

УДК 538.911+548.4

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕСТАТИСТИЧЕСКИХ ПОЛОЖЕНИЙ АТОМОВ В СТРУКТУРЕ КОРУНДА ИЗ ДАННЫХ НЕЙТРОН-ДИФРАКЦИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА НА СИЛЬНО ФРАГМЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \delta$

© 2020 г. Е. Н. Максимова<sup>а</sup>, В. И. Максимов<sup>а, \*</sup>, А. Н. Пирогов<sup>а, б</sup>,  
Р. М. Абашев<sup>б, с</sup>, А. И. Сюрдо<sup>б, с</sup>, В. И. Соколов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>с</sup>Институт промышленной экологии УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: kokailo@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.08.2018 г.

После доработки 21.09.2019 г.

Принята к публикации 21.09.2019 г.

Впервые проведено нейтронографическое исследование реальной структуры анионодефицитных монокристаллов корунда или  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \delta$  с уровнем расстехиометрии  $\delta \sim 0.001$ , применяемых в дозиметрах рентгеновского, гамма- и бета-излучений. Измерения были выполнены на двух кристаллах, выращенных методом Степанова: с концентрацией анионных вакансий  $C_a = 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (радиационно-чувствительный) и  $C_a < 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (отожженный в атмосфере кислорода, не чувствительный к радиации). В обоих случаях (при существенной фрагментированности образцов) подтверждено соответствие структуре корунда и определены параметры ее решетки, координаты атомов. Для кристалла с меньшим дефицитом кислорода ( $C_a < 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) при обработке данных рассмотрено три разных подхода относительно коррекции измеренной интенсивности. Наилучшие решения, численно идентичные в рамках рассмотренных подходов, дает модель “совершенного кристалла”. Полученный результат проверен для структуры с  $C_a = 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

**Ключевые слова:** нейтронография,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \delta$ , монокристаллы, реальная структура, дефекты в кристаллах, атомные смещения.

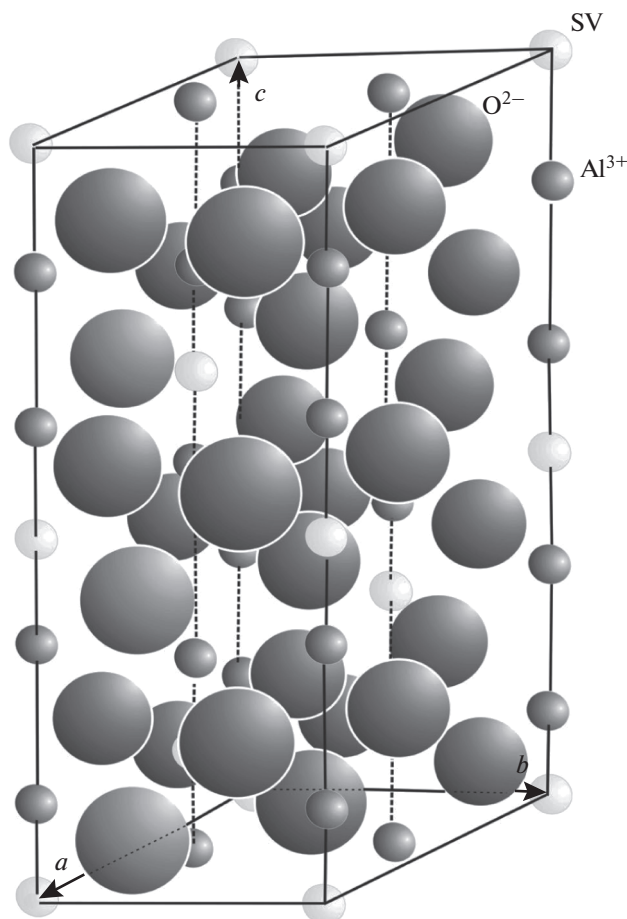
**DOI:** 10.31857/S1028096020040093

### ВВЕДЕНИЕ

Альфа-фаза оксида алюминия или  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  как природный материал известен человечеству с древнейших времен под общим названием корунд. Его окрашенные примесями разновидности в виде монокристаллов являются драгоценными, например, рубин, сапфир. Благодаря своей высокой прочности, оптической прозрачности, радиационной стойкости, возможностям к целенаправленному созданию активных оптических центров, моно- и поликристаллический  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет широкий спектр практических применений [1]. В твердотельной дозиметрии ионизирующих излучений на протяжении последних 30 лет активно используется анионодефицитная модификация (или разновидность) корунда или  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \delta$  с отклонением от стехиометрии  $\delta \sim 0.001$ , что соответствует концентрации анионных вакансий  $C_a \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Разновидность корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \delta$  обладает повышенной радиаци-

онной чувствительностью в отношении термо- и оптически стимулированной люминесценции, что позволило создавать новые детекторные материалы для дозиметров ионизирующих излучений [2–4].

Структура  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (пространственная группа  $D_{3d}^6 - R-3c$ , тригональная сингония), представляет собой слабо искаженную гексагональную плотную упаковку ионов кислорода ( $\text{O}^{2-}$ ), в которой ионы алюминия ( $\text{Al}^{3+}$ ) занимают 2/3 октаэдрических пустот в порядке, называемом “корундовым мотивом” [1, 5–7]. Фактически, из-за несоответствия размеров иона Al и занимаемой им структурной пустоты в анионной подрешетке октаэдры с вершинами на центрах ионов кислорода в плотноупакованных плоскостях образуют треугольники разной величины, что дает искажение в сетках кислородных слоев — отклонение в углах на  $4.3^\circ$  от идеальных  $60^\circ$  [1].



**Рис. 1.** Схематический чертеж гексагональной элементарной ячейки кристаллической решетки, идеализированно представляющей структуру корунда. Обозначения:  $O^{2-}$  – расположение ионов кислорода,  $Al^{3+}$  – ионы алюминия, SV – структурные вакансии (октаэдрические пустоты).

