

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСІЇ ФОНОННИХ СПЕКТРІВ КРИСТАЛІВ α - Al_2O_3 В КОНЦЕПЦІЇ НАДПРОСТОРОВОЇ СИМЕТРІЇ

Д.І. Блецкан, А.Я. Штейфан, З.В. Цуранич,
І.І. Маргітч, І.І. Небола

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

Проведено опис кристалів α - Al_2O_3 в концепції надпросторової симетрії. Базуючись на знайденій сукупності модуляційних векторів одержана система рівнянь відносно амплітуд модулюючих доданків функції масової модуляції, розраховано дисперсійні залежності фононного спектра в деяких високо симетричних напрямках зони Брилюена кристалів α - Al_2O_3 .

Актуальною задачею є питання перенесення висновків концепції надпросторової симетрії на кристалічні утворення не кубічної сингонії. Для такого перенесення був обраний кристал α - Al_2O_3 . Нами був адаптований надпросторовий підхід, для розрахунку дисперсійних кривих в залежності від вибору позицій атомів і значень силових постійних. Розрахунки приведені як у гексагональній, так і в ромбоєдричній установах.

При цьому в якості вихідної моделі структури вибирався одноатомний протокристал гексагональної симетрії. Вказаний протокристал дозволяв виділити загальне поле локалізації можливих позицій атомів в розглядуваній структурі та сформулювати модельні дисперсійні фононні залежності. Такі об'єкти характеризується високою симетрією, відповідним базисом і носять назву структури протокристалу [1]. Вузли кристалічної ґратки надґраток розбиваються на декілька підґраток, утворюючи певний тип природної надґратки які і є структурами складних кристалів. Розбиття вузлів підґратки на певні орбіти і використання цілого ряду вакантних орбіт, дозволяє послідовно описувати кристалічну структуру складних кристалів, як недеформовану або слабо деформовану природну надґратку. Трансляційна інваріантність складної

структури при цьому задається трансляційною $3 - \text{мірною}$, або $3+d -$ (у випадку деформованої надґратки) інваріантністю протокристалу. Така надструктура з врахуванням масових, векторних і тензорних модуляційних функцій дозволяють послідовно описати, як структуру складних кристалів так і здійснити моделювання різних варіантів силових полів міжатомної взаємодії в досліджуваних структурах [2] при розрахунку дисперсії фононного спектра.

Метою даної роботи є отримання масиву модуляційних векторів, побудова узагальненої динамічної матриці та розрахунок дисперсійних залежностей фононного спектру в деяких високо симетричних напрямків зони Брилюена кристалів α - Al_2O_3 .

ґратка сапфіра (α - Al_2O_3), характеризується просторовою симетрією $R\bar{3}c$ (D_{3d}^6). Її можна описати в гексагональній (рис. 1) та ромбоєдричній (рис. 2) установах. Ромбоєдрична елементарна комірка α - Al_2O_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 ($3a \times 3a \times 12c$) – надґраткою [3], а ромбоєдричну кристалічну комірку до сімейства з ($3a \times 3a \times 4c$) – надґраткою. В якості

структури протокристал найбільш зручно вибрати гексагональну ґратку. Існують наступні гексагональні позиції атомів:

Таблиця 1. Можливі позиції атомів у гексагональній установці в структурі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. * - зірочкою позначені зайняті позиції в структурі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Атоми алюмінію	Атоми кисню
(0,0,1/6)*, (0,0,5/6), (0,0,2/3), (0,0,1/3)*, (1/3,2/3,5/6), (1/3,2/3,1/3)*, (1/3,2/3,1/2), (1/3,2/3,0)*, (2/3,1/3,1/2)*, (2/3,1/3,2/2), (2/3,1/3,1/6)*, (2/3,1/3,2/3).	(1/3,0,1/4)*, (2/3,0,3/4), (0,1/3,1/4)*, (2/3,2/3,1/4)*, (0,2/3,3/4), (1/3,1/3,3/4), (2/3,2/3,11/12), (1/3,0,11/12), (2/2,1/3,11/12), (1/3,1/3,5/12)*, (2/3,2/3,5/12)*, (2/3,0,5/12)*, (0,1/3,7/12), (2/3,2/3,7/12), (1/3,2/2,7/12), (2/3,2/2,1/12)*, (1/3,1/3,1/12)*, (0,2/3,1/12)*.

