

# СТРУКТУРА КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ САПФІРІВ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

А.Я. Штейфан, І.І. Небола

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. А. Волошина, 54

Проведено опис кристалічних утворень сапфіра  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в концепції надпросторової симетрії. Базуючись на сукупності модуляційних векторів, одержано систему рівнянь стосовно амплітуд функцій масової модуляції, отримано розклад на незвідні зображення як для ромбоєдричної так і для гексагональної установок в точці  $\Gamma$  зони Брілюєна даної структури.

*Ключові слова:* надпросторова симетрія, надгратка, модуляційні вектори, модуляційні функції, фононні спектри, динамічна матриця.

## Вступ

Для опису модульованих структур розроблена концепція надпросторової симетрії, а саме довільних періодичних або частково періодичних збурень структури з інтервалом повторення, що перевищує параметри елементарної комірки основної структури [1, 2].

Гратка сапфіра ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) характеризується просторовою симетрією  $R\bar{3}c$  ( $D_{3d}^6$ ). Її можна описати в гексагональній

(рис. 1) та ромбоєдричній (рис. 2) установках. Ромбоєдрична елементарна комірка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  містить дві формульні одиниці, тобто 10 атомів. Для такої структури коливний спектр містить 30 фононних віток. Гексагональну кристалічну комірку можна віднести до сімейства з природною  $(3a \times 3a \times 12c)$ -надграткою [3], а ромбоєдричну кристалічну комірку – до сімейства з  $(3a \times 3a \times 4c)$ -надграткою.

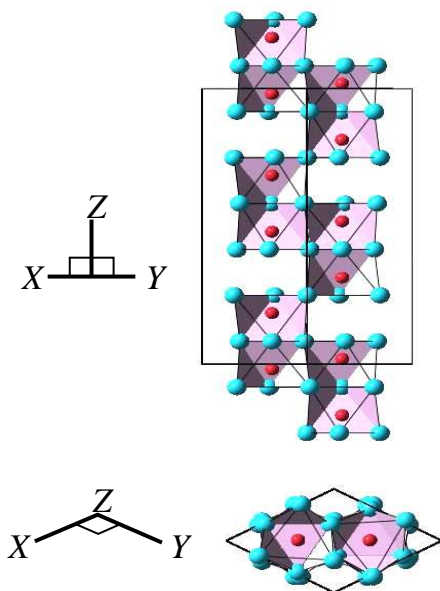


Рис. 1. Проекції гексагональної щільноупакованої двоатомної комірки структури  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

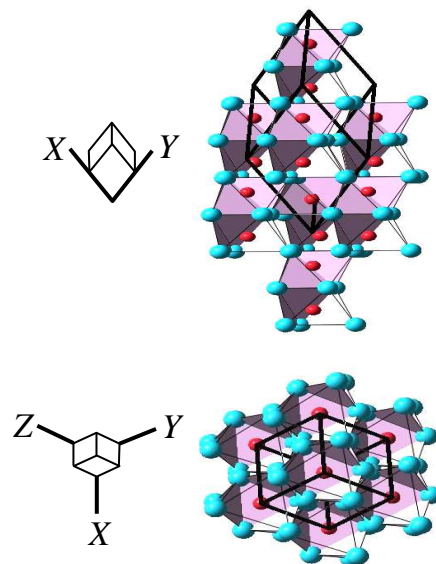


Рис. 2. Проекції ромбоєдричної щільноупакованої двоатомної комірки структури  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### Опис структури сапфіра $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Гексагональна комірка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в напрямку, перпендикулярному базисній площині (0001), представляє чергування 12 шарів:  $c3Ac1Bc2Ac3Bc1Ac2B$ , де А і В – шари іонів кисню,  $c1, c2, c3$  – суміщаються один з одним поворотом на  $120$  і  $124^\circ$ . У гексагональному осередку атоми мають наступні спеціальні позиції: А1:  $(12c) \pm (0,0,u; 0,0,u + 1/2) rh$ ; О:  $(18e) \pm (v, 0, 1/4; 0, v, 1/4; v, v, 1/4) rh$ .

Для досконалої упаковки іонів  $u, v$  рівне  $1/3$ . При опису позицій в термінах гексагонального псевдоосередку символ  $rh$  означає повторення координат  $(mnp)$ , відповідних гексагональним осям, через  $1/3, 2/3, 2/3$  і  $2/3, 1/3, 1/3$ .