Как следует из идеализированной модели кристалла корунда, схематично представленной на рис. 1 по данным [1, 5–7], неотъемлемой чертой структуры  $\alpha-Al_2O_3$  являются вакансии. Это позволяет предполагать в реальном кристалле нарушения корундового мотива, ведущие к формированию сверхструктур, особенно вследствие целенаправленного воздействия на электронную структуру соединения. Ранее [8] нами было показано, что сверхструктуры действительно образуются, по крайней мере, в случае анионодефицитных образцов, прошедших дополнительную термообработку. Поэтому изучение реальной структуры  $\alpha-Al_2O_3$  приобретает особое значение как для потребностей практики, заключающихся в необходимости точного определения механизмов радиационной чувствительности и создания одновременно радиационно-стойких детекторных материалов [9], так и с фундаментальной точки зрения (с целью выявления зако-

номерностей формирования известных типов сверхструктур и стабильности структур дефектных соединений с выраженной направленностью межатомных связей [10, 11]).

В настоящей работе представлены статистически обработанные результаты нейтронографических исследований для двух монокристаллических образцов  $\alpha-Al_2O_3$  –  $\delta$ , вырезанных из одной булы. Один из них являлся исходным и радиационно-чувствительным, другой был отожжен в атмосфере кислорода, что привело к снижению  $C_a$  до недетектируемого уровня и к утрате его радиационной чувствительности. Для обоих образцов подтверждено соответствие их структуры структуре корунда; определены параметры их решеток и координаты ионов.

Основная методическая трудность при обработке и интерпретации данных заключалась в том, что эксперимент был проведен на фрагментированных кристаллах, вследствие чего дифракционные отражения от самого крупного блока и от многочисленных более мелких фрагментов, образующих ярко выраженную субструктуру первого порядка [1], накладываются.

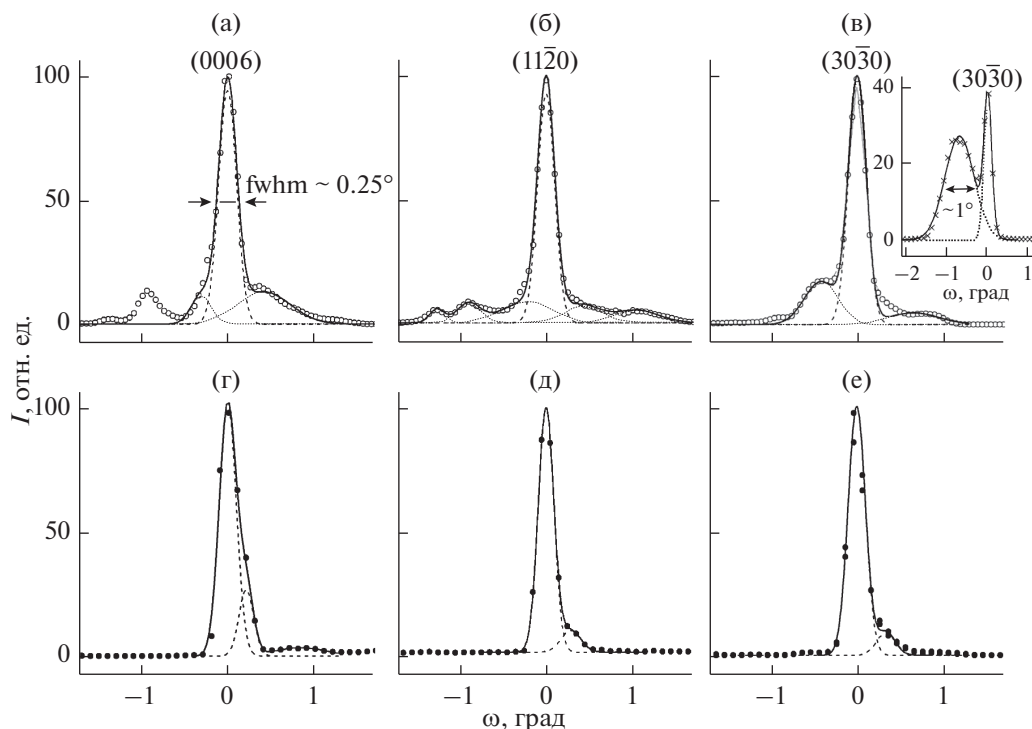
#### МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Объемные кристаллы  $\alpha-Al_2O_3$  –  $\delta$  были выращены методом Степанова в виде цилиндрических стержней диаметром 5 мм. Для изучения реальной структуры были подготовлены два образца монокристалла: первый с  $C_a = 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  был радиационно-чувствительным, второй с  $C_a < 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , отожженный в атмосфере кислорода при температуре  $T = 1700 \text{ К}$  в течение 70 часов, являлся нечувствительным к радиации. Образцы имели цилиндрическую форму, высотой и диаметром  $\sim 5 \text{ мм}$ .

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов проводились при  $T = 300 \text{ К}$  на многодетекторном дифрактометре Д7-б, предназначенном для исследования монокристаллов (реактор ИВВ-2М, г. Заречный). Длина волны падающих на образец нейтронов  $\lambda$  составляла  $1.57 \text{ \AA}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нейтронографические исследования двух исследованных нами кристаллов  $\alpha-Al_2O_3$  –  $\delta$ , исходного и отожженного, показали, что их структура соответствует корундовому мотиву. На рис. 2 приведены кривые качания (полученные методом  $\omega$ -сканирования) для структурных рефлексов (006), (110) и (300) обоих кристаллов. Как следует из рис. 2а–2в, для кристалла с наибольшим анионным дефицитом характерны единичные интенсивные отражения на фоне неоднородного га-



**Рис. 2.** Кривые сканирования кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \delta$ : анионно-дефицитного, с содержанием кислородных вакансий  $8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (а–в) и отожженного, с недостатком по кислороду менее  $10^{14} \text{ см}^{-3}$  (г–е). Точки – эксперимент, сплошные линии – описание данных, пунктирные линии – компоненты профиля. На вставке рис. 2в представлен результат сканирования рефлекса  $30\bar{3}0'$  одного из блоков анионно-дефицитного кристалла.