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. Використовуючи розрахункове середовище *Maple*, нами складена програма для генерування повної множини векторів модуляції в елементарній комірниці (для гексагональної ґратки – 108 хвильових

векторів, для ромбоєдричної – 36 хвильових векторів). Це дозволяє записати систему рівнянь модулюючих доданків $\rho_i(q_i, b^*)$ 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 Брилюєна гексагональної ґратки [3]. Для тривимірної проекції структури:

$$M(n, 0) = \sum_{l=1}^{54} \rho_l(q_l, 0) \sum_{m=1}^{\text{по зірці}} e^{i(q_{lm} n)} \quad (3)$$

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.

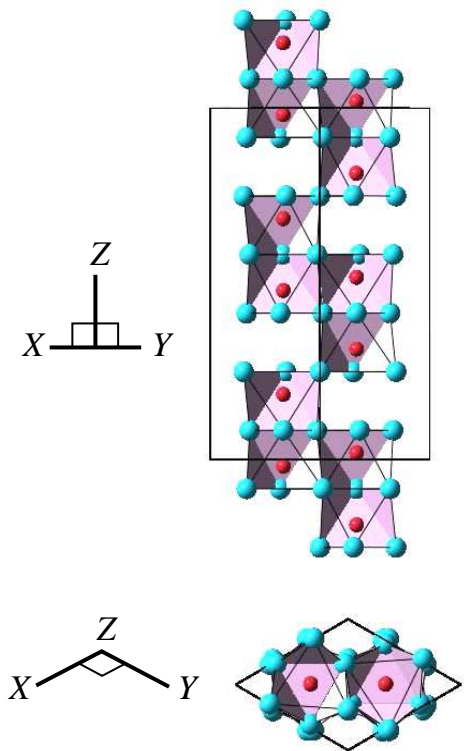


Рис.1. Проекції гексагональної щільно упакованої двоатомної комірки структури $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

структури протокристал найбільш зручно вибрати гексагональну ґратку. Існують наступні гексагональні позиції атомів:

Таблиця 1. Можливі позиції атомів у гексагональній установці в структурі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. * - зірочкою позначені зайняті позиції в структурі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Атоми алюмінію	Атоми кисню
(0,0,1/6)*, (0,0,5/6), (0,0,2/3), (0,0,1/3)*, (1/3,2/3,5/6), (1/3,2/3,1/3)*, (1/3,2/3,1/2), (1/3,2/3,0)*, (2/3,1/3,1/2)*, (2/3,1/3,2/2), (2/3,1/3,1/6)*, (2/3,1/3,2/3).	(1/3,0,1/4)*, (2/3,0,3/4), (0,1/3,1/4)*, (2/3,2/3,1/4)*, (0,2/3,3/4), (1/3,1/3,3/4), (2/3,2/3,11/12), (1/3,0,11/12), (2/2,1/3,11/12), (1/3,1/3,5/12)*, (2/3,2/3,5/12)*, (2/3,0,5/12)*, (0,1/3,7/12), (2/3,2/3,7/12), (1/3,2/2,7/12), (2/3,2/2,1/12)*, (1/3,1/3,1/12)*, (0,2/3,1/12)*.

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. Використовуючи розрахункове середовище *Maple*, нами складена програма для генерування повної множини векторів модуляції в елементарній комірниці (для гексагональної ґратки – 108 хвильових

векторів, для ромбоєдричної – 36 хвильових векторів). Це дозволяє записати систему рівнянь модулюючих доданків $\rho_i(q_i, b^*)$ 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 Брилюєна гексагональної ґратки [3]. Для тривимірної проекції структури:

$$M(n, 0) = \sum_{l=1}^{54} \rho_l(q_l, 0) \sum_{m=1}^{\text{зірці}} e^{i(q_{lm} n)} \quad (3)$$

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.

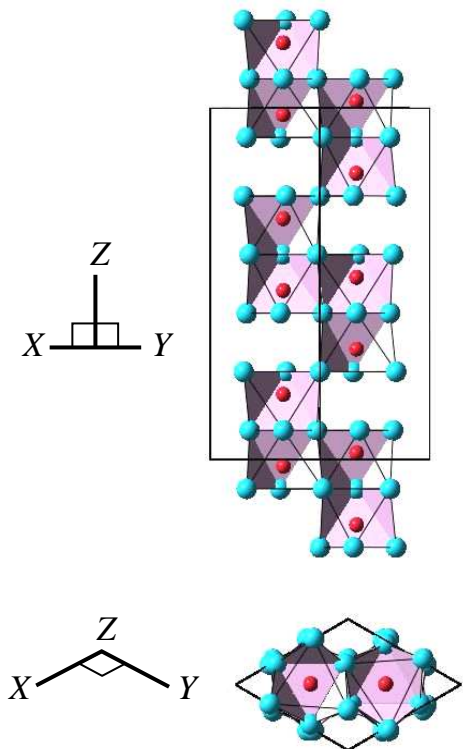


Рис.1. Проекції гексагональної щільно упакованої двоатомної комірки структури $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

