических монокристаллов сапфира по их ширине – $c > r > a >$ (все остальные). Те грани, которые не проявляются в виде зеркальных на боковой поверхности невозможно измерить, поэтому они приняты меньшими, чем три зеркальных.
6. Подтверждена главная последовательность граней на боковой поверхности профилированных цилиндрических монокристаллов сапфира $h_c:h_r:h_a$ с соотношением средней ширины этих граней как 8:4:1.

Таким образом, видеогониограф не только подтвердил и позволил на количественном уровне описать закономерности, установленные ранее на фотогониографе на качественном уровне, но и дал большое количество нового материала.

Для объяснения полученных результатов и прогнозирования проявления на боковой поверхности цилиндрических профилированных кристаллов граней возможных простых форм был разработан новый экспрессный метод расчета свободной поверхностной энергии кристаллов по сечениям указательной поверхности – метод разрыва связей. Этот метод позволил рассчитать, как значения энергий отдельных кристаллографических плоскостей, так и полные сечения указательной поверхности свободной поверхностной энергии выбранных ориентаций и спрогнозировать полный набор граней на боковой поверхности кристаллов. Полученный набор хорошо совпал с экспериментальными данными:

1. В результате расчетов свободных поверхностных энергий разработанным методом для решетки сапфира, было выявлено, что

- рассчитанные последовательности поверхностных энергий $E_c < E_r < E_a$ соответствуют экспериментально наблюдаемой последовательности размеров граней $h_c > h_r > h_a$;
- графики сечений указательной поверхности свободной поверхностной энергии полностью соответствуют кристаллографии сапфира, т.е. на них можно выделить все элементы симметрии соответствующего сечения;
- минимальную поверхностную энергию имеют плоскости, упакованные атомами кислорода.

2. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных показало, что:

- в виде зеркальных проявляются грани, имеющие значение поверхностной энергии менее 4 Дж/м²;
- сечение монокристаллических стержней сапфира, выращенных способом Степанова, отличается от формы, задаваемой формообразователем, из-за проявления отдельных плоских граней, ребер и уплощенных участков.

По результатам работы можно сделать следующие основные выводы:

1. Морфология боковой поверхности цилиндрических монокристаллов сапфира, в первую очередь, определяется анизотропией свободной

поверхностной энергии. Условия роста влияют лишь на степень развития морфологических особенностей;

2. Боковая поверхность монокристаллических стержней сапфира, выращенных способом Степанова не является строго цилиндрической. Ее морфология определяется анизотропией поверхностной энергии и согласуется с результатами расчетов, проведенных разработанным нами методом.
3. Видеогониограф является уникальным инструментом изучения морфологии кристаллов, который может также служить устройством для неразрушающего экспрессного анализа разориентации цилиндрических кристаллов, что сейчас не позволяет делать ни один существующий метод;
4. Данные, полученные с помощью видеогониографа и разработанного метода расчета, вносят весомый вклад в понимание таких фундаментальных свойств твердого тела, как свободная поверхностная энергия и ее анизотропия, а также влияние этих свойств на реальную форму кристалла;
5. Полученные экспериментальные и расчетные результаты могут служить основой для дальнейшего изучения влияния ограничения на форму профилированных кристаллов и развития методов управления формой с целью оптимизации процесса роста. Исключительно важными с этой точки зрения являются полученные в работе полные сечения указательной поверхности свободной поверхностной энергии.

Таким образом, все поставленные в данной работе задачи решены. Выявлены закономерности в проявлении гранных форм и других морфологических особенностей боковой поверхности профилированных кристаллов сапфира и показано их влияние на окончательную форму кристалла.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **В.Н. Маслов**, С.И. Бахолдин. Применение метода периодических цепей связей для расчета простых форм сапфира. //Конференция стран СНГ по росту кристаллов: тезисы докладов – Институт монокристаллов, Харьков, Украина, 1-5 октября 2012 г. – с. 32.
2. **В.Н. Маслов**. Применение метода ПЦС для расчета гравных граней (простых форм) сапфира. //Физико-химия и технология неорганических материалов: Тезисы докладов – Институт металлургии, Москва, Россия, 22-25 октября 2013 г. – с. 109.
3. **В.Н. Маслов**, С.И. Бахолдин. Моделирование габитусных форм кристаллов сапфира с использованием принципов подхода периодических цепей связей. //Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013»: Тезисы докладов – Московский институт стали и сплавов, Москва, Россий, 28 октября – 2 ноября 2013 г. – с. 152.
4. С.И. Бахолдин, **В.Н. Маслов**. Применение метода периодических цепей связей для расчета простых форм сапфира. //Кристаллография, том 59, № 4, с. 649-653 (2014).
5. С.И. Бахолдин, **В.Н. Маслов**. Моделирование габитусных форм кристаллов сапфира с использованием принципов подхода периодических цепей связей. //Кристаллография, том 60, № 2, с. 336-341 (2015).
6. С.И. Бахолдин, **В.Н. Маслов**. Моделирование поверхностных энергий кристаллов сапфира. //Физика твердого тела, том 57, вып. 6, с. 1213-1219 (2015).
7. С.И. Бахолдин, **В.Н. Маслов**. Метод видеогониографии для изучения ограничения кристаллов сапфира, выращенных способом Степанова. //Журнал технической физики, том 85, вып. 9, с. 132-135 (2015).

8. **В.Н. Маслов**, С.И. Бахолдин. Метод видеогониографии для изучения морфологии боковой поверхности цилиндрических монокристаллов сапфира, выращенных способом Степанова и прибор для его реализации. //Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов: Тезисы докладов - Московский институт стали и сплавов, Москва, Россия, 26-28 мая 2015 г.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Браве О. Избранные научные труды. Кристаллографические этюды – Л.: «Наука», 1974. – 420 с.
2. Donnay J.D.H., Harker D. // *Am. Mineral.* – 1937. – Vol. 22 – P. 446.
3. Hartman P., Perdok W.G. // *Am. Mineral.* – 1956. – Vol. 41 – P. 449.
4. Hartman P., Perdok W.G. // *Proc. Koninkl. Nederland. Akad. Wetenschap. Ser.* – 1952. – B55. – P. 134.
5. Hartman P., W.G. Perdok // *Acta. Cryst.* – 1955. – №8. – P. 521.
6. Hartman P. // *Phys. and Chem. Of the organic Solid State.* – 1963. – Vol. 1. – P. 369.
7. Watson G.W., Kelsey E.T., etc. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1996. – Vol. **92** – P. 433.
8. Любалин М.Д. Рост кристаллов в расплаве. Кристаллографический анализ и эксперимент – СПб.: «Наука», 2008. – 390 с.
9. Любалин М.Д. // *Изв. АН СССР, сер. физ.* – 1988. – Т 52 – № 10. – С. 1970.
10. Tasker P.W. // *Am. Ceram. Soc.* – 1984. – Vol. 10. – P. 176.
11. Mackrodt W.C., Davey R.J., etc. // *J. Crys. Growth.* – 1987. – Vol. 80 – № 2. – P. 441.
12. Causa M., Dovesi R., etc. // *Surf. Sci.* – 1989. – Vol. 215 – № 1-2. – P. 259.
13. Ellis D.E., Guo J., Lam D.J. // *J. Am. Ceram Soc.* – 1994. – Vol. 77 – № 2. – P. 398.
14. Manassidis I., Gillan M.J. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1994. – Vol. 77. – № 2. – P. 335.
15. Gay D.H., Rohl A.L. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1995. – Vol. 91 – № 5. – P. 925.
16. Blonski S., Garofalini S.H. // *Surf. Sci.* – 1993. – Vol. 295 – № 1-2 – P. 263.
17. Suzuki H., Matsubara H., etc. // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 1998. – Vol. 106. – № 12 – P. 1215.
18. Marmier A., Parker S.C. // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69. – P. 115409.
19. Kitayama M., Glaeser A.M. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2002. – Vol. 85. – № 3. – P. 611.
20. Хартман П. // *Записки Всесоюзн. Минерал. Об-ва.* – 1962. – Т. 91. – С. 672.
21. Антонов П.И., Григорьев Н.С., Вахмянин Л.П. // *Изв. АН СССР, сер. физ.* – 1972. – Т36. – №3. – С 501.

22. Антонов П.И., Бахолдин С.И., Носов Ю.Г., Калитина Е.С. // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1983. – Т47. – №2. – С 315.
23. Носов Ю.Г., Антонов П.И. // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1973. – Т37. – №11. – С 2334.
24. Носов Ю.Г., Бахолдин С.И., Крымов В.М. // ЖТФ. – 2009. – №79 (2). – С. 76.
25. Chase A.V.// J. Amer. Ceram. Soc. -1966. – Vol. 45 – № 5. – P. 233.
26. Тимофеева В.А., Лукьянова Н.И. // Кристаллография. – 1967. – Т. 12. – № 1. – С. 98.
27. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пищик В.В. Энциклопедия сапфира – Харьков: Институт монокристаллов, 2004. – 508 с.