У ромбоєдричному осередку [4, 5] (параметри решітки  $a = 5.12 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 55.3^\circ$ ) 4 атоми алюмінію займають позицію  $4c$  ( $x, x, x$ ;  $x = 0.105$ ) і 6 атомів кисню – позицію  $6e$  ( $x, 1/2-x, 1/4$ ;  $x = 0.303$ ) (рис. 3). Структура корунду побудована на базі дещо спотвореної щільної гексагональної упаковки атомів кисню, дві третини октаєдричних порожнеч якої зайнято атомами алюмінію в наступній послідовності шарів:  $CbBcCaBbCcB$ , де С і В шари атомів кисню,  $a, b, c$  – шари атомів алюмінію. У одному шарі октаедри  $[AlO_6]$ , сполучені ребрами в шестичленні кільця, утворюють класичний «корундовий» мотив октаєдричних з'єднань: у площині, нормальній до осі Z структури, в трьох напрямках під кутом  $60^\circ$   $[1010]$ ,  $[0110]$  і  $[1100]$  октаедри чергуються в порядку два зайнятих – один порожній. Уздовж головної осі структури октаедри  $[AlO_6]$ , «навиваючись» на вісь третього порядку, також чергуються в порядку один порожній – два зайнятих. Якщо нижній шар атомів кисню розмістити в базальній площині структури, тобто зрушити всю структуру на  $0.08c$  вниз, стане очевидним, що шари кисню чергуються рівно через  $1/6$  періоду  $c$  решітки (висоти  $0.0, 0.167, 0.333, 0.5, 0.667, 0.833$ ), але при

цьому видно, що шари алюмінію в міжіонному просторі розміщені гофровано: відстань між напівшарами алюмінію і шарами кисню уздовж Z дорівнює  $0.07c$  ( $0.91 \text{ \AA}$ ), а між самими напівшарами алюмінію –  $0.03c$  ( $0.39 \text{ \AA}$ ).

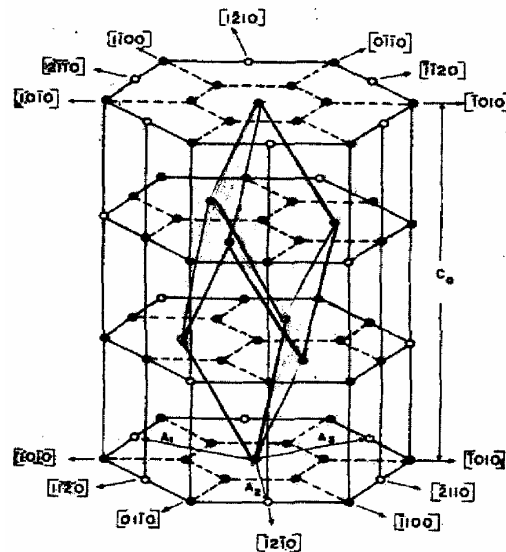


Рис. 3. Ромбоєдрична елементарна комірка сапфіра.

Така будова структури корунду є наслідком його хімічного складу. Адже при симетричному розміщенні шару атомів алюмінію строго усередині кисневого міжшарового простору координація атомів кисню повинна була бути тригональнопризматичною, але з двома вакансіями по вершинах, що енергетично невигідно. В результаті під склад з'єднання половина атомів алюмінію зміщується на  $0.2 \text{ \AA}$  вгору, а друга половина на  $0.2 \text{ \AA}$  вниз, трансформуючи вказані тригональні призми в дещо спотворені, але замкнуті координаційні тетраедри атомів кисню  $[OAl_4]$ .

### Надпросторовий опис симетрії корунду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Як було вище вказано, структуру корунду можна описати як у гексагональній, так і в ромбоєдричній установках [6]. Позиції атомів для обох установок наведені у табл. 1 та табл. 2, відповідно:

