

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации

**ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ
УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)**

ДАВЫДОВ В.Н.

**МАТЕРИАЛЫ И ЭЛЕМЕНТЫ
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

Учебное пособие по курсу «Материалы и элементы электронной техники»
для студентов специальности 210105

Томск 2007

ВВЕДЕНИЕ

Современный научно-технический прогресс неразрывно связан с разработкой и применением новых материалов. Именно материалы стали основой при решении многих инженерных задач по созданию сложнейшей радиоэлектронной аппаратуры. По этой причине важно знать основные свойства материалов электронной техники, их возможные сочетания.

В настоящее время номенклатура материалов, используемых в электронном приборостроении, насчитывает несколько тысяч наименований, и этот список продолжает увеличиваться. Поэтому перед началом решения задачи по созданию нового электронного прибора или устройства необходим выбор материалов, предполагаемых для использования в разработке. Как правило, отбор по одному параметру не дает удовлетворительного результата: удовлетворяя поставленным требованиям по одним свойствам, эти материалы могут оказаться неприменимы по другим. Поэтому правильный выбор материалов проводится по ряду параметров и свойств и, значит, разработчикам электронной аппаратуры необходимо знать основной набор уже имеющихся материалов, а также закономерности их изменения в различных условиях эксплуатации. Кроме знания имеющихся материалов зачастую приходится синтезировать новые материалы с требуемыми свойствами. Реализация этой задачи возможна лишь при установлении тесной связи между микроскопическим строением вещества и его макроскопическими свойствами.

Среди материалов электронной техники особое место в электронном приборостроении занимают кристаллы. Это связано с тем, что обладая различными свойствами, кристаллы дают возможность построения приборов по функциональному преобразованию электрических сигналов за счет использования их физических свойств. К таким кристаллам относятся полупроводники различного химического состава, пьезоэлектрики, оптически активные кристаллы, пироэлектрики, сегнетоэлектрики и т.д. Широкое применение кристаллов в электронике ставит задачу подготовки специалистов, способных не только грамотно работать с уже имеющейся аппаратурой, но и разрабатывать приборы и устрой-

ства с более совершенными характеристиками и более широкими функциональными возможностями. Это предполагает наличие у специалистов по электронной технике глубоких фундаментальных знаний по различным областям твердотельной электроники, в основе которых лежат кристаллография, кристаллофизика и физика твердого тела.

Учебное пособие состоит из двух частей. Первая часть пособия «Основы кристаллографии и кристаллофизики» посвящена основным способам описания структуры элементарной ячейки, принципы формирования точечных групп симметрии кристаллов, с позиции теории симметрии описана структура кристаллов, а также изложены основные положения математического аппарата кристаллофизики – тензорного исчисления. При этом для понимания излагаемого материала дается физическая интерпретация каждой из рассматриваемых операций. Рассмотрены свойства точечных элементов симметрии, принципы составления стереографической проекции и международного символа точечной группы. Симметрия физических свойств кристаллов излагается с применением фундаментальных принципов кристаллофизики.

Во второй части пособия «Основы кристаллографии и физики твердого тела» сформулированы общие правила определения симметричных свойств тензора и его ранга, описывающего физические свойства кристаллов, показаны способы математического описания и предсказания физических явлений в кристаллических веществах с применением элементов тензорного исчисления. Здесь же приведено описание конкретных физических свойств кристалла, описываемых тензорами первого, второго, третьего и четвертого рангов, которые используются или могут быть использованы в электронном приборостроении. В последних главах второй части учебного пособия рассмотрены свойства жидких кристаллов и сверхпроводников с позиций их использования в электронном приборостроении.

2. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О МАТЕРИАЛАХ ЭЛЕКТРОНОЙ ТЕХНИКИ

2.1. Классификация материалов по свойствам

Материалы, используемые в электронной технике, подразделяют на электротехнические, конструкционные и материалы специального назначения.

Электротехническими называют материалы, характеризующиеся определенными свойствами по отношению к электромагнитному полю и применяемые в технике с учетом этих свойств. Практически различные материалы подвергаются воздействиям как отдельно электрических или магнитных полей, так и их совокупности. По поведению в магнитном поле электротехнические материалы подразделяют на *сильномагнитные* (магнетики) и *слабوماгнитные*. Первые нашли особенно широкое применение в технике благодаря их магнитным свойствам. По поведению в электрическом поле материалы подразделяют на проводниковые, полупроводниковые и диэлектрические.

Большинство электротехнических материалов можно отнести к слабوماгнитным или практически немагнитным. Среди магнетиков различают проводящие, полупроводящие и практически непроводящие магнетики, что определяет частотный диапазон их применения.

Проводниковыми называют материалы, основным электрическим свойством которых является сильно выраженная электропроводность. Их применение в технике обусловлено в основном этим свойством, определяющим высокую удельную электрическую проводимость при нормальной температуре.

Полупроводниковыми называют материалы, являющиеся по удельной проводимости промежуточными между проводниковыми и диэлектрическими материалами и отличительным свойством которых является сильная зависимость удельной проводимости от концентрации и вида примесей или различных дефектов, а также в большинстве случаев от внешних энергетических воздействий (температуры, освещенности и т. п.).

Диэлектрическими называют материалы, основным электрическим свойством которых является способность к поляризации и в которых возможно существование электростатического поля. Реальный (технический) диэлектрик тем

ближе к идеальному, чем меньше его удельная проводимость и чем слабее у него выражены механизмы поляризации, связанные с рассеиванием электрической энергии и выделением теплоты.

При применении диэлектриков - одного из наиболее обширных классов электротехнических материалов - четко определилась необходимость использования как пассивных, так и активных свойств этих материалов.

Пассивные свойства диэлектрических материалов используются, когда их применяют в качестве электроизоляционных материалов и диэлектриков конденсаторов обычных типов. Электроизоляционными материалами называют диэлектрики, которые не допускают утечки электрических зарядов, т. е. с их помощью отделяют электрические цепи друг от друга или токоведущие части устройств, приборов и аппаратов от проводящих, но не токоведущих частей (от корпуса, от земли). В этих случаях диэлектрическая проницаемость материала не играет особой роли или она должна быть возможно меньшей, чтобы не вносить в схемы паразитных емкостей. Если материал используется в качестве диэлектрика конденсатора определенной емкости и наименьших размеров, то при прочих равных условиях желательно, чтобы этот материал имел большую диэлектрическую проницаемость.

Активными (управляемыми) диэлектриками являются сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, электролюминофоры, материалы для излучателей и затворов в лазерной технике, электреты и другие.

Проводники. Условно к проводникам относят материалы с удельным электрическим сопротивлением $\rho < 10^{-5}$ Ом·м, а к диэлектрикам - материалы, у которых $\rho > 10^8$ Ом·м. При этом надо заметить, что удельное сопротивление хороших проводников может составлять всего 10^{-9} Ом·м, а у лучших диэлектриков превосходить 10^{16} Ом·м. Удельное сопротивление полупроводников в зависимости от строения и состава материалов, а также от условий их эксплуатации может изменяться в пределах $(10^{-5} \div 10^8)$ Ом·м. Хорошими проводниками электрического тока являются металлы. Из всех химических элементов лишь два-

дцать пять являются неметаллами, причем двенадцать элементов могут проявлять полупроводниковые свойства. Но кроме элементарных веществ существуют тысячи химических соединений, сплавов или композиций со свойствами проводников, полупроводников или диэлектриков. Четкую границу между значениями удельного сопротивления различных классов материалов провести сложно. Например, многие полупроводники при низких температурах ведут себя подобно диэлектрикам. В то же время диэлектрики при сильном нагревании могут проявлять свойства полупроводников. Качественное различие состоит в том, что для металлов проводящее состояние является основным, а для полупроводников и диэлектриков - возбужденным.

Развитие электронной техники потребовало создания материалов, в которых специфические высокочастотные свойства сочетаются с необходимыми физико-механическими параметрами. Такие материалы называют *высокочастотными*.

Для понимания электрических, магнитных и механических свойств материалов, а также причин старения материалов нужны знания их химического и фазового состава, атомной структуры и структурных дефектов.

2.2. Виды химической связи

Основными элементарными частицами, из которых построены все известные нам вещества, являются протоны, нейтроны и электроны.

Спектры уединенных атомов характеризуются определенными линиями и называются линейчатыми. Дискретная (линейчатая) природа энергетического спектра изолированных атомов подтверждается экспериментами по исследованию поглощения и излучения паров различных веществ.

Атомы, ионы, молекулы. Газы, жидкие и твердые тела могут состоять из атомов, молекул или ионов. Размеры атомов порядка одного или нескольких ангстрем (10^{-10} м). При сближении атомов до расстояния порядка нескольких ангстрем между ними проявляются силы взаимодействия. В зависимости от характера движения электронов в соседних атомах эти силы могут быть силами отталкивания или притяжения. В последнем случае атомы могут соединяться с вы-

делением энергии, образуя устойчивые химические соединения. Электроны внутренних полностью заполненных оболочек не участвуют в образовании химических связей. Химические свойства атомов определяются строением внешней, не полностью заполненной электронами оболочки. Электроны, находящиеся во внешней оболочке, называют валентными.

Различают несколько видов химической связи.

Гомеополлярная (ковалентная) связь. При этой связи у веществ объединение атомов в молекулу достигается за счет электронов, которые становятся общими для пар атомов. Плотность отрицательно заряженного электронного облака между положительно заряженными ядрами получается наибольшей. Пример - молекула H_2 . Такую связь называют гомеополлярной или ковалентной. Перекрывание электронных облаков, приводящее к обобществлению электронов, не сводится к простому наложению друг на друга двух электронных орбит, а сопровождается перераспределением электронной плотности и изменением энергии системы. При обобществлении электронов происходит втягивание электронных облаков в пространство между ядрами. Появление состояния с повышенной плотностью электронного заряда в межъядерном пространстве и приводит к возникновению сил притяжения.

В основе гомеополлярной связи лежит обменное взаимодействие или обменный эффект, обусловленный обменом атомов электронами и имеющий квантовую природу. Силы такого взаимодействия называют обменными силами, а их энергия - обменной энергией. Важнейшей особенностью обменных сил является их сильная зависимость от направления спинов электронов, осуществляющих связь между взаимодействующими атомами. Связь будет сильной только в том случае, если спины антипараллельны. Гомеополлярные связи определенным образом ориентированы в пространстве и образуются только между ближайшими соседними атомами.

Молекулы с гомеополлярной связью бывают неполярными или полярными (дипольными) в соответствии с симметричным или асимметричным строением. Молекулы, в которых центры положительных и отрицательных зарядов совпадают, называют *неполярными*. Если же в молекулах центры противоположных

по знаку зарядов не совпадают и находятся на некотором расстоянии друг от друга, то такие молекулы называют *полярными* или *дипольными*.

Примерами подобных веществ являются алмаз, кремний, германий, карбид кремния (SiC) и другие. В этих веществах каждый атом образует четыре связи со своими ближайшими соседями. Ковалентная связь характеризуется высокой прочностью. Подтверждением этому является высокая твердость и высокая температура плавления таких веществ как алмаз, карбид кремния.

Гетерополярная (ионная) связь возникает вследствие перехода валентных электронов от металлического атома к металлоидному и электростатического притяжения разноименно заряженных ионов друг к другу. Этот вид химической связи реализуется в ионных кристаллах. Типичным примером ионных кристаллов являются галоидные соли щелочных металлов. Ионные решетки характеризуются высоким координационным числом, показывающим количество ближайших ионов противоположного знака. В ионном кристалле комбинации противоположно заряженных ионов нельзя отождествлять с индивидуальными молекулами вследствие регулярного чередования в узлах решетки ионов различного сорта. Правильнее считать весь монокристалл ионного соединения одной гигантской молекулой, в которой каждый ион испытывает сильное воздействие со стороны всех соседних частиц.

Металлическая связь существует в системах, построенных из положительных атомных остовов, находящихся в среде свободных коллективизированных электронов. Притяжение между положительными атомными остовами и электронами обуславливает целостность металла. Металлическую связь можно рассматривать до некоторой степени как ковалентную связь, поскольку, в их основе лежит обобществление внешних валентных электронов. Специфика металлической связи состоит в том, что в обобществлении электронов участвуют все атомы кристалла, и обобществленные электроны не локализируются вблизи своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки, образуя «электронный газ». Не имея локализованных связей, металлические кристаллы (в отличие от ионных) не разрушаются при изменении положений атомов, т. е. им свойственна пластичность при деформациях. Благодаря

наличие свободных электронов металлы обладают высокими электро- и теплопроводностью.