структури протокристал найбільш зручно вибрати гексагональну ґратку. Існують наступні гексагональні позиції атомів:

Таблиця 1. Можливі позиції атомів у гексагональній установці в структурі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. * - зірочкою позначені зайняті позиції в структурі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Атоми алюмінію	Атоми кисню
(0,0,1/6)*, (0,0,5/6), (0,0,2/3), (0,0,1/3)*, (1/3,2/3,5/6), (1/3,2/3,1/3)*, (1/3,2/3,1/2), (1/3,2/3,0)*, (2/3,1/3,1/2)*, (2/3,1/3,2/2), (2/3,1/3,1/6)*, (2/3,1/3,2/3).	(1/3,0,1/4)*, (2/3,0,3/4), (0,1/3,1/4)*, (2/3,2/3,1/4)*, (0,2/3,3/4), (1/3,1/3,3/4), (2/3,2/3,11/12), (1/3,0,11/12), (2/2,1/3,11/12), (1/3,1/3,5/12)*, (2/3,2/3,5/12)*, (2/3,0,5/12)*, (0,1/3,7/12), (2/3,2/3,7/12), (1/3,2/2,7/12), (2/3,2/2,1/12)*, (1/3,1/3,1/12)*, (0,2/3,1/12)*.

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. Використовуючи розрахункове середовище *Maple*, нами складена програма для генерування повної множини векторів модуляції в елементарній комірниці (для гексагональної ґратки – 108 хвильових

векторів, для ромбоєдричної – 36 хвильових векторів). Це дозволяє записати систему рівнянь модулюючих доданків $\rho_i(q_i, b^*)$ 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 Брилюєна гексагональної ґратки [3]. Для тривимірної проекції структури:

$$M(n, 0) = \sum_{l=1}^{54} \rho_l(q_l, 0) \sum_{m=1}^{\text{зірці}} e^{i(q_{lm} n)} \quad (3)$$

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.

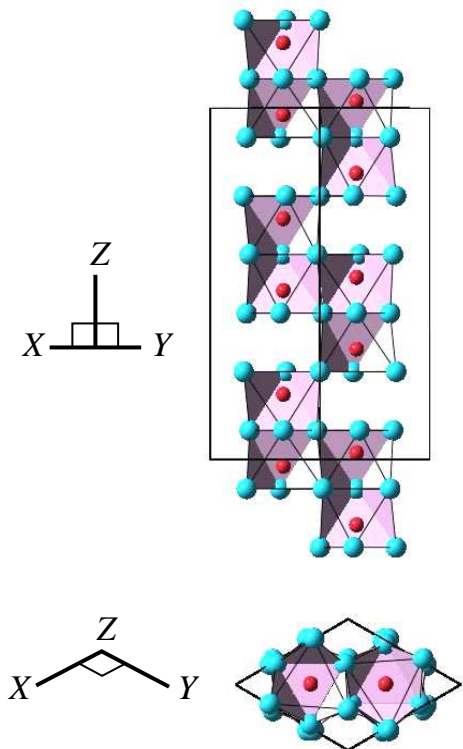


Рис.1. Проекції гексагональної щільно упакованої двоатомної комірки структури $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

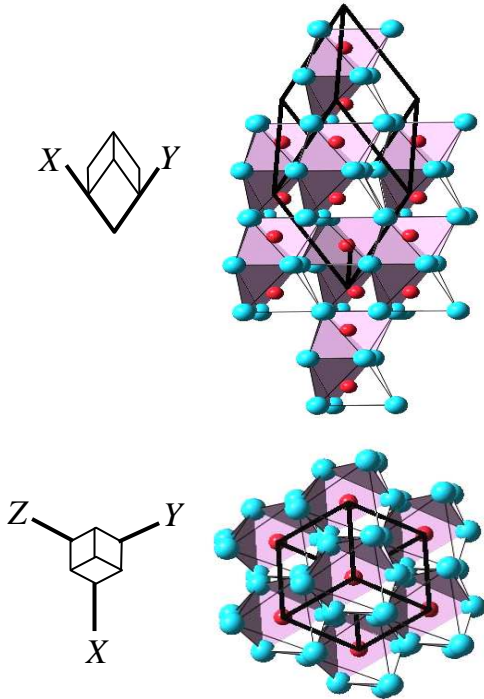


Рис.2. Проекції ромбедричної щільно упакованої двоатомної комірки структури $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблиця 2. Частота нормальних мод сапфіра в точці $q = 0$.