Таблиця 1  
Позиції атомів у гексагональній  
комірці сапфіра  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Атом	X	Y	Z
Al	0	0	0.35220
Al	0	0	0.64780
Al	0	0	0.85220
Al	0	0	0.14780
Al	1/3	2/3	0.01887
Al	1/3	2/3	0.51887
Al	1/3	2/3	0.31447
Al	1/3	2/3	0.81447
Al	2/3	1/3	0.68553
Al	2/3	1/3	0.18553
Al	2/3	1/3	0.98113
Al	2/3	1/3	0.48113
O	0.30630	0	1/4
O	0.69370	0	3/4
O	0	0.30630	1/4
O	0.69370	0.69370	1/4
O	0	0.69370	3/4
O	0.30630	0.30630	3/4
O	0.63963	2/3	11/12
O	1/3	0.97297	11/12
O	0.02703	0.36037	11/12
O	1/3	0.36037	5/12
O	0.02703	2/3	5/12
O	0.63963	0.97297	5/12
O	0.97297	1/3	7/12
O	2/3	0.63963	7/12
O	0.36037	0.02703	7/12
O	2/3	0.02703	1/12
O	0.36037	1/3	1/12
O	0.97297	0.63963	1/12

Таблиця 2  
Позиції атомів у ромбоєдричній  
комірці сапфіра  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Атом	X	Y	Z
Al	0.85220	0.85220	0.85220
Al	0.14780	0.14780	0.14780
Al	0.35220	0.35220	0.35220
Al	0.64780	0.64780	0.64780
O	0.55630	0.94370	1/4
O	0.44370	0.05630	3/4
O	1/4	0.55630	0.94370
O	0.94370	1/4	0.55630
O	3/4	0.44370	0.05630
O	0.05630	3/4	0.44370

Концепція надпросторової симетрії дає можливість розглядати сполуки даного типу з єдиної точки зору. Отже,

утворений простір матиме наступний обернений базис:

$$q_1 = \left[ \frac{2\pi\sqrt{3}}{9a}, 0, 0 \right], \quad q_2 = \left[ \frac{\pi\sqrt{3}}{9a}, \frac{\pi}{3a}, 0 \right]$$

$$q_3 = \left[ 0, 0, \frac{\pi}{3c} \right]. \quad (1)$$

Сукупність модуляційних векторів визначається лінійною комбінацією компонент даного оберненого базису. Повна множина векторів модуляції в елементарній комірці для гексагональної ґратки міститиме 108 хвильових векторів, для ромбоєдричної – 36 хвильових векторів. Це дозволяє записати систему рівнянь модулюючих доданків  $P_i(q_i, b^*)$  функції відносно амплітуд масової модуляції:

$$M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^{32} \rho_j(q_j, b_j^*) e^{i(q_j n - b_j^* \Delta n)}, \quad (2)$$

де вектори  $(q_i, b^*)$  є лінійні комбінації оберненого базису в межах зони Брілюєна гексагональної ґратки [7, 8] (рис. 4). Для тривимірної проекції структури:

$$M(n, 0) = \sum_{l=1}^{54} \rho_l(q_l, 0) \sum_{m=1}^{no \text{ зирці}} e^{i(q_{lm} n)}, \quad (3)$$

де  $M(n, 0)$  – маса атома в позиції  $n$ ; ( $\Delta n = 0$ ). Розв'язки даної системи рівнянь, із врахуванням всіх заповнених позицій атомами алюмінію та кисню, дають амплітуди модуляційних функцій.

При умові рівності нулю детермінанта:

$$\left| \frac{1}{\rho_0} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \frac{\rho((i-j)\mathbf{b}^*)}{\delta_{\alpha\beta}} \right| = 0, \quad (4)$$

де  $\alpha\beta - x,y,z$ ,  $\mathbf{k}$  – хвильовий вектор,  $\mathbf{q}_i$  – вектор модуляції,  $D(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i)$  – динамічні матриці визначені у  $\mathbf{k}+\mathbf{q}_i$  точці зони Брілюєна ( $i = 1, 2, \dots, 36$ ) (рис. 4), в гармонічному наближенні у над просторовому підході може бути отриманий розв'язок системи рівнянь руху атомів складного кристалу, а саме, фононний спектр, який визначається розв'язками узагальненої задачі на власні значення (4), яку у спрощеному вигляді можна записати:

$$|D - \omega^2 M| = 0, \quad (5)$$

де  $M$  – діагональна матриця, діагональні елементи якої - маси відповідних атомів.

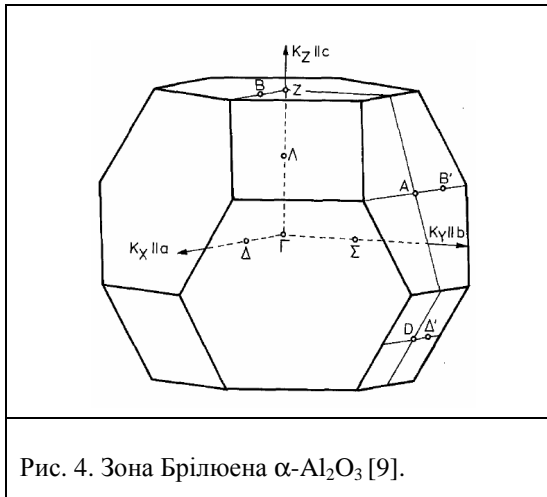


Рис. 4. Зона Брілюєна  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [9].

Побудуємо повне коливне зображення як для ромбодричної так і для гексагональної установок для даного кристалу. Для цього використаємо просторову групу  $R\bar{3}c$  ( $D_{3d}^6$ ) по Ковальову [9, 10]. Її дія на позиції атомів кристалу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  задає групу атомів, які не змінюють свого положення. Для обох установок використовуємо відповідні положення атомів (табл. 1 і табл. 2).

Якщо  $NR$  – число рівноважних точок, що не змінюють свого положення при дії елемента симетрії  $R$ , тоді

$$X(\mathbf{R}) = \sum_R \sum_{\alpha} \bar{\Delta}^-(\mathbf{R})_{\mathbf{k}\alpha, \mathbf{k}\alpha} = n_R \text{Sp}R = = N_R(1 + 2\cos\varphi_R) = X_{\text{кол}}, \quad (7)$$

де  $\varphi_R$  – кут оберту. Нехай величина  $X(\mathbf{R})$  записана у вигляді лінійної комбінації характеристик  $X^{(1)}(\mathbf{R}), X^{(2)}(\mathbf{R}) \dots$  – різних незвідних зображень групи  $G$ :

$$X(\mathbf{R}) = a_1' X^{(1)}(\mathbf{R}) + a_2' X^{(2)}(\mathbf{R}) + \dots, \quad (8)$$

тоді коефіцієнти розкладу будуть числом власних частот, що належать представленням  $D^{(1)}(\mathbf{R}), D^{(2)}(\mathbf{R}) \dots$

Коефіцієнти  $a_p'$  знаходяться із співвідношення

$$a_p' = 1/h \sum_R X(\mathbf{R}) X^p(\mathbf{R}), \quad (9)$$

де сумування проводиться по  $h$  елементам групи  $G$ .  $N_i = X_{\text{кол}} X_i$ , де  $X_i$  – характер малого представлення за Ковальовим [9, 10].

Тоді згідно формули (8) матимемо:

$$X(\mathbf{R}) = 2\tau_1 + 2\tau_2 + 3\tau_3 + 3\tau_4 + 5\tau_5 + 5\tau_6 \quad (10),$$

де  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$  – однократно вироджені незвідні зображення,  $\tau_5, \tau_6$  – двократно вироджені. В результаті ми отримуємо 30 дисперсійних віток для 10 атомного сапфіра  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що цілком співпадає з результатами розрахунків, які описані у [11] (рис. 5):

$$X(\mathbf{R}) = 2Ag_1 + 2Au_1 + 3Ag_2 + 3Au_2 + 5Eg + 5Eu \quad (11)$$

### Висновки

Розгляд і аналіз загальної системи рівнянь (2) і (3) забезпечує також можливість опису в позиціях структури поряд з масовими й інших фізичних характеристик, таких як вектор зміщення.

Це в свою чергу, дозволяє досліджувати зміну симетрії при різного роду фазових переходах. Явний вигляд масової модуляційної функції визначатиме структуру узагальненої динамічної матриці складного кристала, що дозволить досліджувати специфіку фононних спектрів речовин типу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