Молекулярная связь (связь Ван-дер-Ваальса) наблюдается у ряда веществ между молекулами с ковалентным характером внутримолекулярного взаимодействия. Наличие межмолекулярного притяжения в этом случае возможно при согласованном движении валентных электронов в соседних молекулах. В любой момент времени электроны должны быть максимально удалены друг от друга и максимально приближены к положительным зарядам (ядрам). Тогда силы притяжения валентных электронов ядром соседней молекулы оказываются сильнее сил взаимного отталкивания электронов оболочек этих молекул. Подобное притяжение между флуктуирующими электрическими диполями получило название дисперсионного взаимодействия. Связь Ван-дер-Ваальса является наиболее универсальной, она возникает между любыми частицами, но это наиболее слабая связь, энергия ее примерно на два порядка ниже энергии ионной и ковалентной связей. Поскольку дисперсионное взаимодействие оказывается очень слабым, молекулярные связи четко проявляются лишь в тех случаях, когда они возникают между атомами или молекулами. Молекулярная связь легко разрушается тепловым движением. Поэтому молекулярные кристаллы механически непрочные.

2.3. Классификация материалов по строению

Кристаллы и аморфные тела. В отличие от жидкостей, твердые тела обладают упругостью формы. Прикладывая к твердым телам внешние силы, можно изменить его форму тем сильнее, чем больше приложенные усилия. При этом, если не перейден некоторый уровень деформации, то при снятии нагрузки твердое тело принимает свою первоначальную форму. Эти качественные различия жидкого и твердого состояний вещества обусловлены различием в их молекулярном строении и в характере теплового движения молекул. Сильно переохлажденные жидкости теряют текучесть и приобретают твердость, а также другие свойства твердого тела. Подобные тела называют аморфными.

И в кристаллическом и в амфорном состоянии твердого тела атомы находятся в определенных положениях равновесия. Под действием внешних сил атомы несколько смещаются из этих положений и при снятии нагрузки возвращаются в них обратно, если эти смещения не превышают характерной для данного тела величины. Этим и обусловлена упругость формы твердых тел.

В твердом кристалле атомы располагаются в определенном порядке во всем теле. Атом, находящийся в n -ном слое от центрального атома, всегда находится от него на расстоянии, точно в 2 раза меньшем, чем атом $2n$ -го слоя. Атомы располагаются в узлах правильной пространственной сетки, так называемой кристаллической решетки. Для любого направления в пространстве, проходящего через центры атомов, расстояния между центрами двух соседних атомов остаются неизменными вдоль всей прямой (но отличаются для разных прямых). В соответствии с этим и многообразные физические свойства — упругие, механические, тепловые, электрические, оптические и другие свойства кристаллов будут различными по различным направлениям.

Кристаллические тела также могут быть подразделены на монокристаллы и поликристаллы. Монокристалл - твердое тело, частицы которого образуют единую кристаллическую решетку. Определенный порядок в расположении частиц распространяется на весь объем монокристалла. Упорядоченное внутреннее расположение частиц в монокристалле приводит к тому, что и его внешняя форма является правильной. Углы между внешними гранями монокристалла оказываются постоянными. К монокристаллам относятся природные кристаллы (кварц, алмаз, турмалин), крупинки соли, сахара, соды.

Поликристалл - твердое тело, состоящее из беспорядочно ориентированных монокристаллов. Примерами поликристаллов являются такие металлические изделия, как вилки и т.д.

Третьим видом твердого тела являются композиты. Атомы в композитах располагаются трехмерно упорядоченно в определенной области пространства, но этот порядок не повторяется с регулярной периодичностью. Композиты, такие, как дерево, бетон, фиброгласс и другие, состоят из различных, связанных друг с другом материалов.

Стекла и другие аморфные тела. Не все твердые тела имеют кристаллическую структуру, хотя кристаллическое состояние большинства твердых тел является естественным, потому что энергия при упорядоченном расположении атомов меньше, чем в случае их нерегулярного расположения, а любая система стремится перейти в состояние с минимальной свободной энергией. Однако атомы не всегда имеют благоприятную возможность располагаться упорядоченно в процессе затвердевания. Препятствием этому может быть резкое уменьшение скорости диффузии атомов при охлаждении среды. Твердые тела, которые характеризуются случайным хаотичным расположением частиц, называют аморфными. В отличие от кристаллов аморфные тела изотропны по свойствам, не имеют определенной температуры плавления и характеризуются достаточно широким температурным интервалом размягчения. Наглядным примером аморфных веществ могут служить стекла и многие пластики. В стеклах при отсутствии периодичности в строении можно наблюдать определенный *ближний порядок*, т. е. закономерное расположение ближайших соседей относительно каждого атома. Стеклообразное состояние можно рассматривать как состояние сильно переохлажденной жидкости, т. е. жидкости с очень высокой вязкостью. Именно высокая вязкость ограничивает диффузионную активность атомов и препятствует образованию кристаллической фазы. Однако такое состояние термодинамически неустойчиво. Поэтому при отжиге может происходить «расстекловывание» материала, т. е. переход в более устойчивое кристаллическое состояние.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

2.1 Структура кристалла и его решетка

Кристаллография - это область науки, в задачу которой входит описание и объяснение структуры кристаллов на основе законов симметрии и пространственных соотношений расстояний между атомами.

Известно, что частицы, из которых сложены кристаллы, расположены в пространстве закономерно и симметрично в виде правильных сеток и решеток. Вследствие этого симметричны и физические свойства кристаллов. Симметрия структуры кристаллов - это следствие динамического равновесия многих сил и процессов, в которые включен кристалл. Поэтому внешнее воздействие (электрическое поле и т.д.) может нарушить это равновесие и, следовательно, изменить свойства кристаллов. Это обстоятельство открывает широкие возможности по управлению свойствами кристаллов путем внешнего воздействия.

Следствием закономерности и симметрии структуры кристаллов являются их **однородность, дискретность, симметричность и анизотропность**.

1. *Однородность* кристалла проявляется в существовании так называемого радиуса однородности: как бы в данном кристалле не размещать шар этого радиуса, в нем наряду с любой точкой обязательно содержится одинаково расположенная точка. Так, в шаре однородности кристалла $NaCl$ содержится два ядра Na , два ядра Cl . Как показывают рентгеноструктурные исследования, радиус однородности обычно составляет несколько ангстрем, т.е. является величиной порядка постоянной решетки кристалла.

2. *Дискретность*. В то же время кристалл дискретен - любую точку кристалла можно окружить шаром дискретности столь малого радиуса, что внутри него не окажется ни одной точки, ей аналогичной. Для разных точек кристалла радиусы дискретности различны, но все они меньше радиуса однородности.

3. *Симметричностью* называют одинаковость свойств кристалла в разных направлениях в нем.

4. *Анизотропией* называется неодинаковость свойств кристалла в разных направлениях. Анизотропия связана с тем, что в структуре кристалла в разных направлениях различны расстояния и силы связи частиц (но одинаковы в симметричных направлениях).

2.2 Кристаллографическая система координат

Структуру кристалла можно воспроизвести, если переносить на определенное расстояние, именуемое **периодом трансляции**, выбранный элемент (частицу, элементарную ячейку и т.п.). Симметрическое преобразование, с помощью которого выбранный элемент, не поворачиваясь, повторяется в пространстве, называется **трансляцией**. Ячейка, сторонами которой являются элементарные трансляции, называется **элементарной ячейкой**. Принято обозначать длины элементарных трансляций буквами a_1 , a_2 , a_3 , а углы между ними α , β , γ (см. рис.1 а, б).

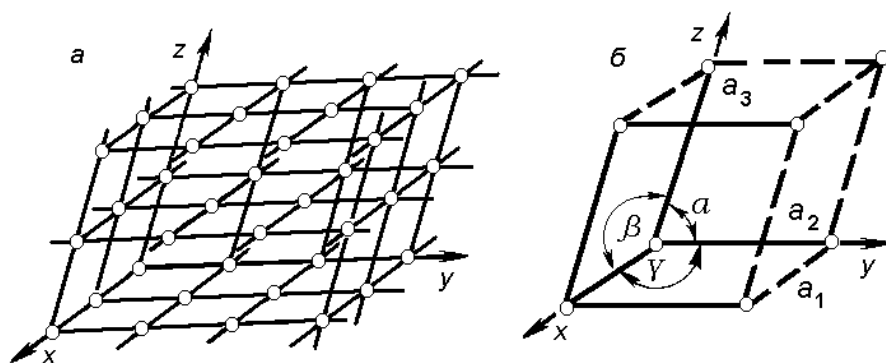


Рис. 1

Для проведения математических операций по описанию структуры элементарной ячейки и кристалла как пространственного образования необходимо ввести систему координат, в которой данный кристалл будет рассматриваться. Это позволит однозначно определять положение любого атома в решетке, уста-

навливать соотношения, связывающие координаты атомов в элементарной ячейке и т.д. Если за начало координат выбирать какой-либо узел решетки, а оси координат направляем по трем направлениям элементарной трансляции, получим **кристаллографическую систему координат** для данного кристалла.

Естественными единицами измерений вдоль соответствующих осей являются длины векторов трансляции. Заметим, что по разным осям координат они могут значительно различаться по величине. На рис.1, б показана кристаллографическая система координат с указанием общепринятых обозначений осей, трансляций и углов между ними.

Таким образом, единственной основой для выбора кристаллографической системы координат кристалла является его пространственная решетка.

2.3 Взаимный векторный базис и обратная решетка

Итак, для выполнения математических операций по описанию структуры кристалла, выполнения численных оценок в кристалле необходимо ввести связанную с ним кристаллографическую систему координат. Однако в ряде практически важных случаев для описания физических явлений кристаллографической системы координат недостаточно и целесообразно ввести другую систему координат. К таким случаям относится, например, изучение переноса электронов в решетке, сопровождающегося многочисленными их столкновениями с решеткой. Процесс столкновения описывается законами сохранения энергии и импульса, но в квантовых системах импульс заменяется на квазиимпульс, который учитывает двойственность природы электрона: он и частица, и волна. Последнее приводит к определению квазиимпульса электрона-волны $p = \hbar k$, где $k = 2\pi/\lambda$. Здесь k – волновой вектор, λ - длина волны, которой описывается состояние данного электрона. Заметим, что размерность волнового вектора – обратная длина. Изменение квазиимпульса при столкновениях необходимо рассматривать в пространстве квазиимпульсов (k_x, k_y, k_z) , т.е. фактически

рассматривать столкновения электронов в «обратной» решетке. Но что это такое – обратная решетка и как ее ввести?

Наряду с основным ковариантным базисом (базисом кристаллографической системы координат кристалла) в ряде случаев целесообразно ввести еще один базис, именуемый контравариантным, с базисными векторами $\bar{\mathbf{a}}^{(1)}$, $\bar{\mathbf{a}}^{(2)}$, $\bar{\mathbf{a}}^{(3)}$. Его называют **базисом обратной решетки кристалла** и определяют через скалярное произведение с векторами ковариантного базиса

$$\left(\bar{\mathbf{a}}_1 \cdot \bar{\mathbf{a}}^{(1)}\right) = 1, \quad \left(\bar{\mathbf{a}}_2 \cdot \bar{\mathbf{a}}^{(1)}\right) = 0, \quad \left(\bar{\mathbf{a}}_3 \cdot \bar{\mathbf{a}}^{(1)}\right) = 0,$$

$$\left(\bar{\mathbf{a}}_1 \cdot \bar{\mathbf{a}}^{(2)}\right) = 0, \quad \left(\bar{\mathbf{a}}_2 \cdot \bar{\mathbf{a}}^{(2)}\right) = 1, \quad \left(\bar{\mathbf{a}}_3 \cdot \bar{\mathbf{a}}^{(2)}\right) = 0,$$

$$\left(\bar{\mathbf{a}}_1 \cdot \bar{\mathbf{a}}^{(3)}\right) = 0, \quad \left(\bar{\mathbf{a}}_2 \cdot \bar{\mathbf{a}}^{(3)}\right) = 0, \quad \left(\bar{\mathbf{a}}_3 \cdot \bar{\mathbf{a}}^{(3)}\right) = 1.$$

С использованием символа Кронекера

$$\delta_{\alpha}^{\beta} = \begin{cases} 1 & \alpha = \beta \\ 0 & \alpha \neq \beta \end{cases}$$

эту систему можно переписать так: $\left(\bar{\mathbf{a}}_{\alpha} \cdot \bar{\mathbf{a}}^{(\beta)}\right) = \delta_{\alpha}^{\beta}$, $(\alpha, \beta = 1, 2, 3)$. Данная запись показывает, что любой контравариантный базисный вектор (например, $\bar{\mathbf{a}}^{(1)}$) перпендикулярен к другим двум ковариантным векторам ($\bar{\mathbf{a}}_2$, $\bar{\mathbf{a}}_3$) и составляет острый угол с одноименным ковариантным базисным вектором ($\bar{\mathbf{a}}^{(1)}$). Действительно, если скалярное произведение больше нуля, то угол между векторами меньше прямого.

Так как вектор $\bar{\mathbf{a}}^{(1)}$ перпендикулярен векторам $\bar{\mathbf{a}}_2$, $\bar{\mathbf{a}}_3$, то он параллелен их векторному произведению и, следовательно, его можно определить следующим образом:

$$\bar{\mathbf{a}}^{(1)} = K \cdot [\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3]. \quad (2.2)$$

Здесь K – коэффициент пропорциональности, который необходимо определить. Чтобы найти коэффициент пропорциональности, подставим в выражение:

$(\bar{\mathbf{a}}_1 \cdot \bar{\mathbf{a}}^{(1)}) = 1$ выражение (2.2) для $\bar{\mathbf{a}}^{(1)}$ и получим:

$$K \cdot (\bar{\mathbf{a}}_1 \cdot [\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3]) = 1. \quad (2.3)$$

Заметим, что объем элементарной ячейки в ковариантном базисе равен смешанному произведению базисных векторов: $V = (\bar{\mathbf{a}}_1 \cdot [\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3]) = h \cdot S$, и равен площади основания S на его высоту h . Поэтому из (2.3) следует: $K = 1/V$ и тогда, исходя из выражения (2.2) и аналогичных ему для других векторов обратной решетки, получим:

$$\bar{\mathbf{a}}^{(1)} = [\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3] / V, \quad \bar{\mathbf{a}}^{(2)} = [\bar{\mathbf{a}}_3 \times \bar{\mathbf{a}}_1] / V, \quad \bar{\mathbf{a}}^{(3)} = [\bar{\mathbf{a}}_1 \times \bar{\mathbf{a}}_2] / V. \quad (2.4)$$

Выражения (2.4) показывают, что базисные векторы обратной решетки направлены по нормальям к координатным плоскостям прямой кристаллической решетки, а их длины равны обратным величинам межплоскостных расстояний в прямой решетке h . Действительно, согласно (2.4) имеем

$$\mathbf{a} = S / V = S / (Sh) = h^{-1}.$$

Вычислим смешанное произведение базисных векторов обратной решетки:

$(\bar{\mathbf{a}}^{(1)} \cdot [\bar{\mathbf{a}}^{(2)} \times \bar{\mathbf{a}}^{(3)}])$, воспользовавшись формулой для вычисления двойного векторного произведения через разность двух скалярных произведений:

$$[\bar{\mathbf{A}} \times \bar{\mathbf{B}} \times \bar{\mathbf{C}}] = \bar{\mathbf{B}} \cdot (\bar{\mathbf{A}} \cdot \bar{\mathbf{C}}) - \bar{\mathbf{C}} \cdot (\bar{\mathbf{A}} \cdot \bar{\mathbf{B}}).$$

Проделав необходимые операции, найдем:

$$(\bar{\mathbf{a}}^{(1)} \cdot [\bar{\mathbf{a}}^{(2)} \times \bar{\mathbf{a}}^{(3)}]) = 1/V,$$

т.е. объем элементарной ячейки обратной решетки равен обратной величине объема элементарной ячейки прямой решетки.

Можно показать, что базисные векторы прямой и обратной решеток связаны между собой следующими соотношениями (приводится без вывода):

$$\bar{\mathbf{a}}_1 = V \cdot [\bar{\mathbf{a}}^{(2)} \times \bar{\mathbf{a}}^{(3)}], \quad \bar{\mathbf{a}}_2 = V \cdot [\bar{\mathbf{a}}^{(3)} \times \bar{\mathbf{a}}^{(1)}], \quad \bar{\mathbf{a}}_3 = V \cdot [\bar{\mathbf{a}}^{(1)} \times \bar{\mathbf{a}}^{(2)}]. \quad (2.5)$$

Параллелепипед, построенный на векторах $\bar{a}^{(i)}$, называется кристаллографической элементарной ячейкой обратной решетки. Повторяя ее в пространстве, можно построить обратную решетку кристалла. Имея две тройки базисных векторов, их можно связать между собой. Базисные векторы обратной решетки можно разложить по базису прямой решетки:

$$\begin{cases} \bar{a}^{(1)} = g^{11} \cdot \bar{a}_1 + g^{12} \cdot \bar{a}_2 + g^{13} \cdot \bar{a}_3 \\ \bar{a}^{(2)} = g^{21} \cdot \bar{a}_1 + g^{22} \cdot \bar{a}_2 + g^{23} \cdot \bar{a}_3 \\ \bar{a}^{(3)} = g^{31} \cdot \bar{a}_1 + g^{32} \cdot \bar{a}_2 + g^{33} \cdot \bar{a}_3 \end{cases}$$

или в сокращенном виде:

$$\bar{a}^{(\alpha)} = g^{\alpha\beta} \cdot \bar{a}_\beta \quad . \quad (2.6)$$

Коэффициенты $g^{\alpha\beta}$ называются **контравариантными компонентами метрического тензора**. Чтобы выяснить их смысл, умножим скалярно, например, справа обе части равенства (2.6) на вектор обратной решетки - $\bar{a}^{(\gamma)}$:

$$\left(\bar{a}^{(\alpha)} \cdot \bar{a}^{(\gamma)} \right) = g^{\alpha\beta} \cdot \left(\bar{a}_\beta \cdot \bar{a}^{(\gamma)} \right),$$

но по определению $\left(\bar{a}^{(i)} \cdot \bar{a}_j \right) = \delta_{ij}$. Используя это, получим:

$$\left(\bar{a}^{(\alpha)} \cdot \bar{a}^{(\gamma)} \right) = g^{\alpha\gamma} \cdot \delta_{\beta\gamma}$$

и при $\beta = \gamma$ имеем:

$$g^{\alpha\beta} = \left(\bar{a}^{(\alpha)} \cdot \bar{a}^{(\beta)} \right).$$

Таким образом, контравариантные компоненты метрического тензора равны скалярным произведениям соответствующих контравариантных базисных векторов. Так как скалярное произведение нечувствительно к перестановке множителей, то $g^{\alpha\beta} = g^{\beta\alpha}$, что указывает на симметричность тензора $g^{\alpha\beta}$.

Теперь проведем обратное разложение: разложим базисные векторы прямой решетки по базису обратной решетки:

$$\begin{aligned}\bar{a}_1 &= g_{11} \cdot \bar{a}^{(1)} + g_{12} \cdot \bar{a}^{(2)} + g_{13} \cdot \bar{a}^{(3)} \\ \bar{a}_2 &= g_{21} \cdot \bar{a}^{(1)} + g_{22} \cdot \bar{a}^{(2)} + g_{23} \cdot \bar{a}^{(3)} \\ \bar{a}_3 &= g_{31} \cdot \bar{a}^{(1)} + g_{32} \cdot \bar{a}^{(2)} + g_{33} \cdot \bar{a}^{(3)}\end{aligned}$$

В сокращенном виде эти уравнения можно переписать так: $\bar{a}_\alpha = g_{\alpha\beta} \cdot \bar{a}^{(\beta)}$.

Коэффициенты разложения называют **ковариантными компонентами метрического тензора** и могут быть вычислены как скалярные произведения базисных векторов прямой решетки:

$$g_{\alpha\beta} = (\bar{a}_\alpha \cdot \bar{a}_\beta) \quad (2.7)$$

Наборы чисел $g_{\alpha\beta}$ и $g^{\alpha\beta}$ образуют матрицы, причем они обратны друг другу.

Если обозначить $\|g_{\alpha\beta}\| = G$, то $\|g^{\alpha\beta}\| = 1/G$ и тогда $g_{\alpha\beta} \cdot g^{\beta\gamma} = \delta_\alpha^\gamma$.

Из выражений (2.7) следует важный вывод: ковариантные компоненты метрического тензора $g_{\alpha\beta}$ целиком определяются параметрами ячейки (длинами рёбер и углами между ними): $a_1, a_2, a_3, \alpha, \beta, \gamma$ (см. рис.1, б):

$$G = \begin{vmatrix} a_1^2 & a_1 \cdot a_2 \cdot \cos \gamma & a_1 \cdot a_3 \cdot \cos \beta \\ a_1 \cdot a_2 \cdot \cos \gamma & a_2^2 & a_2 \cdot a_3 \cdot \cos \alpha \\ a_1 \cdot a_3 \cdot \cos \beta & a_2 \cdot a_3 \cdot \cos \alpha & a_3^2 \end{vmatrix},$$

т.е. если известны компоненты метрического тензора, то можно найти параметры элементарной ячейки в прямой решётке:

$$\begin{aligned}a_1 &= \sqrt{g_{11}}; \quad a_2 = \sqrt{g_{22}}; \quad a_3 = \sqrt{g_{33}}; \\ \alpha &= \arccos\left(\frac{g_{23}}{\sqrt{g_{22} \cdot g_{33}}}\right), \quad \beta = \arccos\left(\frac{g_{13}}{\sqrt{g_{11} \cdot g_{33}}}\right), \quad \gamma = \arccos\left(\frac{g_{12}}{\sqrt{g_{11} \cdot g_{22}}}\right). \\ V &= \sqrt{\det\|G\|}.\end{aligned}$$

Таким образом, если известны компоненты метрического тензора G , то по приведенным выше выражениям можно вычислить все параметры прямой решетки. Но как определить компоненты $g_{\alpha\beta}$? Их можно найти, если известны контравариантные компоненты метрического тензора $g^{\alpha\beta}$. Значит, задача

определения параметров элементарной ячейки прямой решетки кристалла сводится к экспериментальному определению величин $g^{\alpha\beta}$. Как это сделать?

Если исследуется строение какого-либо объекта, то в качестве исследуемого инструмента всегда используют такой, геометрические размеры исследовательской части которого меньше характеристических расстояний в объекте: так, исследуя и ремонтируя механизм часов, часовщик использует малогабаритные отвертки, тонкие пинцеты и т.д. Характеристические расстояния в кристалле определяются периодами трансляций и реально они составляют величины от единиц до десятка ангстрем. Отверток и пинцетов таких размеров нет – можно использовать только электромагнитное излучение – именно оно обладает разрешающей способностью, определяемой ее длиной волны. Поэтому чтобы «увидеть» внутреннее строение элементарной ячейки необходимо направить на кристалл не свет (его длина волны составляет тысячи ангстрем), а электромагнитное излучение с длиной волны менее одного ангстрема. Таковым является рентгеновское излучение. Направив поток рентгеновского излучения на исследуемый кристалл и фиксируя отраженное излучение (именно так мы видим окружающий мир – фиксируем отраженный свет), можно видеть, что отраженный рентгеновский поток представляет собой результат дифракции гамма-излучения как от системы параллельных плоскостей. Поскольку отражение квантов рентгеновского излучения от атомов в кристалле происходит в пространстве квазиимпульса, то в отраженном потоке содержится информация о параметрах обратной решетки.

Таким образом, анализируя картину отражения рентгеновского излучения от кристалла, можно вычислить параметры обратной решетки. Зная их, составляется матрица контравариантных компонент метрического тензора, находится обратная ей матрица, по компонентам которой вычисляются параметры прямой решетки. Описанное выше применение обратной решетки не является единственным – существуют и другие применения.

2.4 Символы узлов, направлений и плоскостей

в кристаллах. Индексы Миллера

Предположим, что в кристалле установлена кристаллографическая система координат, начало которой помещено в конкретный узел решетки кристалла. Поскольку нам известны три основные трансляции \bar{a}_1 , \bar{a}_2 , \bar{a}_3 , то положение любого узла в решетке определяется его радиусом-вектором, проведенным из начала координат в рассматриваемый узел:

$$\bar{R} = m \cdot \bar{a}_1 + n \cdot \bar{a}_2 + p \cdot \bar{a}_3,$$

где m , n , p – положительные и отрицательные целые числа. В данном выражении информацию о положении рассматриваемого атома несут числа m , n , p . Поэтому можно характеризовать атом только этими числами. Набор из трех чисел в двойных квадратных скобках $[[m, n, p]]$ называют **символом узла**, а числа m , n , p – **индексами Миллера** узла. Если числа отрицательные, то для получения более компактной записи знак «минус» ставится над соответствующим индексом Миллера, например, $[[\bar{1} \bar{2} \bar{1}]]$.

2.4.1 Символ и индексы Миллера кристаллографического направления

Научившись определять положение точечного объекта в кристалле, перейдем к определению координат линейного объекта – направления. Наша задача заключается в том, чтобы найти удобную математическую форму задания выбранного направления в кристалле. Кристаллографическое направление – это прямая линия, проходящая по крайней мере через два узла решетки. Ввиду бесконечных размеров рассматриваемого кристалла кристаллографические направления, описываемые параллельными прямыми линиями, описывают одно направление. Значит, его можно задать координатами этих двух узлов. Но для упрощения записи один из них принимают за начало системы координат – $[[000]]$ из-за того, что возможен параллельный перенос системы координат.

Поэтому кристаллографическое направление полностью определяется лежащим на нем узлом, ближайшим к началу координат. **Символ кристаллографического направления** записывают в одинарных квадратных скобках: $[mnp]$. Числа m , n , p называют **индексами Миллера кристаллографического направления**. Так, направления кристаллографических осей, как следует из (2.1), имеют следующие индексы Миллера: ось OX - $[100]$, ось OY - $[010]$ и т.д.

Совокупность кристаллографических направлений, которые могут быть совмещены операциями точечной симметрии данного кристалла, записывается в угловых скобках - " $\langle mnp \rangle$ " (например, совокупность ребер куба имеет индексы Миллера $\langle 100 \rangle$). Если какое-либо из чисел m , n , p - отрицательное, то знак минус для удобства записи пишут над соответствующим индексом, например, $\langle \bar{1}00 \rangle$. Если индексы Миллера имеют общий множитель, то символ этого кристаллографического направления можно записать, используя меньшие значения индексов Миллера, полученные делением исходных индексов на постоянный множитель. Например, символ кристаллографического направления $[20\ 40\ 60]$ отмечает тоже направление, что и символ $[1\ 2\ 3]$, который получен делением индексов Миллера на общий множитель, равный 20.

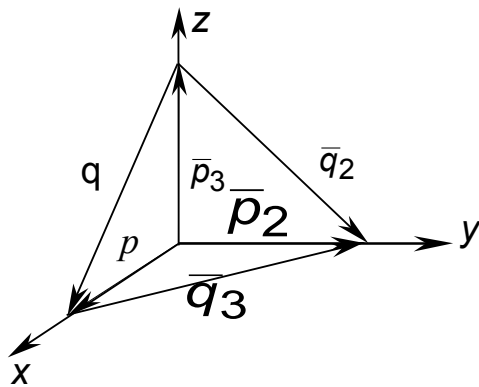
2.4.2 Символ и индексы Миллера кристаллографической плоскости

Предположим, что нам необходимо указать выделенную по каким-то соображениям плоскость в кристалле. Встает вопрос: как ее отличить от других кристаллографических плоскостей? Пусть эта плоскость не проходит через начало координат. Ясно, что положение плоскости однозначно определяется целочисленными отрезками, отсекаемыми ею от кристаллографических осей (см. рис. 2). При этом возможны три случая:

1. плоскость не параллельна ни одной из координатных осей;
2. плоскость параллельна одной из осей, отсекая от других два отрезка;
3. плоскость параллельна двум осям координат.

В принципе, если указывать длины отрезков, отсекаемые плоскостью от координатных осей, то плоскость будет однозначно идентифицирована записью индексов Миллера кристаллографической плоскости, например, в виде (111) вполне приемлема. Однако если плоскость параллельна одной или двум координатным осям, то отсекаемые отрезки от этих осей будут бесконечными и, следовательно, предлагаемая запись индексов Миллера такой плоскости будет, например, иметь вид: $(\infty \infty 1)$. При проведении математических вычислений с такими индексами по вычислению параметров кристалла неизбежны бесконечные результаты, а значит и неопределенности.

Значит, вводить индексы Миллера для кристаллографической плоскости, указывая отсекаемые ею от осей координат целочисленные отрезки, нецелесообразно. Будем искать другой способ однозначной идентификации кристаллографической плоскости.



Первый случай. Ясно, что векторы $\bar{p}_1 = p^1 \cdot \bar{a}_1$; $\bar{p}_2 = p^2 \cdot \bar{a}_2$; $\bar{p}_3 = p^3 \cdot \bar{a}_3$ - целочисленны, т.к. расстояния между узлами измеряются в целых величинах, пропорциональных длинам векторов трансляций по осям. Поэтому векторы $\bar{q}_1 = \bar{p}_1 - \bar{p}_3$, $\bar{q}_2 = \bar{p}_2 - \bar{p}_3$ и $\bar{q}_3 = \bar{p}_2 - \bar{p}_1$

Рис.2.

так-

же целочисленны и лежат в рассматриваемой плоскости, а их векторное произведение перпендикулярно плоскости. Два вектора \bar{q}_1 и \bar{q}_2 однозначно определяют положение плоскости, но указывать для идентификации плоскости координаты двух векторов неудобно да и неразумно – это шесть цифр. Попытаемся отыскать способ указать её положение более короткой записью. Ввиду произвольного выбора начала кристаллографической системы координат все параллельные плоскости нераз-

личимы и потому положение рассматриваемой плоскости можно охарактеризовать нормалью к ней (рис.2), который определяется следующим образом:

$$\bar{n} = \frac{1}{V} \cdot [\bar{q}_1 \times \bar{q}_2] .$$

Здесь для удобства введён нормировочный коэффициент $1/V$, равный объёму элементарной ячейки обратной решетки. Вычислим этот вектор, используя выражения для векторов \bar{q}_1 , \bar{q}_2 и \bar{p}_1 , \bar{p}_2 , \bar{p}_3 :

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{1}{V} \cdot [(\bar{p}_1 - \bar{p}_3) \times (\bar{p}_2 - \bar{p}_3)] = \frac{1}{V} \cdot [(p^1 \cdot \bar{a}_1 - p^3 \cdot \bar{a}_3) \times (p^2 \cdot \bar{a}_2 - p^3 \cdot \bar{a}_3)] = \\ &= \frac{1}{V} \cdot \left(p^1 \cdot p^2 \cdot [\bar{a}_1 \times \bar{a}_2] - p^2 \cdot p^3 \cdot [\bar{a}_3 \times \bar{a}_2] - p^1 \cdot p^3 \cdot [\bar{a}_1 \times \bar{a}_3] + (p^3)^2 \cdot [\bar{a}_3 \times \bar{a}_3] \right) = \\ &= \frac{1}{V} \cdot \left(p^1 \cdot p^2 \cdot [\bar{a}_1 \times \bar{a}_2] + p^2 \cdot p^3 [\bar{a}_2 \times \bar{a}_3] + p^1 \cdot p^3 [\bar{a}_3 \times \bar{a}_1] \right) . \end{aligned}$$

Используя выражения для векторов обратной решетки через векторы прямой решетки, данное выражение можно переписать так:

$$\bar{n} = p^1 \cdot p^2 \cdot \bar{a}^{(3)} + p^2 \cdot p^3 \cdot \bar{a}^{(1)} + p^1 \cdot p^3 \cdot \bar{a}^{(2)} .$$

Обозначив через n_1 , n_2 и n_3 коэффициенты пропорциональности, найдем:

$$\bar{n} = n_1 \cdot \bar{a}^{(1)} + n_2 \cdot \bar{a}^{(2)} + n_3 \cdot \bar{a}^{(3)} .$$

Таким образом, для того, чтобы охарактеризовать положение кристаллографической плоскости, достаточно указать вектор нормали к этой плоскости. Значит, коэффициенты n_1 , n_2 и n_3 можно рассматривать как **индексы Миллера кристаллографической плоскости** и, следовательно, **символ кристаллографической плоскости** можно записать в виде: $(n_1 \ n_2 \ n_3)$.

Второй случай. Пусть рассматриваемая плоскость параллельна оси X. Это означает, что у плоскости имеется всего два отрезка: $\bar{p}_2 = p^2 \cdot \bar{a}_2$ и $\bar{p}_3 = p^3 \cdot \bar{a}_3$, а сама плоскость параллельна векторам \bar{a}_1 и $\bar{q}_2 = \bar{p}_2 - \bar{p}_3$. Нормаль к ней есть вектор:

$$\bar{n} = \frac{1}{V} \cdot [\bar{a}_1 \times \bar{q}_2] ,$$

откуда находим:

$$\bar{n} = p^3 \cdot \bar{a}^{-2} + p^2 \cdot \bar{a}^{-3} \quad \text{или} \quad \bar{n} = n_\alpha \cdot \bar{a}^\alpha,$$

где $n_1 = 0$, $n_2 = p^3$, $n_3 = p^2$ - индексы Миллера кристаллографической плоскости, проходящей через одну координатную ось.

Третий случай. По условию задачи плоскость параллельна осям X и Y и отсекает от оси Z отрезок. Она параллельна векторам \bar{a}_1 и \bar{a}_2 , потому

$$\bar{n} = \frac{1}{V} \cdot [\bar{a}_1 \times \bar{a}_2] \equiv \bar{a}^{(3)}.$$

Следовательно, в выражении $\bar{n} = n_\alpha \cdot \bar{a}^{(\alpha)}$ имеем: $n_1 = 0$, $n_2 = 0$, $n_3 = 1$ - это индексы Миллера плоскости, проходящей через две координатные оси.

Таким образом, координаты вектора нормали к кристаллографической плоскости однозначно указывают положение выбранной плоскости и потому могут рассматриваться как ее индексы Миллера в прямой решётке. Они записываются так же, как и индексы направления, но в круглых скобках: $(n_1 \ n_2 \ n_3)$. Однако не следует забывать, что индексы Миллера кристаллографической плоскости относятся к вектору в обратной решетке и что они обратно пропорциональны длинам отрезков, отсекаемых плоскостью от координатных осей в прямой решетке. Для первого случая

$$n_1 : n_2 : n_3 = p_2 p_3 : p_1 p_3 : p_1 p_2 = \frac{1}{p_1} : \frac{1}{p_2} : \frac{1}{p_3}.$$

Для второго случая: $n_2 : n_3 = p^3 : p^2 = \frac{1}{p^2} : \frac{1}{p^3}$. Умножая все три координаты на выбранное число, их можно всегда сделать целочисленными. Координатные плоскости прямой решетки характеризуются следующими индексами Миллера: (100) - YOZ ; (010) - XOZ , (001) - XOY .

Таким образом, введение обратной решетки упрощает запись координат кристаллографической плоскости, исключив возможные бесконечные значения индексов по отдельным осям, с которыми данная плоскость не пересекается, а также уменьшив число задаваемых цифр до трех. Поэтому использование представления об обратной решетке позволяет всегда получать конечные зна-

чения индексов Миллера и тем самым исключить возможные неопределенности при математической обработке параметров плоскости.

2.5 ТЕОРИЯ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ

2.5.1 Элементы точечной симметрии кристаллов

Окружающий нас мир в своем устройстве подчинен многим законам, в частности, подавляющее большинство объектов материального мира имеют геометрически правильную форму. Говорят, что они имеют «симметричный вид». Как правило, симметричный вид материального объекта свидетельствует о его сложном внутреннем строении, длительной эволюции. Установлено, что все симметричные фигуры материального мира могут быть сведены к комбинациям конечного числа простых геометрических фигур: сферы, куба, пирамиды и т.д. Для описания же симметрии этого набора геометрических фигур требуется конечное число элементов симметрии. Под элементами симметрии геометрической фигуры понимаются такие элементарные действия над ней, в результате выполнения которых фигура совмещается сама с собой.

Геометрической симметрией кристаллографического пространства называется свойство пространства совмещаться с самим собой путем симметрических преобразований, к которым относятся: отражения, вращения, переносы. Симметрические преобразования делятся на *конечные* (или *точечные*), при которых хотя бы одна точка пространства остается неподвижной, и *бесконечные*. Первые соответствуют преобразованиям симметрии элементарных ячеек кристаллов, а вторые - симметрии пространственных структур.

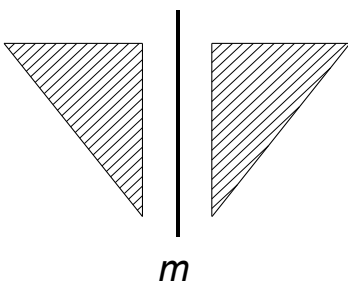


Рис. 3

Важным свойством всех симметрических преобразований является следующее: при всех преобразованиях симметрии расстояния между точками фигуры не изменяются, т.е. не происходит растяжения, изгиба, кручения кристалла. Рассмотрим точечные преобразования симметрии.

Плоскость симметрии (её наличие в фигуре обозначают символом « m ») – это плоскость, которая делит фигуру на две зеркально равные части (рис. 3). Плоскость симметрии можно представлять себе как зеркало внутри фигуры: все, что находится перед зеркалом, отразившись в нем, точно совмещается с той частью фигуры, которая находится за зеркалом. Примером плоскости симметрии является плоскость, делящая яблоко по его сердцевине на две равные части, а также вертикальная плоскость, проходящая вертикально по середине через человека. Если нормаль к плоскости направлена по оси X (рис.4), то эту плоскость обозначают m_x , если по оси Y , то m_y и т.д. На рисунках, отображающих элементы симметрии фигуры, плоскость симметрии рисуют толстой линией.

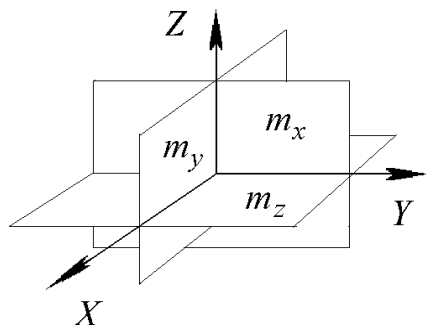


Рис. 4

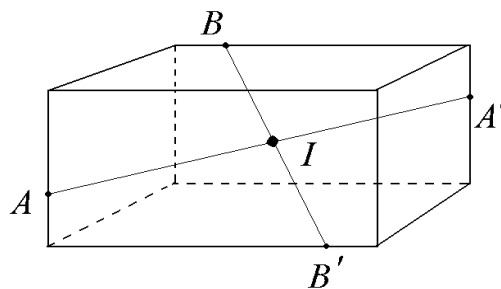


Рис. 5

точки по обе стороны от нее и на равных расстояниях (рис. 4): $A - A'$, $B - B'$ (см. рис. 5). Действие симметрии центра инверсии – это отражение в точке, в которой он находится. Обычно это геометрический центр фигуры.

Ось симметрии n -ого порядка (её наличие в фигуре обозначают символом « n ») – это прямая линия, при повороте вокруг которой на некоторый угол фигура совмещается сама с собой. Наименьший угол поворота равен: $\alpha = 2\pi/n$. Всего поворотов у оси n - штук: α , 2α , 3α , ..., $n\alpha$. Примером оси четвертого порядка является ось, проходящая через две противоположные грани куба.

На рис. 6 в качестве примера наличия у фигуры оси симметрии показан правильный четырехугольник, обладающий осью симметрии четвертого порядка, проходящей через центр фигуры перпендикулярно плоскости рисунка. На рисунках ось симметрии изображают в виде тонкой сплошной или пунктирной прямой, положение которой соответствует положению оси симметрии в рассматриваемой фигуре. На концах этой прямой помещают зачерненный многоугольник с числом углов, равным порядку оси симметрии. Так, на концах оси симметрии третьего порядка рисуют треугольник, оси шестого порядка - шестиугольник и т.д. В элементах симметрии кристаллов порядок оси симметрии n не может быть равным пяти и быть больше шести. Порядок осей симметрии идеальных кристаллов может быть равен только 1, 2, 3, 4, 6. Это можно доказать двумя способами.

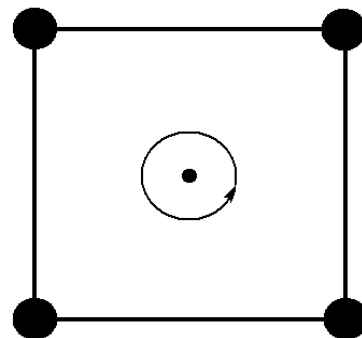


Рис. 6

Логическое доказательство. Доказательством этого утверждения является следующее обстоятельство: фигура (в нашем случае элементарная ячейка кристалла) должна быть такой симметрии, чтобы, укладывая ей подобные рядом для получения кристалла, можно было бы плотно заполнить всю плоскость. Если это удастся, то элементарные ячейки такой симметрии будут плотно прилегать друг к другу, образуя механически прочный кристалл. Для этой цели можно применить следующие плоские фигуры: любой многоугольник неправильной формы (имеет ось симметрии порядка $n = 1$), прямоугольный четырехугольник (имеет ось симметрии порядка $n = 2$), равносторонний треугольник (имеет ось симметрии порядка $n = 3$), квадрат (имеет ось симметрии порядка $n = 4$) и шестиугольник (имеет ось симметрии порядка $n = 6$). Примером последней ситуации является пчелиный улей, составленный из шестиугольных сот. Но невозможно провести плотную упаковку плоскости пятиугольниками, семиугольниками, восьмиугольниками и т.д. – между отдельными фигурами обязательно будут пустоты. Это легко проверить, вырезая пятиугольники и складывая их на плоскости до плотного её заполнения. Отсутствие плотной упаковки между элементарными ячейками кристалла приведет к тому, что ячейки будут слабо

связаны друг с другом. Любое внешнее воздействие разрушит такой кристалл до элементарных ячеек.

Геометрическое доказательство. Покажем, что в идеальных кристаллах порядок оси симметрии n может принимать значения только 1, 2, 3, 4, 6.

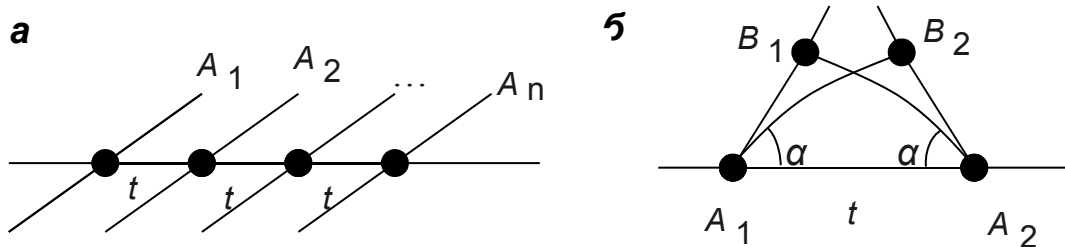


Рис.7

Пусть имеется плоская симметричная фигура, составленная из объектов A_i , каждая из которых имеет ось симметрии n -того порядка. Это аналог кристалла, составленного из элементарных ячеек. Рассмотрим в этой фигуре ряд объектов A_1, A_2, \dots, A_m , (см. рис.7, а). Здесь t - период трансляции ряда. Важно помнить, что вверху и внизу от выбранной цепи объектов находятся точно такие же цепочки объектов. Выберем два соседних объекта A_1, A_2 и произведем поворот всей цепочки на угол α сначала вокруг A_1 , а затем вокруг A_2 . После поворота объект A_2 переходит в положение B_2 , объект A_1 - в B_1 . Цепочка не изменится, если длина отрезка B_1B_2 удовлетворяет требованию: $B_1B_2 = Nt$, где N - целое число. Это условие означает, что после поворота цепочка будет иметь период трансляции, кратный исходному – только в этом случае объекты A_1, A_2, \dots, A_m совпадут с объектами из другого ряда (верхнего или нижнего). Из рассмотрения треугольников рис. 7, б следует:

$$B_1B_2 = A_1A_2 - 2\Delta = t - 2t \cdot \cos \alpha = Nt \quad \text{или} \quad 1 - 2\cos \alpha = N.$$

Простые преобразования дают: $\cos \alpha = \frac{1-n}{2}$. При этом $|\cos \alpha| \leq 1$.

Изменяя N , определим значения угла α , отвечающие условию существования оси симметрии n -того порядка (Таблица 1).

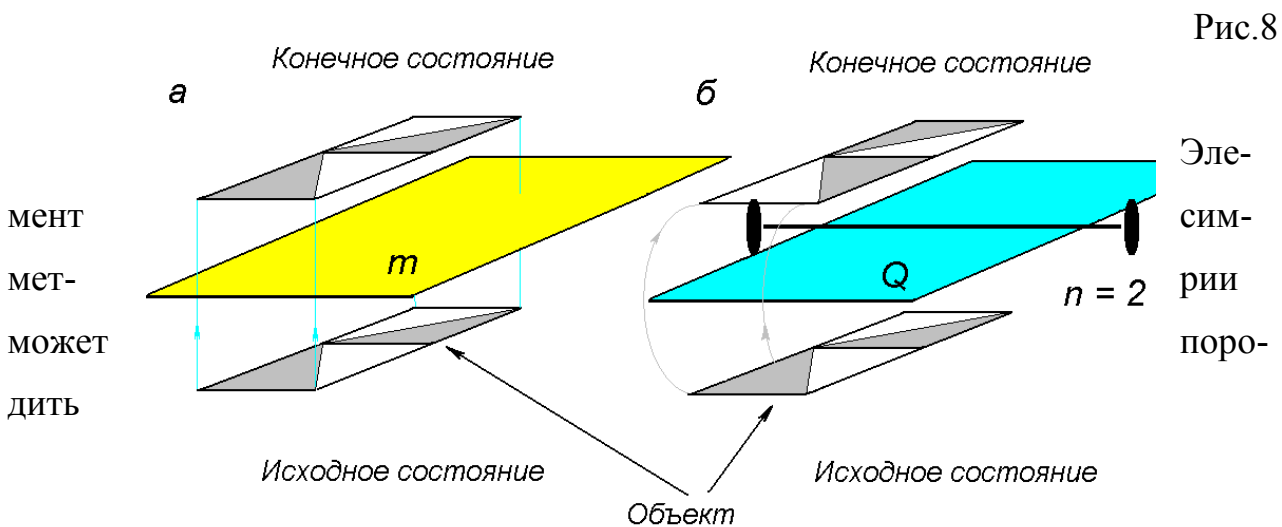
Таблица 1. *Определение порядка оси симметрии*

N	-1	0	1	2	3
$\cos(\alpha)$	1	1/2	0	-1/2	-1
α	0	60°	90°	120°	180°
n	1	6	4	3	2

Таким образом, диапазон возможных значений n действительно ограничен указанным набором чисел.

При рассмотрении действия плоскости симметрии и оси симметрии второго порядка можно заметить большое сходство в их действии, если ось симметрии лежит в плоскости симметрии. Однако, в действительности их действия различны. Наиболее отчетливо различие в их действии можно видеть, если рассмотреть преобразование сложного объекта обоими элементами симметрии, например, двухцветного объекта плоскостью симметрии m и лежащей в геометрической плоскости Q осью симметрии с $n = 2$ (рис.8).

Инверсионной осью симметрии n - того порядка (обозначают как ось симметрии с чертой сверху, которая указывает на наличие центра симметрии - \bar{n}) называется ось симметрии n - того порядка с расположенным на ней центром инверсии. Являясь комбинацией двух элементов симметрии, для осей симметрии третьего, четвертого и шестого порядков инверсионная ось дает преобразования, которые невозможно получить другими элементами симметрии или их сочетаниями. По этой причине инверсионная ось выделена в отдельный элемент симметрии.



несколько операций симметрии: ось симметрии третьего порядка - повороты на

углы 120° , 240° и 360° ; ось 6 - на 60° , 120° , 180° , 240° , 360° . Таким образом, ось 6 порождает оси порядка 3 (углы поворота 120° , 240° и 360°) и 2 (углы поворота 180° и 360°). Образование новых элементов симметрии особенно важно при сочетании нескольких элементов.

2.5.2 Свойства элементов точечной симметрии

Перечислим основные свойства элементов точечной симметрии, которые определяют появление дополнительных элементов симметрии при наличии нескольких порождающих элементов.

1. Линия пересечения двух плоскостей симметрии является осью симметрии с углом поворота α в два раза большим, чем угол между плоскостями. Доказательство этого свойства сводится к геометрическому построению двух пересекающихся плоскостей и рассмотрению преобразования ими объекта.

2. Точка пересечения оси симметрии четного (второго) порядка с перпендикулярной к ней плоскостью симметрии есть центр симметрии (это сочетание элементов обозначают как n/m , а в рассматриваемом случае $2/m$).

3. Если вдоль оси симметрии n -того порядка проходит плоскость симметрии, то таких плоскостей в фигуре имеется n - штук (это сочетание элементов обозначают как nm).

4. Равнодействующая двух пересекающихся осей симметрии является третья ось, проходящая точку их пересечения и необязательно перпендикулярно им.

5. Если перпендикулярно к оси симметрии n -того порядка проходит ось симметрии второго порядка, то имеется n осей второго порядка, перпендикулярных оси n -того порядка.

Следует отметить, что приведённые выше свойства остаются справедливыми при замене в них местами причин и следствий. Так, второе свойство можно прочитать следующим образом: наличие на оси симметрии второго порядка

центра инверсии означает, что в этом наборе элементов симметрии должна быть также плоскость симметрии, проходящая через центр и перпендикулярная оси симметрии. Другой вариант второго свойства: если на плоскости симметрии имеется центр инверсии, то в этом наборе элементов симметрии должна также быть ось симметрии второго порядка, проходящая через центр симметрии перпендикулярно плоскости симметрии. Аналогичным образом можно поступать и с другими четырьмя свойствами.

2.5.3 Матричное представление элементов симметрии

В данном параграфе показан способ математического описания действия элементов точечной симметрии.

При симметричных преобразованиях объекта имеется две основные возможности математического описания совершённого действия: либо перевести объект в новое положение в исходной системе координат (т.е. при неподвижном наблюдателе объекта), либо оставить объект неподвижным, а переместить наблюдателя этой фигуры, т.е. фактически переместить систему координат. При первом подходе требуется записать математические выражения, описывающие перемещение каждой точки объекта в новое положение. В этом случае требуется также знание координат каждой точки объекта, траектории их перемещения, что громоздко и требует больших затрат сил. Поэтому второй путь оказывается предпочтительнее, т.к. он технически проще и к тому же позволяет воспользоваться имеющимися методами аналитической геометрии. В этом случае точку, остающуюся неподвижной, выбирают за начало координат ортогональной системы $X_1 X_2 X_3$. Тогда действие любой операции точечной симметрии будет представлять собой перевод осей координат $X_1 X_2 X_3$ в новые ортогональные положения $X'_1 X'_2 X'_3$. Углы между новыми ($X'_1 X'_2 X'_3$) и старыми ($X_1 X_2 X_3$) осями определяются таблицей направляющих косинусов, она представляет собой матрицу преобразования координат (см. Таблицу 2 в тексте). Любая ось

в новой системе координат X_i' может быть выражена через исходные координатные оси следующим образом:

$$X_i' = C_{i'1} X_1 + C_{i'2} X_2 + C_{i'3} X_3 . \quad (2.8)$$

Первый индекс в символе $C_{i'j}$ ($i', j = 1, 2, 3$) относится к новым осям, а второй к старым. Для того чтобы показать, что коэффициенты разложения по (2.8) $C_{i'j}$ являются косинусами углов между новыми и старыми координатными осями, заменим в выражении (2.8) оси координат ортами по соответствующим осям и умножим полученное выражение скалярно на орт старой системы, например, по оси X_3 - \bar{e}_3 и рассмотрим справа налево полученный результат.

Таблица 2. Связь между системами координат

	X_1	X_2	X_3
X_1'	$C_{1'1}$	$C_{1'2}$	$C_{1'3}$
X_2'	$C_{2'1}$	$C_{2'2}$	$C_{2'3}$
X_3'	$C_{3'1}$	$C_{3'2}$	$C_{3'3}$

$$(\bar{e}_i' \cdot \bar{e}_3) = C_{i'1}(\bar{e}_1 \cdot \bar{e}_3) + C_{i'2}(\bar{e}_2 \cdot \bar{e}_3) + C_{i'3}(\bar{e}_3 \cdot \bar{e}_3). \quad (2.9)$$

Скалярное произведение орта \bar{e}_3 на самого себя даст единицу, т.к. модуль орта равен единице и косинус угла равен единице. Далее, скалярное произведение орта \bar{e}_3 на орт \bar{e}_2 дает ноль, т.к. орты перпендикулярны друг другу, а косинус прямого угла равен нулю. По этой же причине будет равно нулю и первое слагаемое правой части выражения (2.9). Поэтому будем иметь

$$(\bar{e}_i' \cdot \bar{e}_3) = |\bar{e}_i'| \cdot |\bar{e}_3| \cdot \cos(\bar{e}_i', \bar{e}_3) = 1 \cdot 1 \cdot \cos(\bar{e}_i', \bar{e}_3) = C_{i'3}. \quad (2.10)$$

Так, $C_{2'3}$ - это косинус угла между осями X_2' и X_3 . Угол поворота считается положительным, если при наблюдении из положительного конца оси в направлении к началу координат поворот от старой оси к новой происходит против часовой стрелки. Матрица преобразования системы координат будет:

$$\|C_{ij}\| = \begin{pmatrix} C_{11}' & C_{12}' & C_{13}' \\ C_{21}' & C_{22}' & C_{23}' \\ C_{31}' & C_{32}' & C_{33}' \end{pmatrix}.$$

Проверить правильность ее составления можно, вычислив определитель - он должен быть равен ± 1 . Для преобразований первого рода (это повороты вокруг осей симметрии любого порядка, когда правая система координат остается правой, а левая - левой), определитель матрицы преобразования равен «+1», а для преобразования второго рода (отражения в плоскости, в центре инверсии и инверсионные повороты) - «-1».

Обратное преобразование – переход от новой системы координат $(X_1' X_2' X_3')$ к старой $(X_1 X_2 X_3)$

$$\bar{e}_k = C_{i'k} \cdot \bar{e}_{i'}$$

характеризуется матрицей, которая является обратной к матрице косинусов и транспонирована по отношению к ней:

$$C_{i'k} C_{kj'} = \delta_{ij'}.$$

Такие матрицы называют **ортогональными**. Квадрат их определителя равен

$$\Delta = \det\|C_{i'k}\| = \pm 1.$$

Результат последовательного произведения двух ортогональных преобразований: $\bar{e}_j \rightarrow \bar{e}_{j'} \rightarrow \bar{e}_{j''}$, можно записать в виде: $\bar{e}_{j''} = C_{i''k} \bar{e}_k$, причем матрица $C_{i''k}$ выражается через матрицы первого $C_{j'k}$ и второго преобразования $C_{i''j'}$ следующим образом:

$$C_{i''k} = C_{i''j'} C_{j'k},$$

т.е. матрица, соответствующая преобразованию, проводимому раньше, ставится справа. Здесь следует подчеркнуть, что матрицы обеих преобразований состояются из одной исходной системы координат, которую принято брать правой. Некоммутативность матричного преобразования отражает некоммутативность ортогональных преобразований.

2.6 Стереографическая проекция кристаллов

Предположим, что необходимо точно передать форму сложной симметричной геометрической фигуры. Рисовать её на бумаге не всегда технически возможно. Чтобы точно передать симметрию геометрического многогранника, необходим свой набор символов, свой язык (для записи на бумаге текстового сообщения изобретен алфавит и правила пользования им, для записи музыкального произведения изобретён свой язык - ноты и нотная грамота и т.д.). Отдельные элементы описания симметрии фигур («ноты») – плоскости симметрии, оси симметрии, центр инверсии уже введены в рассмотрение.

Осталось с их помощью установить правила отображения симметрии геометрической фигуры. Их устанавливает стереографическая проекция фигуры.

Стереографическая проекция применяется для изображения элементов симметрии геометрических фигур, в частности, симметрии кристаллов. Ее строят следующим образом. Первый шаг на пути формализации состоит в переходе от сложной объемной фигуры к сферической фигуре, несущей информацию о симметричных свойствах фигуры. Для этого рассматриваемый многогранник мысленно помещается

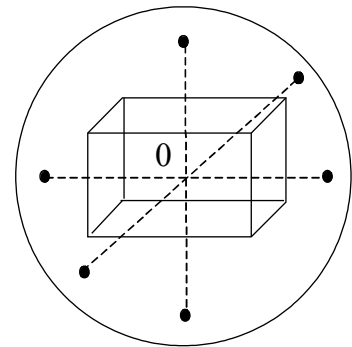


Рис. 9

в центр прозрачной сферы - *сферы проекций* - такого радиуса, чтобы в неё поместилась вся фигура (см. рис. 9). Геометрические центры их также совмещают. Затем имеющиеся у многогранника элементы симметрии продолжают до их пересечения со сферой проекций. Получающиеся при этом точки и линии пересечения со сферой проекций называют *полюсными точками*, *полюсными линиями*. В итоге весь набор элементов симметрии многогранника оказывается скопирован на сферу. Но рисовать систему полюсных точек и набора линий, расположенных на сфере, почти также ненаглядно, как и рисовать самую фигуру – человеческое воображение плохо работает с пространственными фигурами, но значительно лучше с нарисованными на плоскости изображениями и фигу-

рами. Для дальнейшего упрощения полученной информации о симметрии фигуре пространственное представление преобразуют в плоскостное: систему полюсных точек со сферы переносят на *плоскость проекций* - плоскость Q на рис.10. Наиболее удобное положение этой плоскости - экваториальное. Перенос полюсных точек на плоскость проекций проводят следующим образом. Если необходимо получить стереографическую проекцию линии AO, соединяют полюсную точку A с южным полюсом сферы проекций. Точка пересечения линии AS с экваториальной плоскостью Q – точка a и есть стереографическая проекция направления AO. Наклонные оси симметрии, расположенные в верхней части сферы, проецируются внутри круга проекций - след от пересечения сферы проекций и плоскости проекций. Вертикальная линия в стереографической проекции выглядит как точка в центре круга, а горизонтальная - как две точки на окружности экватора. Окружность, полученная на сфере проекций, на стереографической проекции выглядит как окружность, эллипсоид или прямая линия в зависимости от её положения в пространстве: параллельна плоскости проекций, находится ли под острым углом или перпендикулярно к плоскости Q, соответственно.

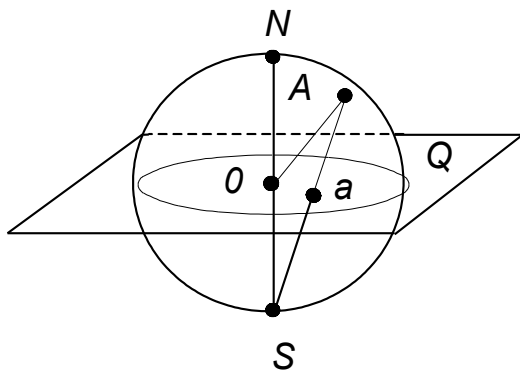


Рис.10

На стереографической проекции полюсные точки от оси симметрии рисуют в виде тонкой линии, на концах которой находится зачерненный многогранник с числом углов, равным порядку оси симметрии. Так, ось симметрии второго порядка изображают в виде зерна (чечевицы), ось симметрии третьего порядка - в виде треугольника, а ось симметрии четвертого порядка – четырех-

угольника. На плоскости проекций плоскость симметрии изображается в виде жирной прямой линии (если плоскость перпендикулярна плоскости проекций) или в виде окружности, эллипса, если угол между ней и плоскостью проекций меньше 90° .

На стереографической проекции не искажаются угловые соотношения.

По этой причине при построении стереографической проекции форма геометрической фигуры передается точно и полностью. В Таблице 1 ПРИЛОЖЕНИЯ показаны правила выбора кристаллографической системы координат в кристаллах различной симметрии, а в Таблице 2 - стереографические проекции кристаллов всех точечных групп симметрии.

2.7 Кристаллографические категории, системы, сингонии

В зависимости от наличия элементов симметрии и их сочетания в элементарной ячейке все кристаллы разделяются на категории, системы и сингонии. Прежде, чем перейти к этим понятиям, введем определение особенного направления в кристалле. **Особенное направление** в кристалле – это кристаллографическое направление, выделенное осью симметрии или плоскостью симметрии и которое не может быть совмещено с другим выделенным направлением никакими элементами симметрии этого кристалла. Типичным примером особенного направления в геометрической фигуре служит ось симметрии с $n = 4$ в четырехгранной пирамиде. В кубе особенных направлений нет. В низкосимметричных кристаллах особенных направлений может быть два и более. Повторяющиеся в кристалле направления, совмещаемые между собой элементами симметрии ячейки, называются **симметрически эквивалентными**.

В зависимости от числа особенных направлений и от имеющихся осей симметрии кристаллы разделяются на три категории:

- **высшая категория** - особенных направлений нет, есть несколько осей симметрии порядка выше 2, но нет осей симметрии шестого порядка (характерная фигура для этой категории - куб);

- **средняя категория** характеризуется наличием одного особенного направления, совпадающего с единственной осью симметрии порядка 3, 4, 6 (характерная фигура этой категории - пирамида);

- **низшая категория** - кристалл имеет несколько особенных направлений, есть оси симметрии порядка 2 и плоскости симметрии, осей симметрии поряд-

ка 3, 4, 6 нет (характерная фигура этой категории - прямоугольный четырехугольник, например, кирпич).

К высшей категории относятся кристаллы с высокой симметрией. Из физических соображений ясно, что свойства кристаллов в симметрически эквивалентных направлениях должны быть одинаковы. Поэтому в кристаллах высшей категории анизотропия физических свойств выражена слабо, а свойства, описываемые тензором второго ранга (электропроводность, теплопроводность и т.д.), в этих кристаллах оказываются изотропными, т.е. не зависят от направления воздействия и направления регистрации этого свойства.

К средней категории относятся кристаллы, у которых имеется одно особенное направление. В этих кристаллах анизотропия физических свойств имеет место и достаточно ярко выражена: физические свойства, измеренные вдоль главной оси симметрии, численно отличаются от свойств, измеренных в перпендикулярной к ней плоскости.

К низшей категории относятся кристаллы с наименьшим числом элементов точечной симметрии. Поэтому анизотропия физических свойств в них максимальна.

С другой стороны, три категории разделяют на семь кристаллографических **систем**. Критерием деления кристаллов по системам является сочетание в кристаллах данной системы осей симметрии определенного порядка и наличие характерной симметрии.