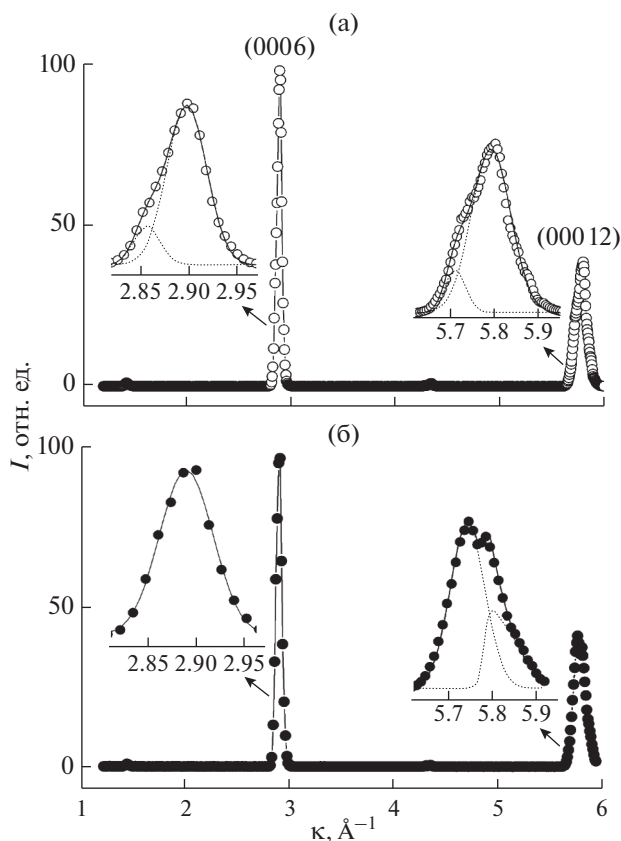
ло, т.е. кристалл представляет собой скопление фрагментов, разориентированных относительно основного массива (в пределах  $\pm 1.5^\circ - 2^\circ$ ). Как следует из данных, представленных на вставке рис. 2в, структура слабо разориентированных относительно наибольшего кристаллита блоков имеет существенно худшее качество, о чем свидетельствует уширение рефлексов от мелких блоков в 3–4 раза по сравнению с идентичными рефлексами основного кристалла. Очевидно, что кристаллическая решетка внутри каждого такого блока значительно повреждена, что в случае направленно созданного недостатка по кислороду в соединении заставляет предполагать в них наибольшее содержание анионных вакансий. В любом случае, мелкие фрагменты, слабо разориентированные друг относительно друга и относительно основного массива, исходя из полученных нами данных, можно считать концентраторами деформаций.

Согласно рис. 2г–2е, на сканах кристалла, отожженного в атмосфере кислорода, на фоне рефлекса от основного массива просматриваются единичные пики с полуширинами, примерно равными полуширине основного рефлекса. Следовательно, примененная процедура отжига, по всей видимости, устраняет сложный характер слабо-разориентированной фрагментации.

В данном исследовании структуры кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \delta$  мы не рассматриваем детально тонкие эффекты рассеяния, описанные в работе [8] и интерпретируемые как признаки сформированных суб- и сверхструктур, поэтому наиболее информативными для нас являются профили структурных рефлексов, полученные в радиальных направлениях.

На рис. 3 приведены результаты сканирования рефлексов (0006) и (00012) вдоль направления [0001] в гексагональной установке для обоих кристаллов. Как видно из представленных на рис. 3 данных, соотношения пиковых интенсивностей рефлексов кристалла с уровнем анионного дефицита  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  на качественном уровне повторяют соотношения для кристалла после отжига.

Вставки на рис. 3а, 3б иллюстрируют измеренные профили в увеличенном масштабе. Кристаллы с разным уровнем анионного дефицита в обоих случаях демонстрируют на профилях, сканированных в радиальных направлениях, признаки деформированного состояния, не равного нулю при усреднении в макрообъемах, причем описать аномальные формы экспериментально измеренных профилей можно путем введения суммы компонент. При этом профили структурных рефлексов кристалла с наибольшим анионным де-



**Рис. 3.** Картины нейтронной дифракции монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \delta$ : анионно-дефицитного, с содержанием кислородных вакансий  $8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (а) и отожженного, с недостатком по кислороду менее  $10^{14} \text{ см}^{-3}$  (б), измеренные при 300 К относительно узла (006) обратной решетки в радиальных направлениях. На вставках приведены соответствующие профили рефлексов (0006) и (0012) в увеличенном масштабе. Точки – эксперимент, сплошные линии – описание данных, пунктирные линии – функции компонент, суммированием которых достигается удовлетворительное описание.

фицитом описываются суммой двух функций Гаусса, тогда как для отражений отожженного образца оказывается необходимым вводить асим-

**Таблица 1.** Оценки интегральных интенсивностей из данных сканирования рефлексов, измеренных вдоль радиальных направлений:  $I_1^{a-d}$  – кристалла с наибольшим анионным дефицитом,  $I_1^{otz}$  – отожженного кристалла

Рефлекс	$I_1^{a-d}, \%$	$I_1^{otz}, \%$
3030	100	100
1120	9	10
0006	81	81
00012	90	89

метричные компоненты. В общем случае, исходя из сложившихся к сегодняшнему дню подходов к анализу дифракционных картин на конкретных примерах [12–18], разница в полученных описаниях картин рассеяния для двух кристаллов указывает на то, что их “сети дефектов” существенно различаются.

На основе дифракционных данных двух кристаллов с разным уровнем анионного дефицита, координаты ионов алюминия и кислорода в обоих рассмотренных случаях были определены из интегральных интенсивностей структурных рефлексов. Как следует из рис. 2, если параметры кривых одноименных брэгговских рефлексов от основного массива для монокристаллов с разным уровнем анионного дефицита практически совпадают, то для оценок интегральной интенсивности нам достаточно использовать профили, измеренные в радиальных направлениях. Эти оценки были получены нами с помощью программы Winplotg версии 2011 [19].