Представлення	Експериментальні значення [5] ω , ТГц	Розрахунок ω , ТГц
A_{1g}	19.35	20.432
A_{2u}	17.50 26.13	19.932 25.681
A_{2g}	23.33 ± 0.5 17.00	24.394 16.240
A_{1u}	22.4 ± 0.5 15.9 ± 0.2	21.497 16.224
E_g	22.53	26.501
E_u	19.05 17.07 13.26 11.55 27.03 18.72 11.60	18.535 16.785 13.521 11.439 26.511 17.768 11.969

При умові рівності нулю детермінанта [4]:

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

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 Брилюєна ($i = 1, 2, \dots, 36$), в гармонічному наближенні у надпросторовому 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.

Порівняння розрахованих дисперсних кривих (рис. 3) з даними непружного нейтронного розсіювання [5], комбінаційного розсіювання [6] та ІЧ-спектрів [7] кристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 2) показало, що у напрямку тригональної осі теоретичні та експериментальні результати добре узгоджуються між собою.

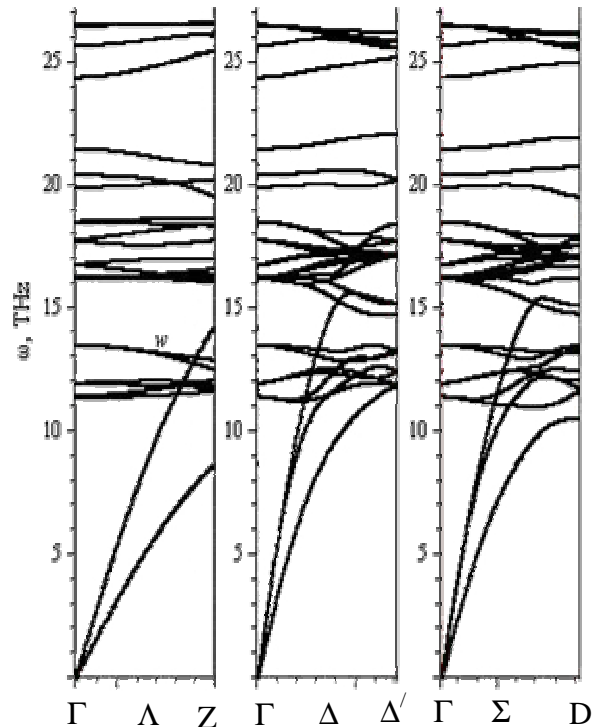


Рис.3. Дисперсія фононів в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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 типу зміщення.

Явний вигляд масової модуляційної функції визначатиме структуру узагальненої динамічної матриці складного кристала, що дозволяє досліджувати специфіку фононних спектрів речовин типу Al_2O_3 .

Література

1. 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.
2. Хачатурян Ф.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов // М.: Наука, 1974. – 384 с.
3. 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.
4. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Копчик А.В. Динамика решетки алмазоподобных кристаллов в концепции сверхпространственной симметрии // ФТТ. – 1990. – Т. 32, № 4. – С. 972–979.
5. Kappus W. Lattice dynamics of sapphire (corundum). Part II: calculation of the phonon dispersion. // Z. Phys. B. – 1975. – V. 21, № 4. – P. 325–331.
6. Barker A.S. Infrared lattice vibrations and dielectric dispersion in corundum // Phys. Rev. – 1963. – V. 132, № 4. – P. 1474–1481.
7. Watson G.H., Daniels Jr., Daniels W.B., Wang C.S. Measurements of Raman intensities and pressure dependence of phonon frequencies in sapphire // J. Appl. Phys. – 1981. – V. 52, № 2. – P. 956–958.

INVESTIGATION OF DISPERSION OF THE PHONON SPECTRA OF THE $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ CRYSTALS WITHIN THE SUPERSPACE SYMMETRY CONCEPT

**D.I. Bletskan, A.Ya. Shteyfan, Z.V. Tsuranych,
I.I. Marhitych, I.I. Nebola**

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

Description of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals has been done 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, the dispersion dependences of the phonon spectra have been calculated for the high-symmetry directions of the Brillouin zone for the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals.