

Атомистическое моделирование сегрегации примесей на поверхности (0001) кристалла α -Al₂O₃

В.А. Кисленко^{1,2}, С.А. Кисленко²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Объединённый институт высоких температур РАН

Для создания теоретических основ технологии высокотемпературной вакуумной очистки оксида алюминия α -Al₂O₃ [1] ключевое значение имеют данные об изменении свободной энергии примеси при ее переносе из объема кристалла в газовую фазу через поверхность. Профиль свободной энергии определяет как скорость диффузии примесей к поверхности и их последующего испарения (сублимации), так и термодинамический предел очистки по отношению к различным химическим элементам.

В этой связи в данной работе проведен расчет разности свободных энергий ΔG между поверхностным и объемным состояниями (энергии сегрегации) для большого набора двух-, трех- и четырехвалентных примесей на наиболее стабильной поверхности (0001) оксида алюминия. Данная величина определяет степень сегрегации элементов, т.е. преимущественного расположения на поверхности кристалла. Исследования кинетики удаления некоторых летучих элементов из металлов показали важность эффекта сегрегации, при котором нагрев образца в вакууме на начальной стадии сопровождается увеличением концентрации примеси на свободной поверхности, а затем уменьшением концентрации сегрегированного элемента за счет испарения [2].

Для расчетов использовался метод молекулярной механики. Применялась ионная модель оксида алюминия. Параметры взаимодействия ионов взяты из работы [3].

Обнаружено, что для трехвалентных ионов с радиусом, близким к радиусу Al, таких как Cr и Fe, энергия сегрегации близка к нулю. Это говорит об отсутствии выраженного эффекта сегрегации, что хорошо согласуется с высокой растворимостью этих элементов в корунде [4, 5]. При дальнейшем увеличении размера ионов, ΔG уменьшается, и сегрегация примесей становится энергетически выгодной. Это можно объяснить тем, что ион больших размеров приводит к значительным искажениям локальной структуры решетки, и перемещение его на поверхность способно значительно понизить энергию системы. Для достаточно больших примесей, таких как Y, расчеты предсказывают ярко выраженную сегрегацию на поверхности кристаллических зерен и незначительную растворимость в объеме, что подтверждается экспериментально [5].

Литература

1. Власкин М.С., Григоренко А.В., Жук А.З., Лисицын А.В., Шейндлин А.Е., Школьников Е.И. Синтез α -Al₂O₃ высокой чистоты из бемита, полученного гидротермальным окислением алюминия // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54, №3. С. 343-351.
2. Colin Lea, Seah M.P. Kinetics of surface segregation // Philosophical Magazine. 1977. V. 35, N. 1. P. 213-228
3. K.J.W. Atkinson, Robin W. Grimes, Mark R. Levy, Zoe L. Coull, Tim English Accommodation of impurities in α -Al₂O₃, α -Cr₂O₃ and α -Fe₂O₃ // Journal of the European Society. 2003. V. 23. P. 3059-3070
4. Salil K. Roy, Robert L. Coble Solubilities of Magnesia, Titania and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide // Journal of The American Ceramic Society. 1968. V. 51, N. 1
5. M.A. GÜLGÜN, R. VOYTOVYCH, I. MACLAREN, M. RÜHLE Cation Segregation in an Oxide Ceramic with Low Solubility: Yttrium Doped α -Alumina // Interface Science. 2002. V. 10. P. 99-110