Расчет интегральных интенсивностей рефлексов, измеренных вдоль радиальных направлений, показал, что расхождения в наборах (с использованием нормированных результатов эксперимента) для двух кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \delta$  не превышают 2%. В табл. 1 представлены результаты для четырех тщательно измеренных профилей рефлексов обоих кристаллов.

Так как оба кристалла сильно фрагментированы и демонстрируют признаки субструктуры, представляемой совокупностью слабо разориентированных блоков, то для последующего извлечения характеристик структуры, полученные нами наборы экспериментальных интегральных интенсивностей, требуют введения поправок (коррекций). Следовательно, задача нашего нейтронографического эксперимента (в свою очередь) требует переформулировки: получить среднестатистические значения координат атомов для основного массива, при этом наиболее оптимально учесть влияние блочности структуры на результат.

В рамках настоящей работы мы проводили обработку нейтронографических данных средствами пакета FullProf [20] в опциональном режиме, предусмотренном для результатов дифракционных измерений на монокристаллах. При этом мы рассмотрели три подхода относительно корректировки значений интегральных интенсивностей, оцененных из данных эксперимента:

При первом подходе (1) обработка выполняется без коррекции интенсивностей: обрабатываются данные, полученные непосредственно из экспериментально измеренных профилей.

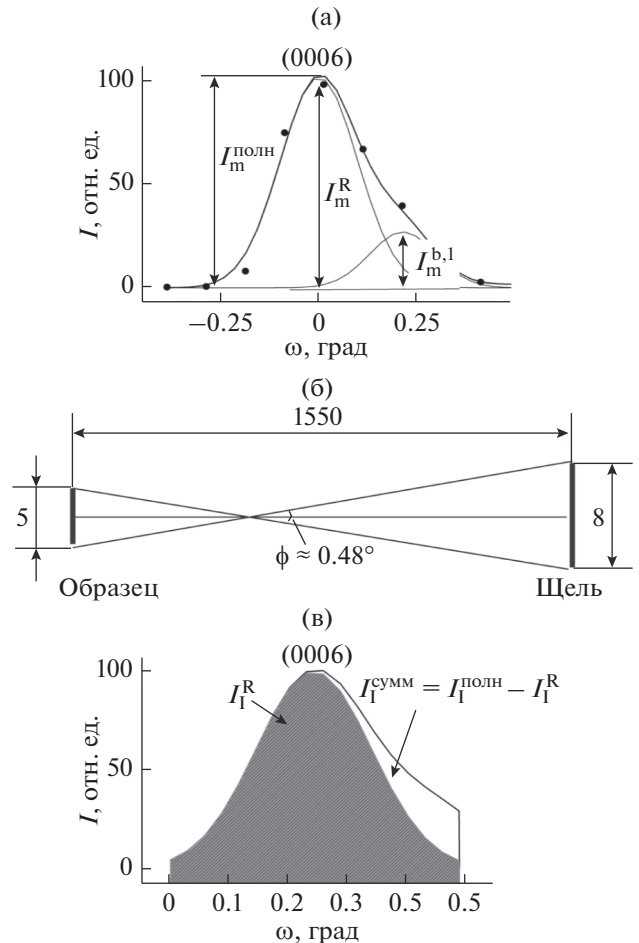
Второй подход (2) заключается в коррекции интегральных интенсивностей через данные кривых отражения по пиковой интенсивности. На

рис. 4а приведен наглядный пример анализа результатов сканирования рефлекса (0006) кристалла, отожженного в атмосфере кислорода. Как видно из представленной картины рассеяния, к дифракционным отражениям, формируемым основным массивом, добавляется вклад от блоков, повышающий пиковую интенсивность. Измеренный в тангенциальном направлении рефлекс описывается суммой вкладов от основного массива и от блоков (при этом используется исключительно функция Гаусса), после чего составляются отношения  $I_m^R/I_m^{\text{полн}}$ , где  $I_m^R$  – пиковая интенсивность рефлекса основного массива (по данным фитинга), а  $I_m^{\text{полн}}$  – пиковая интенсивность из данных эксперимента. Таким образом, в этом подходе значения интегральных интенсивностей для обработки брались за вычетом доли расхождения пиковых значений в описании рефлекса.

Третий подход (3) связан с коррекцией интенсивности с учетом поля зрения детектора дифрактометра. В этом подходе к корректировке из данных кривых отражения мы оценивали интегральные интенсивности только в пределах поля зрения сканирующего детектора. На рис. 4б приведена оптическая схема нашего нейтронографического эксперимента. Для определения численного значения угла  $\phi$ , необходимого в коррекционных расчетах, мы использовали геометрические параметры дифрактометра Д7-б: расстояние от образца до детектора (1550 мм) и ширину щели перед счетчиком (8 мм); линейный размер образца в экваториальной плоскости мы приняли равным 5 мм. Согласно расчетам, угол  $\phi$  приблизительно равен  $0.48^\circ$ .

В пределах этого углового диапазона рассматривалось описание профиля кривых отражения и составлялись отношения  $I_1^R/I_1^{\text{полн}}$ , где  $I_1^R$  – интегральная интенсивность профиля, формируемого основным массивом (по результатам фитинга), а  $I_1^{\text{полн}}$  – интегральная интенсивность по данным эксперимента. Описанный подход к коррекции данных наглядно иллюстрирует рис. 4в, полученный на примере результатов сканирования рефлекса (0006) отожженного кристалла. Откорректированные значения интегральных интенсивностей брались в соответствии с указанными отношениями для каждого тщательно измеренного рефлекса.

Введенная выше нумерация подходов к корректировке данных (1 – без коррекции интенсивностей, 2 – коррекции интегральных интенсивностей через данные кривых отражения по пиковой интенсивности; 3 – коррекции интенсивности с учетом поля зрения детектора дифрактометра) соответствует всем последующим на них ссылкам



**Рис. 4.** Иллюстрация подходов к коррекции интегральной интенсивности: а – описание кривой отражения рефлекса (0006) кристалла с наименьшим анионным дефицитом, б – оптическая схема эксперимента на дифрактометре Д7-б; в – определение вклада отражений от блоков в интегральную интенсивность рефлекса (0006) в пределах поля зрения счетчика дифрактометра.

(в т.ч. данным рисунков и таблиц) в настоящей работе.

Значения интегральных интенсивностей, оцененные непосредственно из экспериментально измеренных профилей рефлексов, сканированных в радиальных направлениях, и результаты проведенных коррекций вместе с процентным изменением первоначально полученных чисел приведены в табл. 2. Как видно из представленных в табл. 2 данных, наименьшие изменения значений характерны для набора интегральных интенсивностей для кристалла с наименьшим анионным дефицитом при коррекции по пиковым интенсивностям, тогда как при коррекции с учетом поля зрения детектора этот набор показал наибольший разброс в процентном отношении необходимых вычитаний. Для данных, получен-

**Таблица 2.** Интегральные интенсивности, оцененные из данных профилей рефлексов кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$  с содержанием кислородных вакансий менее  $10^{14}\text{ см}^{-3}$  (отожженный) и  $8 \times 10^{16}\text{ см}^{-3}$  (анионно-дефицитный), вместе с результатами корректировок, включая пересчет в проценты

Рефлекс	Без коррекции	Коррекция 1		Коррекция 2	
		значение	отн. изм., %	значение	отн. изм., %
Отожженный					
1 1 $\bar{2}$ 0	8700	8700	—	8420	—3
0 0 0 6	73350	72120	—2	63730	—13
1 1 $\bar{2}$ 3	65590	65590	—	62110	—5
1 1 $\bar{2}$ 6	64360	61350	—5	47530	—26
3 0 $\bar{3}$ 0	90010	90010	—	88510	—2
1 1 $\bar{2}$ 9	63870	63870	—	53230	—17
0 0 0 12	80010	78670	—2	69510	—13
2 2 $\bar{4}$ 6	53320	53320	—	39380	—26
Анионно-дефицитный					
1 1 $\bar{2}$ 0	3510	3230	—8	3030	—14
0 0 0 6	33680	31660	—6	29310	—13
3 0 $\bar{3}$ 0	41400	40570	—2	37230	—10
0 0 0 12	37290	33560	—10	32450	—13

ных от кристалла с наибольшим анионным дефицитом, корректировка по пиковым интенсивностям привела к более существенной разнице в вычитаемых процентах, тогда как коррекция по интегральным интенсивностям в пределах поля зрения дала более равномерные доли вычитаемого вклада от блоков.

Параметры гексагональной элементарной ячейки для структур обоих кристаллов, приведенные в табл. 3, вычислены из положений центров тяжести структурных рефлексов. Значения параметров  $a$  и  $c$ , полученные в нашем эксперименте, для обоих кристаллов оказались немного выше соответствующих значений, приведенных в литературе для сапфира при нормальных условиях ( $a = 4.759\text{ \AA}$ ,  $c = 12.992\text{ \AA}$  [1]), что объясняется

**Таблица 3.** Параметры гексагональной элементарной ячейки кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$  со структурой корунда (в фигурных скобках приведены значения для кристалла с наибольшим недостатком по аниону) и вычисленные координаты атомов: 1) без коррекции интенсивности, 2) при коррекции интенсивности через данные кривых отражения, 3) при коррекции интенсивности с учетом поля зрения счетчика дифрактометра

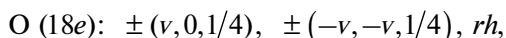
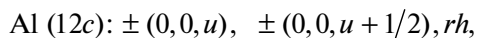
Решение	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$Z_{\text{Al}}, z/c$	$X_{\text{O}}, x/a$	$R_F$
1	4.768(5)	13.045(5)	0.139(5)	0.250(5)	5.7
2	{4.774(5)}	{13.023(5)}	0.138(5)	0.249(5)	5.8
3			0.136(5)	0.249(5)	7.7

деформированным состоянием структуры исследованных образцов, обусловленным, в том числе, и влиянием обнаруживаемых в них субструктур [8]. Последующая обработка нейтронографических данных средствами пакета Fullprof показала, что варьирование значений параметров элементарной ячейки в достаточно широких пределах, включающих также их величины из литературы [1], практически не влияют на статистические результаты расчета координат атомов, характеризующие наилучшими показателями сходимости.

В нашем случае, в рамках “известной” структуры корунда со строго определенной пространственной группой  $R\text{-}3c$  и позициями 12c и 18e, занимаемыми ионами Al и O, соответственно, уточняемыми параметрами являлись координаты  $Z_{\text{Al}}$  и  $X_{\text{O}}$  для ионов кислорода и алюминия, коэффициенты экстинкции и так называемый “масштабный фактор” [20, 21]. Мы не варьировали числа заполнения позиций, поскольку наибольший анионный дефицит для исследованных нами кристаллов составлял порядок 0.001 на формульную единицу, т.е. пренебрежимо мал. Поскольку число рефлексов, измеренных в нашем эксперименте на монокристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$  с достаточной точностью, не превышало 10, т.е. статистически мало, при проведении расчетов мы использовали однопараметрическую модель экстинкции [18].

Используя для описания структуры корунда гексагональную установку ромбоэдрической ре-

шетки получаем [21], что координаты ионов задаются следующей записью:



где  $rh$  подразумевает добавление  $(1/3, 2/3, 2/3)$  и  $(2/3, 1/3, 1/3)$  к предшествующим координатам [22, 23]. При этом, согласно о данным работы [23],  $u = 0.35219(1)$ ,  $v = 0.30633(5)$ .

Данные, полученные нами на сильно фрагментированных кристаллах, отражают значения “средних по кристаллу” величин. В качестве стартовых значений для определения координат атомов нам было удобнее взять  $u = 0.148(5)$ ,  $v = 0.306(5)$ , что в пределах измерительной точности нашего дифрактометра вполне отвечает структурной модели корунда из работ [22, 23].