Низшая категория делится на три системы:

- *триклинная* (три клина система не имеет ни осей, ни плоскостей симметрии. Она может иметь только ось симметрии первого порядка и центр инверсии);
- *моноклинная* (один угол) система имеет лишь одну ось симметрии второго порядка или одну плоскость симметрии, или то и другое одновременно;
- *ромбическая* система имеет более одной оси симметрии второго порядка и более одной плоскости симметрии.

Средняя категория подразделяется также на следующие три кристаллографические системы:

- *тригональная* система имеет одну ось симметрии 3 или $\bar{3}$;
- *тетрагональная* - имеет оси 4 или $\bar{4}$;
- *гексагональная* - имеет оси 6 или $\bar{6}$.

Высшая категория состоит из единственной системы:

- *кубическая*, характеризуемая наличием четырех осей симметрии третьего порядка ($n = 3$).

Для решения кристаллофизических задач вместо разделения кристаллов на системы проводят разделение кристаллов на шесть **сингоний**. Разделение на сингонии производится по выбору начальной установки кристаллографической системы координат. Оси координат кристаллографической системы координат договорились всегда ориентировать по осям симметрии элементарной ячейки кристалла или по нормальям к ее плоскостям симметрии. Понятие сингонии совпадает с понятием системы кроме тригональной и гексагональной систем, поскольку в этих системах есть угол поворота в 120° .

К высшей категории относится одна сингония - *кубическая*, симметрии которой соответствует декартова система координат с $|\bar{a}_1| = |\bar{a}_2| = |\bar{a}_3|$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Оси координат направляют по осям 4, $\bar{4}$ или осям порядка 2. Кроме того, у кристаллов кубической сингонии обязательно имеется четыре оси третьего порядка, направленные по пространственным диагоналям куба. Понятия кубической сингонии и кубической системы совпадают.

К средней категории относятся две сингонии:

- *тетрагональная* (главная ось порядка 4 или $\bar{4}$);
- *гексагональная* (главная ось порядка 6 или $\bar{6}$, 3 или $\bar{3}$).

В этих сингониях главная ось всегда совмещается с осью Z, а оси X и Y перпендикулярны к главной оси. Здесь же $|\bar{a}_1| = |\bar{a}_2| \neq |\bar{a}_3|$. Для тетрагональных кристаллов понятия системы и сингонии совпадают, а для гексагональных - нет. Причина этого заключается в том, что ось шестого порядка содержит углы поворота оси симметрии третьего порядка, равные 120° , 240° , 360° . Следовательно, только в этих двух системах две оси координат (оси X и AO), будучи

перпендикулярны третьей оси, расположены под углом 120° относительно друг друга. Поэтому гексагональная система и тригональная система фактически могут быть объединены общим правилом выбора кристаллографической системы координат. По этой причине гексагональная система включает в себя тригональную, образуя гексагональную сингонию.

Для низшей категории понятия сингоний и систем совпадают и потому здесь три сингонии: *триклинная, моноклинная, ромбическая*. В этих сингониях расположение осей кристаллографической системы координат определяется элементами точечной симметрии (см. Таблицу 1 ПРИЛОЖЕНИЯ).

2.8 Точечные группы симметрии кристаллов.

Символики точечных групп

Множество операций симметрии идеального кристаллического многогранника, в результате действия которых этот многогранник совмещается сам с собой, образуют точечную группу симметрии кристалла. Число различных операций точечной симметрии, входящих в группу, называется **порядком группы**.

Точечные группы симметрии кристаллов - одна из возможных реализаций математических групп. В математике группой называют множество G элементов a, b, c, \dots , удовлетворяющих следующим критериям:

1. для всех элементов группы a и b существует также элемент группы c

$$c = a \times b, \quad d = b \times a;$$

2. для всех элементов группы действует закон ассоциативности:

$$a \times (b \times c) = (a \times b) \times c;$$

3. в группе есть единичный элемент (обозначают как 1):

$$1 \times a = a \times 1 = a;$$

4. для любого элемента a группы существует обратный элемент - a^{-1} , так что их последовательное применение дает единичный элемент:

$$a \times a^{-1} = a^{-1} \times a = 1 .$$

Рассмотрим свойства таких групп применительно к элементам симметрии кристаллов.

1. Многократное применение любого элемента симметрии кристалла в конце концов приводит его в исходное положение, т.е. в точечной группе единичный элемент связан с элементами симметрии, входящими в группу: $l^2=1$, $m^2=1$, $2^2=1$, $3^3=1$, $4^4=1$, $6^6=1$.

2. Если есть какое-либо преобразование симметрии, то в группе имеется операция, обратная к данному преобразованию, т.е. возвращающая многогранник назад. Эта операция обозначается как A^{-1} и имеет следующее свойство: $AA^{-1}=1$. Заметим, что операции l , m , 2 обратны сами себе.

3. Единичным элементом симметрии является ось симметрии порядка $n = 1$.

Теперь, зная свойства элементов точечных групп, совсем не обязательно для характеристики этих групп перечислять все элементы групп - можно ограничиться перечислением только порождающих элементов (**генераторов группы**) и тем самым охарактеризовать всю группу.

Чтобы различать разные точечные группы между собой необходимо им дать «имена», называемые **символами** точечных групп. На настоящее время существует несколько способов составления символа точечной группы симметрии кристалла:

1. международная символика;
2. символика Бравэ ;
3. символика Шенфлиса;
4. символика Шубникова.

В международной символической классификации класса симметрии пишутся только порождающие элементы симметрии - плоскости или оси; зная свойства элементов, можно восстановить всю группу. Определено, что символ имеет не более трех позиций, но иногда может содержать одну или две позиции. Наличие в группе центра инверсии отдельным символом не указывается - он «прячется» в инверсионные оси симметрии или в точки пересечения оси симметрии второго порядка и плоскости симметрии. Определяющее значение имеет порядок записи элементов симметрии в символе: смысл цифры или буквы зависит от позиции в

символе. В приведенной выше таблице дан порядок составления международного символа. Рассмотрим правила составления международного символа для кристаллов различных категорий, сингоний в порядке их следования в приводимой ниже Таблице 3.

Кристаллы низшей категории. В символах классов триклинной системы присутствует один знак: 1 или $\bar{1}$. Аналогично с моноклинной сингонией: в них может быть только ось симметрии второго порядка, или плоскость симметрии или то и другое одновременно. Поэтому символ точных групп этой сингонии состоит из одной позиции: буквы или (и) цифры: m , 2, $2/m$. В кристаллах ромбической сингонии, по правилу ее составления, возможно несколько осей симметрии второго порядка несколько плоскостей симметрии или их комбинация. Поэтому международный символ точечных групп симметрии, относящихся к кристаллам ромбической сингонии, имеет заполненные три позиции: 222 , mmm , $mm2$. Здесь первая позиция указывает на наличие элемента симметрии, направленного по оси X_1 , вторая позиция - по оси X_2 и третья - по оси X_3 . Например, символ 222 говорит о том, что по все трем осям направлены оси симметрии второго порядка.

Кристаллы средней категории. В символах классов средней категории на первом месте стоит главная ось симметрии (3, 4, 6), направленная вдоль оси Z . На втором месте стоят координатные элементы симметрии в плоскости XOY , а на третьем - диагональные элементы симметрии в плоскости XOY . Например, символ $4mm$ означает: имеется ось с $n=4$, которая направлена по оси Z . Через ось Z и по осям X и Y проходят две плоскости симметрии (второй символ) и две плоскости симметрии по диагоналям между X и Y (третий символ).

Таблица 3. Порядок позиций в международном символе точечной группы

Сингонии	Позиция в символе		
	1	2	3
Триклинная	Один символ, соответствующий любому направлению в кристалле	Позиция пустая	Позиция пустая

дексы v , h и d у обозначений осей симметрии означают наличие у этих осей плоскостей симметрии: v - вертикальных, h - горизонтальных, d - диагональных к C_n , D_n . Так, символ D_{nh} означает - ось симметрии n -того порядка с перпендикулярными осями симметрии второго порядка и перпендикулярная к C_n плоскость симметрии. Базовый символ T означает наличие в кристалле осей симметрии кубического тетраэдра, O - осей симметрии кубического октаэдра. Еще один базовый символ символики Шенфлиса S_n означает наличие в симметрии кристалла зеркальной оси n -того порядка - оси симметрии и перпендикулярной ей плоскости симметрии.

Символика Шубникова основана на международной символике, дополняя ее в деталях. В настоящее время не используется.

2.9 Составление и расшифровка стереографической проекции кристалла

Сtereoграфическая проекция кристаллов широко используется при решении задач кристаллографии и кристаллофизике. Для того чтобы научиться составлять и читать стереографическую проекцию конкретной точечной группы симметрии кристалла, рассмотрим примеры проекций кристаллов различных симметрий кубической сингонии. На рис.11 приведена стереографическая проекция точечной группы $\bar{4}3m$. Здесь пунктирная окружность - след от сферы проекций на экваториальную плоскость; X, Y, Z - оси кристаллографической системы координат; $X_1 X_2 X_3$ - оси кристаллофизической системы координат (с ней познакомимся позже). В кубической сингонии они совпадают. По оси X_3 направлена ось инверсионной симметрии четвертого порядка, на что светлый четырехугольник в центре фигуры. Инверсионные оси четвертого порядка находятся также на координатных осях X_1 и X_2 (светлые четырехугольники находятся на вертикальной и горизонтальной осях). Сплошными линиями на рисунке показаны плоскости сим-

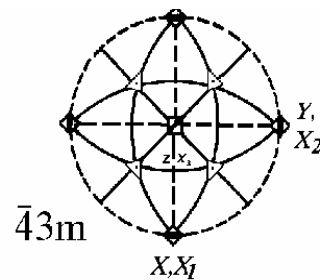
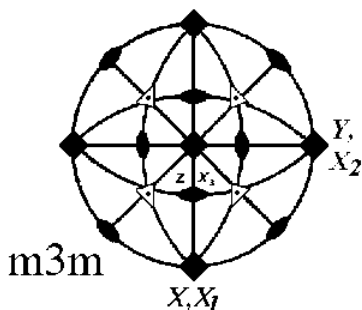


Рис.11

метрии, которые в данном случае направлены по диагоналям между осями координат X_1 и X_2 (две прямые линии), а также по плоскостям, проходящим через оси X_1 и X_2 и диагоналям противоположных граней куба (на рис. 11 это два пересекающихся эллипса). В данной фигуре имеются также оси симметрии третьего порядка, которые направлены по пространственным диагоналям куба и которые на рисунке показаны как зачерненные треугольники на пересечении с плоскостями симметрии. Эти точки пересечения являются углами куба. Указанные оси симметрии третьего порядка являются обычными (говорят «прямыми»), т.к. треугольники зачернены. В точечной группе $m\bar{3}m$ (рис.11) количество элементов симметрии значительно больше. По осям симметрии четвертого порядка (они отмечены зачерненным четырехугольником) координат направлены оси координат. Имеются также четыре оси симметрии третьего порядка, совпадающие с пространственными диагоналями куба. Оси симметрии второго порядка проходят через середины противоположных ребер куба и их число равно числу ребер, деленное на два, т.е. шести. Эти оси отмечены на рис.12 чечевицеобразными фигурами. В данной группе симметрии есть плоскости симметрии. Первая буква m в международном символе группы ($m\bar{3}m$) указывает на плоскости, расположенные в координатных плоскостях: $X_1O X_3$, $X_1O X_2$ и $X_2O X_3$ и показанные на рисунке толстыми линиями по осям X_1 , X_2 и в виде окружности для случая плоскости $X_1O X_3$. Вторая буква m в символе группы ($m\bar{3}m$) указывает на наличие плоскостей симметрии, расположенных по диагоналям в координатных плоскостях. Эти плоскости на стереографической проекции дают толстые линии, проходящие по диагоналям между X_1 , X_2 , а также вертикальный и горизон-



тальный эллипсы в центре рис.12, для плоскостей, проходящих через верхнее правое (левое) ребро и нижнее левое (правое) ребро и через центр фигуры.

При рассмотрении элементов симметрии кристаллов низшей или средней категории необходимо иметь перед собой таблицу составления междуна-

родного символа группы. Согласно ей по символу группы можно восстановить все порождающие элементы симметрии. Затем, применяя свойства элементов симметрии, восстановить другие элементы.

2.10 Вывод групп точечной симметрии кристаллов

Для того чтобы вывести все возможные точечные группы симметрии кристаллов, необходимо перебрать различные сочетания кристаллографических элементов симметрии, пересекающихся в одной точке. Последнее необходимо ввиду того, что рассматриваемые группы являются точечными.