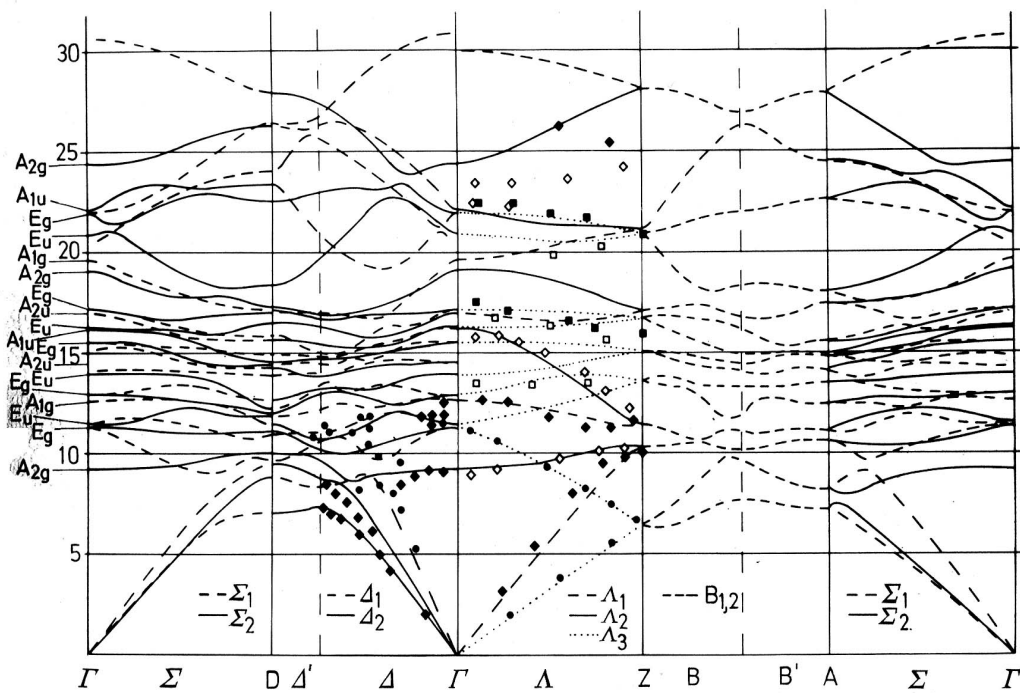


Рис. 5. Фононный спектр  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , розрахований із моделі жорстких іонів [11].

### Література

1. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Копчик А.В. Динамика решетки алмазоподобных полупроводников в концепции сверхпространственной симметрии // ФТТ. – 1990. – Т.32, №4. – С. 972-979.
2. Небола И.И., Иваняс А.Ф., Киндрат В.Я. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с  $(Sa \times Sa \times Sa)$  сверхрешеткой // ФТТ. – 1993. – Т.35, №7. – С. 1852-1866.
3. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.:Наука, 1984. – 246 с.
4. Bialas H., Stolz H.J. Lattice Dynamics of Sapphire (Corundum). Part I: Phonon Dispersion by Inelastic Scattering // Z. Phys. B. – 1975. – V. 21, № 4. – P. 321-324.
5. Schober H., Strauch D., Dorner B. Lattice dynamics of sapphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) // Z. Phys. B. – 1975. – V. 92. – P. 273-283.
6. Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П., Геометрическая микрокристаллография. – М.: МГУ – 1976. – 240 с.
7. Булеца Е.П., Горват А.А., Небола И.И. Опис структури шпінелі в концепції надпросторової симетрії // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 1998. – №2. – С. 18-21.
8. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Копчик А.В. Дисперсия фононного спектра сложных кристаллов типа NaCl в концепции сверхпространственной симметрии // ФТТ. – 1987. – Т.29, №11. – С. 3223-3232.
9. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп, т.1 – Киев: изд-во АН УССР, 1961. – 256 с.
10. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп, Т.2. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
11. Kappus W. Lattice dynamics of sapphire (corundum). Part II: calculation of the phonon dispersion // Z. Phys. B. – 1975. – V. 21, № 4. – P. 325-331.

# STRUCTURE OF THE CRYSTAL LATTICE OF SAPPHIRES $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola**

Uzhhorod National University, Voloshin Str., 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine

Description of the sapphire  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been done by using the superspace symmetry concept. From the found array of the modulation vectors, the system of equations concerning the amplitudes of the modulating items of the mass modulation function has been furnished; and irreducible presentations for both rhombohedral and hexagonal settings in the  $\Gamma$  point of the Brillouin zone of this structure have been derived.

*Key words:* superspace symmetry, supercells, modulation vectors, modulation functions, phonon spectra, dynamic matrix.

# СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ САПФИРОВ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**А.Я. Штейфан, И.И. Небола**

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. А. Волошина, 54

Проведено описание кристаллических образований сапфира  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в концепции сверхпространственной симметрии. Основываясь на совокупности модуляционных векторов, получено систему уравнений относительно амплитуд функций массовой модуляции, построено разложение на неприводимые представления, как для ромбоэдрической, так и для гексагональной установок в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна этой структуры.

*Ключевые слова:* сверхпространственная симметрия, сверхрешетка, модуляционные вектора, модуляционные функции, динамическая матрица, фононные спектры.