Как следует из соображений симметрии [21], в задаче определения координат ионов в структуре корунда (пр. гр.  $R\text{-}3c$ ) уточняемые параметры  $Z_{\text{Al}}$  (соответствующий параметру  $u$  в работе [22]) и  $X_{\text{O}}$  (отвечающий параметру  $v$  в работе [22]) имеют смысл координат  $z$  и  $x$  ионов (соответственно) алюминия и кислорода в пределах асимметричной ячейки. Эти параметры сначала были уточнены при использовании данных для кристалла с наименьшим анионным дефицитом, представленных тремя наборами интегральных интенсивностей (в соответствии с выше введенными обозначениями 1, 2 и 3 в зависимости от подхода к коррекции) восьми рефлексов согласно табл. 2. Результаты расчетов представлены в табл. 3, в которой подходы к коррекциям также пронумерованы соответственно 1, 2 и 3, а значения приведены в относительных координатах:  $Z_{\text{Al}} = z/c$ ,  $X_{\text{O}} = x/a$ . Полученные высокие значения параметра экстинкции формально соответствуют структуре “идеального кристалла” [20, 24, 25].

Как видно из табл. 3, полученные числовые значения координат атомов при трех подходах относительно коррекции исходных данных оказались идентичны, т.е. слабо чувствительны к проведенной корректировке. В последней колонке табл. 3 также приведены значения кристаллографических  $R$ -факторов  $R_F$ , характеризующих качество проведенного анализа. Пригодность результатов, полученных из оценок интегральных интенсивностей кристалла с наименьшим анионным дефицитом, была установлена и для набора данных от четырех рефлексов радиационно-чувствительного образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ , примерно с теми же самыми значениями  $R$ -факторов. Координаты атомов, приведенные в табл. 3, оказываются подходящими для описания структуры обоих изученных в работе кристаллов, что на качественном уровне наглядно показывает неизменность статистических характеристик реальной структуры в

пределах исследованной анионной дефектности при усреднении на макрообъемах исследованных образцов.

В табл. 4 приведены результаты пересчета координат и значения межионных расстояний (в  $\text{\AA}$ ) для структур обоих образцов в соответствии с определенными параметрами элементарных ячеек. Полученные таким образом характеристики позволяют сравнить “идеализированную модель” структуры корунда, достаточно подробно описанную в [1], с результатом синтеза структуры, полученным в настоящей работе. Наглядная иллюстрация этого сравнения приведена на рис. 5. На рис. 5а, 5б представлена схема расположения атомов структурного фрагмента, построенного на паре центральных ионов Al–Al. Межатомные расстояния на рис. 5а указаны в соответствии с [1]. Напомним, что в идеализированной модели структуры корунда параметры решетки в гексагональной установке при нормальных условиях равны  $a = 4.759 \text{\AA}$  и  $c = 12.992 \text{\AA}$ . Значения координат ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в асимметричной ячейке в относительных единицах равны соответственно  $Z_{\text{Al}} = 0.148(5)$ ,  $X_{\text{O}} = 0.306(5)$ . Записанные таким образом характеристики структуры мы опробовали в обработке набора интегральных интенсивностей без коррекции от кристалла с наименьшим анионным дефицитом. Полученная функция  $F_{\text{obs}}^2(F_{\text{calc}}^2)$ , характеризующая наилучшее решение (которое в ходе обработки также оказалось отвечающим идеальному кристаллу) с  $R_F = 8.2$ , приведена на рис. 5в.

Поскольку (согласно данным табл. 3, 4) полученные в настоящей работе значения структурных характеристик при всех трех подходах к коррекции интегральных интенсивностей оказались для обоих кристаллов численно идентичными, сравнение на рис. 5 “идеализированной модели” структуры корунда с результатом синтеза структуры, полученным в настоящей работе, в достаточной степени иллюстрируется данными обработки набора рефлексов кристалла с наименьшим анионным дефицитом без каких-либо коррекций. На рис. 5б приведена схема структурного фрагмента, аналогичного изображенному на рис. 5а, с указанием расстояний, соответствующих решению 1 из табл. 4 для отожденного кристалла. На рис. 5г приведена разностная кривая для этого решения. Как следует из схемы рис. 5б, в синтезированной нами структурной модели значения расстояний между ионами Al–Al, образующими центральную пару, при сравнении с идеальной структурой корунда оказываются значительно повышенными. В результате этого межатомные расстояния Al–O инвертируются.

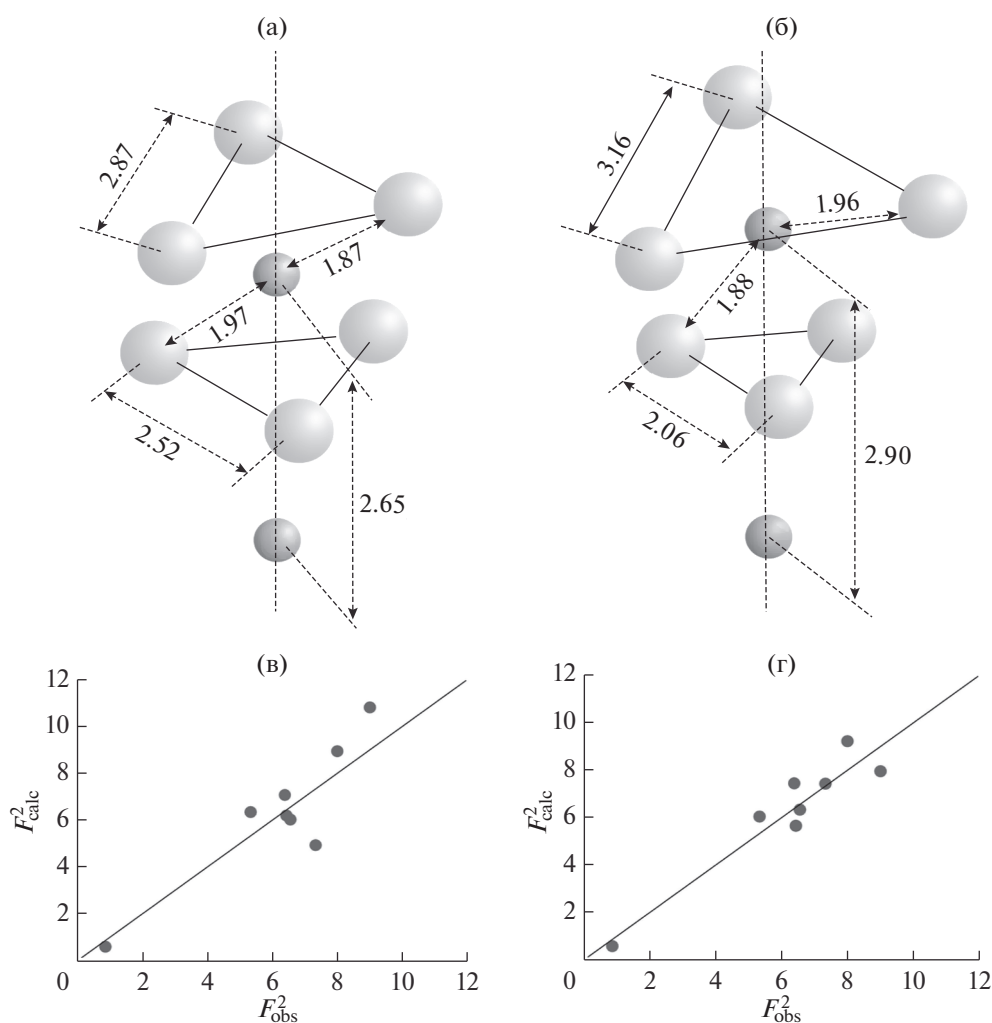
Полученный нами в настоящей работе воспринимаящийся парадоксально результат следует понимать исключительно статистически. Син-

**Таблица 4.** Пересчет координат и межионные расстояния, согласно результатам проведенной обработки данных, в структуре кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \delta$  с содержанием кислородных вакансий менее  $10^{14} \text{ см}^{-3}$  (отожженный) и  $8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (анионно-дефицитный)

Решение		$Z_{\text{Al}}, \text{ \AA}$	$X_{\text{O}}, \text{ \AA}$	Al–Al <sup>(c)</sup>	Al–O <sup>(1)</sup>	Al–O <sup>(2)</sup>	Al–Al <sup>(ab)</sup>
1	Отожженный	1.813	1.192	2.90	1.88	1.96	2.85
2		1.800	1.187	2.92	1.88	1.96	2.85
3		1.774	1.187	2.97	1.90	1.95	2.86
1	Анионно-дефицитный	1.810	1.194	2.89	1.87	1.96	2.85
2		1.797	1.189	2.92	1.88	1.96	2.85
3		1.771	1.189	2.97	1.90	1.95	2.87

тез кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в рамках направленного создания множественных дефектов в анионной подрешетке методом Степанова подразумевает высокие градиенты температур, существенную

термодинамическую неравновесность. Названные условия приводят к неконтролируемой генерации трехмерных образований из собственных дефектов, задающих формирование разных типов



**Рис. 5.** Схемы расположения атомов структурного фрагмента на паре центральных ионов Al–Al с указанием межатомных расстояний в соответствии с [1] (а) и с полученным нами решением (б), с функциями  $F_{\text{obs}}^2$  ( $F_{\text{calc}}^2$ ) для решения с параметрами из [1] (в) и для наилучшего решения в рамках настоящей работы (г).



субструктур [1, 8], обуславливающих, в том числе, деформированные состояния с характеристиками деформации не равными нулю при усреднении в макрообъемах. Поэтому в полученной нами структурной модели значительные смещения атомов относительно их положений в идеальной структуре отражают статистику, определяемую сильно поврежденной реальной структурой. Как мы уже отмечали при рассмотрении данных рис. 3, существенные различия в структуре двух кристаллов отражаются в разных проявлениях сети дефектов. При этом, на первый взгляд, наиболее правилен подход к коррекции интегральных интенсивностей с учетом поля зрения детектора дифрактометра. Именно в рамках указанного подхода следовало бы ожидать самый точный результат настоящей работы. Однако, среди значений  $R_F$ -фактора, приведенных в табл. 3, для решения, полученного исходя из обсуждаемого подхода, фактор сходимости  $R_F$  хуже, чем в двух других рассмотренных случаях. Заметим здесь же, что значение  $R_F = 8.2$  для решения, получающегося подстановкой характеристик структуры корунда из литературы, того же порядка, что и  $R_F$ , приведенные в табл. 3.

Таким образом, применение среднестатистического подхода к извлечению характеристик структуры из дифракционных данных, полученных на сильно фрагментированных кристаллах, даже при попытках учесть влияние фрагментированности с самой высокой точностью, приводит к существенному искажению результата или “миражу” относительно реальных положений атомов. Для получения более достоверных сведений о реальной структуре из дифракционных измерений, особенности результата которых рассмотрены в настоящей работе, следует вводить адекватные модели повреждений структуры, соответствующие в каждом конкретном случае наблюдаемым признакам “деталей состава” “сети дефектов”. Выказанные таким образом соображения определенно указывают на необходимость существенного усложнения анализа данных и подразумевают весьма кропотливую работу относительно выбора подходов к моделированию дефектности структуры. Это связано с тем, что в рассматриваемом случае неравномерно распределенные точечные дефекты, дислокации, дефекты упаковки и трехмерные образования при разных сочетаниях всех возможных типов повреждений обуславливают проявление на дифракционных картинах признаков макродеформации в материале.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных нейтронного рассеяния на сильно фрагментированных кристаллах анионно-дефицитного сапфира вы-

полнено моделирование структуры. Достигнутый результат описывает картины рассеяния на качественном уровне. Данные проанализированы при использовании трех подходов к коррекции оценок интегральной интенсивности рефлексов от основного массива. Наилучшие решения в модели “совершенного кристалла” однотипны для обоих кристаллов при всех трех подходах.

Среднестатистические значения координат атомов показывают повышенные (в сравнении со справочными данными) расстояния между центральной парой ионов алюминия, что качественно меняет “структурный рельеф” в идеализированном представлении. Полученный результат следует понимать, как отражение деформационных тенденций, поскольку он основывается на характеристиках “качества структуры” основного фрагмента без учета природы деформированного состояния и особенностей рассеяния на блоках – концентраторах деформаций.

Физической основой инвариантности статистических характеристик, выявленной для двух кристаллов, может служить разница в деформированных состояниях через различия в “сети дефектов” обеих структур. Для большего доверия к установленной статистике, а также с целью выхода на получение надежных данных о реальной структуре исследованных объектов, требуются исследования на менее фрагментированных кристаллах.

Вместе с тем, объемная доля “концентраторов деформаций” в анионно-дефицитном кристалле соизмерима с основным массивом, что не позволяет снять с нее ответственность за необычные электронно-оптические свойства материала.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием “УНУ НМК ИФМ” в рамках государственного задания по теме “Поток” Г.р. АААА-А18-118020190112-8 при частичной поддержке гранта № 18-10-2-22 программы фундаментальных исследований УрО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пищик В.В.* Энциклопедия сапфира. Харьков: Институт монокристаллов, 2004. 508 с.
2. *Yukihara E.G.* Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications / Ed. Yukihara E.G., McKeever S.W.S. Chichester: Wiley, 2011. 370 p.
3. *Мильман И.И., Моисейкин Е.В., Никифоров С.В.* // Журн. прикладной спектроскопии. 2005. Т. 72. № 1. С. 140.  
<https://doi.org/10.1007/s10812-005-0047-z>
4. *Surdo A., Abashev R., Milman I., Vlasov M.* // Radiation Measurements. 2016. V. 90. P. 192.  
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.12.027>

5. *Келли А., Гровс Г.* Кристаллография и дефекты в кристаллах: пер.с англ. М.: Мир, 1974. 496 с.
6. *Kronberg M.L.* // Acta Metallurgica. 1957. V. 5. № 9. P. 507.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(57\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(57)90090-1)
7. *Huang T., Parrish W., Masciocchi N. et al.* // Adv. X-Ray Anal. 1990. V. 33. P. 295.
8. *Maksimov V.I., Sokolov V.I., Surdo A.I. et al.* // IOP Conference Series: Material Science and Engineering. 2017. V. 169. P. 012017-1.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/169/1/012017>.
9. *Сурдо А.И.* Радиационно-оптические и эмиссионные свойства широкозонных анионодефектных оксидов с пониженной симметрией: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07. Екатеринбург. Уральский государственный технический университет, 2007. 405 с.
10. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 656 с.
11. *Ремпель А.А., Гусев А.И.* Нестехиометрия в твердом теле. М.: Физматлит, 2018. 640 с.
12. *Пинес Б.Я.* Лекции по структурному анализу. Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1967. 477 с.
13. *Grzanic G.* // Philos. Mag. A. 1985. V. 52. № 2. P. 161.  
<https://doi.org/10.1080/01418618508237617>
14. *Nikolin B., Babkevich A.* // Phase Transitions. 1989. V. 16/17. P.555.  
<https://doi.org/10.1080/01411598908245731>
15. *Yi J., Canright G.S.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 9. P. 5198.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.5198>
16. *Hansen T.S., Koza M.M., Kuhs W.F.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 285104-1. .  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/28/285104>
17. *Turneaure S.J., Gupta Y.M.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 033513-1.  
<https://doi.org/10.1063/1.3187929>
18. *Gosk J. B.* // Cryst. Res. Technol. 2010. V. 45. № 5. P. 465.  
<https://doi.org/10.1002/crat.200900695>
19. *Roissel T., Rodriguez-Carvajal J.* Winplotr, a graphic tool for powder diffraction. LLB, CEA-CNRS, France (2017). Available: <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr/winplotr.htm>.
20. FULLPROF Suite. Crystallographic tools for Rietveld, profile matching & integrated intensity refinements of X-ray and/or neutron data. 2006. The FullProf team. Available: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
21. International Tables for Crystallography. Vol. A. Space Group Symmetry. / Ed. Hahn T. The international union of crystallography. Springer, 2005. 911 p.
22. *Izumi F., Asano H., Murata H. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 1987. V. 20. № 5. P. 411.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889887086382>
23. *Darriba G.N., Renteria M., Petrilli H.M. et al.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 075203-1.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075203>
24. *Бэкон Д.* Дифракция нейтронов. Москва: Изд-во иностранной литературы, 1957. 256 с.
25. *Нозик Ю.З., Озеров П.П., Хенниг К.* Структурная нейтронография. Т. 1. Москва: "Атомиздат", 1979. 344 с.

## Evaluation of the Mean-Statistic Site Locations of Atoms in the Corundum Structure From the Data of Neutron-Diffraction Experiment Performed on Strong-Fragmented Crystals of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$

E. N. Maksimova<sup>1</sup>, V. I. Maksimov<sup>1, \*</sup>, A. N. Pirogov<sup>1,2</sup>, R. M. Abashev<sup>2,3</sup>, A. I. Surdo<sup>2,3</sup>, V. I. Sokolov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University Named After the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

<sup>3</sup>Institute of Industrial Ecology of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620990 Russia

\*e-mail: kokailo@rambler.ru

The real structures of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$  anion-deficient corundum crystals characterized by  $\delta \sim 0.001$  lack-stoichiometry level allowed to use these crystals in X-Ray, gamma and beta dosimetry have been neutronographically investigated for the first time. The neutron scattering measurements were performed on two crystals sintered by Stepanov's method, the anion vacancies contents were  $C_a = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  for the radiation-sensitive crystal and  $C_a < 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  for the crystal taken after annealing on the oxygen atmosphere and lost to its sensitivity to radiation. With pronounced indications on essential fragmentness revealed from attestation of these two crystals, in both cases the corundum structure was recognized, the lattice parameters and atomic coordinates were found. Three approaches are considered to process the neutron scattering data obtained from the smallest oxygen deficient crystal ( $C_a < 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ), with measured intensities corrected by different ways. The best results being numerically identity in the frame over all three considered approaches are extracted from the "ideal crystal" model. The obtained results were verified for the structure characterized by  $C_a = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

**Keywords:** neutronography,  $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ , single crystals, real structure, crystal defects, atomic displacements.