Начнем рассмотрение с кристаллов **низшей и средней категорий**. Для них характерно наличие одного или нескольких особенных направлений. Возьмем в качестве исходного порождающего элемента симметрии ось симметрии, направим ее вдоль особенного направления и будем добавлять к ней другие элементы симметрии. При таком переборе элементов симметрии надо помнить:

- плоскость симметрии может проходить только вдоль выбранной оси или перпендикулярно ей. Во всяком другом случае ось симметрии, отразившись в плоскости, повторится, и тогда уже не будет единственной, что противоречит исходному требованию к выбору этой оси как особенного направления;

- по этой же причине оси симметрии с $n = 2$ могут быть только перпендикулярны к выбранной оси. Других осей, перпендикулярных особенному направлению в кристаллах низшей и средней категориях, быть не может;

- центр симметрии может располагаться только на выбранной оси.

Все возможные сочетания элементов симметрии для низшей и средней категорий показаны на рис. 13. Заметим, что выбор в качестве основного элемента не оси симметрии, а плоскости симметрии принципиально не изменит число и вид возможных устойчивых сочетаний элементов симметрии. Теперь будем последовательно рассматривать полученные ситуации, каждая из которых будет определять свой набор групп точечной симметрии кристаллов с характерным для этих групп набором элементов симметрии.

Простейшие классы содержат один элемент симметрии: поворотную ось n -того порядка вдоль особенного направления (см. рис.13, а). Значит, по числу возможных осей симметрии возможны всего пять групп: 1 2 3 4 6.

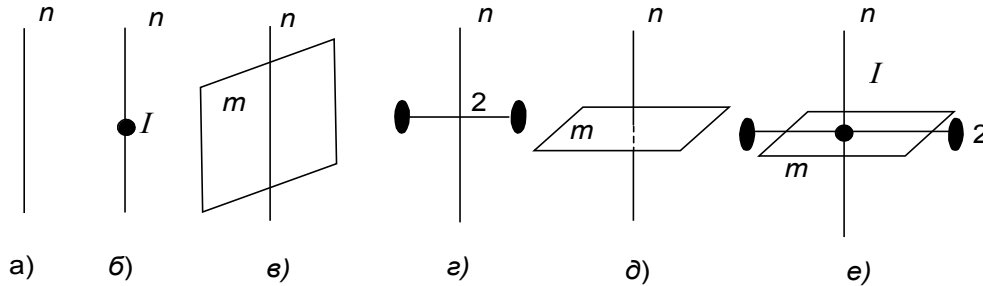


Рис.13

Центральные классы (рис.13, б) получаются в результате добавления центра симметрии и использования второго свойства элементов симметрии.

<i>Порождающая ось</i>	1	2	3	4	6
<i>Порожденный элемент</i>	-	m	-	-	-
<i>Группа симметрии</i>	$\bar{1}$	$2/m$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$

Планные классы получаются добавлением к оси симметрии плоскости симметрии, проходящей через ось (см. рис.13, в), и применения к полученному сочетанию элементов симметрии третьего свойства.

<i>Порождающая ось</i>	1	2	3	4	6
<i>Группа симметрии</i>	m	$mm2$	$3m$	$4mm$	$6mm$

Смысл записи $4mm$, $6mm$ таков: на первом месте указан главный элемент симметрии - ось симметрии высокого порядка, на втором месте стоят координатные, на третьем - диагональные плоскости симметрии. Класс $mm2$ имеет одну ось 2, направленную по оси Z, а также две плоскости симметрии, проходящие через эту ось.

Аксиальные классы получаются, если к порождающей оси добавить перпендикулярно ось симметрии 2 (см. рис.13, г).

<i>Порождающая ось</i>	1	2	3	4	6
<i>Группа симметрии</i>	2	222	32	422	622

Группа симметрии 2 уже встречался в простейших классах. Выделим ее цветом и не будем учитывать в дальнейшем. В символах 422, 622 на втором месте стоят оси 2, направленные по X, Y, а на третьем - оси порядка 2, направленные между координатными осями (например, по диагоналям в группе 422).

Добавляя к порождающей оси перпендикулярную плоскость симметрии m (рис.13, д), получим группы, среди которых есть уже встречавшиеся (выделены цветом):

<i>Порождающая ось</i>	1	2	3	4	6
<i>Группа симметрии</i>	m	$2/m$	$\bar{6}$	$4/m$	$6/m$

Здесь группа $3/m$ заменена на аналогичную ей группу $\bar{6}$.

Плاناксиальные классы получаются, если к порождающей оси добавить перпендикулярную плоскость m и плоскость, проходящую через ось симметрии, а также использовать третье и второе свойства элементов симметрии (объединив рис.13, в и рис. 13, д).

<i>Порождающая ось</i>	1	2	3	4	6
<i>Группа симметрии</i>	$2/m$	mmm	$\bar{3}/m$	$4/mmm$	$6/mmm$

Инверсионно-планальные классы получаются, если к порождающей оси добавить центр I , ось симметрии с $n = 2$, плоскость симметрии m , проходящую через ось и использовать третье и четвертое свойства элементов симметрии (рис.13, е).

<i>Группа симметрии:</i>	$\bar{4}2m$	$\bar{6}m2$.
--------------------------	-------------	---------------

Таким образом, для кристаллов низшей и средней категорий имеем 27 точечных групп симметрии.

Перейдем к кристаллам **высшей категории**. У кристаллов этой категории нет особенных направлений, но имеется несколько осей симметрии порядка выше 2, пересекающихся в одной точке. Можно показать, что в этих условиях только два сочетания осей симметрии устойчивы (приводится без вывода): 4, 3, 2 и 3, 3, 2, которые соответствуют осям симметрии кубического тетраэдра и кубического октаэдра. Соответственно получаем две точечные группы симметрии кубической сингонии: класс 23 (оси симметрии кубического тетраэдра) и

432 (оси симметрии кубического октаэдра или куба), примитивный) и аксиальный, соответственно. Остальные группы кубической сингонии можно вывести, добавляя к указанным устойчивым сочетаниям осей симметрии центр симметрии или плоскость симметрии. Тогда получим еще три точечные группы симметрии: $\bar{4}3m$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$. В итоге всего точечных групп оказалось 32.

Распределение кристаллов в природе по шести сингониям и 32 точечным группам исключительно неравномерно. Почти все металлы и сплавы кристаллизуются в классе $m\bar{3}m$ или $6/mmm$. Элементарные полупроводники (*Si*, *Ge*) кристаллизуются в классе $m\bar{3}m$, а другие - $\bar{4}3m$ кубической сингонии (структура типа сфалерита) или $\bar{6}m2$ гексагональной сингонии (структура типа вюрцита).

2.11 Пространственная симметрия структуры кристаллов

До сих пор рассматривалась симметрия элементарных ячеек кристаллов, их внешних форм. В данном параграфе анализируются симметричные свойства кристалла, рассматриваемого с позиций пространственной структуры, составленной из бесконечного числа элементарных ячеек.

Основное бесконечное симметрическое преобразование в кристалле - это трансляция, т.е. бесконечно повторяющийся перенос вдоль одной прямой на одно и то же расстояние, именуемое **периодом трансляции**, выбранного элемента: элементарной ячейки или другого объема. Ясно, что в трехмерном кристалле таких прямых может быть только три. Следовательно, группа пространственной симметрии кристалла должна включать в себя как минимум точечную группу симметрии и группу трансляционной симметрии. Однако один из постулатов группы утверждает, что если есть элементы группы *a* и *b*, то должен существовать «перекрестный» элемент $c=ab$ принадлежащий этой же группе. Здесь *a* – элемент точечной симметрии, *b* - одна из трех трансляций). Значит, сочетание трех элементов трансляционной симметрии кристалла с элемен-

тами симметрии точечных групп его элементарной ячейки приводит к образованию «перекрестных» элементов симметрии. Рассмотрим эти перекрестные элементы пространственной симметрии кристаллов. Из возможных произведений элементов симметрии интерес представляет произведение элемента трансляционной симметрии с плоскостью симметрии и с осью симметрии n -того порядка. Значит, должны появиться два новых элемента симметрии.

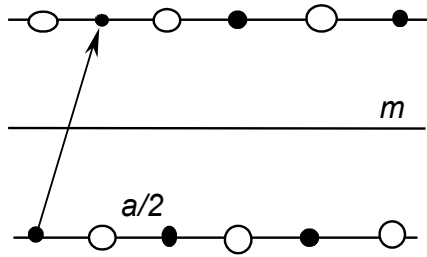


Рис.14

Плоскость скользящего отражения. Произведение трансляции на операцию отражения в плоскости симметрии дает бесконечную операцию симметрии - преобразование с помощью плоскости скользящего отражения. Её действие поясняет рис.14. Здесь m – плоскость скользящего отражения; a – период трансляции; ряды

белых и черных точек – отображаемые объекты.

Плоскость скользящего отражения - это совокупность совместно действующих плоскости симметрии и параллельного ей переноса на величину, равную $1/2$ периода трансляции вдоль этой плоскости. Различие между плоскостью отражения и плоскостью скользящего отражения состоит в наличии

переноса в последней операции. Скольжение может быть направлено не только вдоль векторов трансляции $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$, но и по диагоналям между векторами \bar{a}_1, \bar{a}_2 .

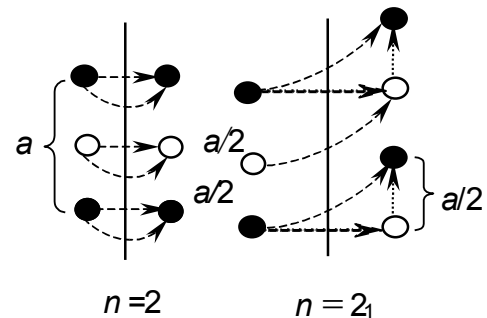


Рис.15

Винтовая ось симметрии. Следующая операция, включающая в себя трансляцию - это винтовой поворот, являющийся совокупностью совместно действующих поворота вокруг оси симметрии n -того порядка и трансляции на расстояние L вдоль оси. Ясно, что после полного поворота вокруг оси симметрии (на 360°) исходная точка совместится с аналогичной ей, но на удалении в

один период трансляции. Примеры винтовой оси симметрии шестого порядка - винт с шестигранной головкой.

Винтовые оси симметрии в кристаллах могут быть только порядков 2, 3, 4, 6. Винтовая ось обозначается цифрой, указывающей порядок оси симметрии n с нижним индексом t . Индекс может принимать значения 1, 2, ..., $(n-1)$ и показывает: на какую величину L от периода трансляции a вдоль оси симметрии производится перемещение объекта при повороте на минимальный угол $\alpha = 2\pi/n$: $L = \frac{t}{n}a$. Так, запись 2_1 означает, что при повороте вокруг оси симметрии второго порядка на угол 180° перенос будет равен величине $a/2$, где a - период трансляции вдоль оси симметрии. Действие винтовой оси симметрии второго порядка 2_1 показано на рис.15.

2.12 Решетки Бравэ. Пространственная группа симметрии кристалла

В предыдущем параграфе сделан вывод, что переход от симметрии элементарной ячейки к симметрии кристалла приводит к появлению новых элементов симметрии. В результате этого группа симметрии кристалла оказывается более полной, чем группа симметрии отдельной его элементарной ячейки. Для каждого кристалла характерен свой набор элементов трансляции или своя трансляционная группа. В зависимости от величин и ориентации векторов трансляции получаются решетки, отличающиеся друг от друга симметрией. Законы симметрии ограничивают число возможных трансляционных симметрий. Оказалось, что все кристаллические структуры описываются 14 трансляционными группами (приводится без вывода), соответствующими 14 решеткам Бравэ.

Решеткой Бравэ называется бесконечная система точек, которая образуется трансляционным повторением в пространстве одной или нескольких точек. Решетки Бравэ отличаются друг от друга формой элементарных ячеек, их симметрией и подразделяются на 6 сингоний, рассмотренные ранее. Элементарные

ячейки Бравэ выбираются так, чтобы число прямых углов и равных сторон было максимальным, а объем элементарной ячейки - минимальным.

Различают следующие типы решеток Бравэ: P - примитивные, I - объемно-центрированные, F - гранецентрированные, (A, B, C) - базоцентрированные, R - ромбоэдрические. Слово «центрирование» означает наличие дополнительного атома на соответствующей грани элементарной ячейки, в центре объема и т.д. Буквы A, B, C у базоцентрированных решеток показывают: A – наличие центрированных граней, перпендикулярных оси X, B - оси Y, C - оси Z.

Примитивные ячейки Бравэ - это ячейки, по которым различают сингонии. В этих решетках Бравэ узлы располагаются только в вершинах ячейки. В других ячейках Бравэ узлы есть и в других местах: в объемно-центрированных ячейках дополнительный один узел находится в центре ячейки, в гранецентрированных F-ячейках - по одному дополнительному узлу в центре каждой грани, в C-ячейках - по узлу в центре двух граней, перпендикулярные оси Z.

Установлено, что по 6 сингониям типы ячеек Бравэ распределены неоднородно. Всего возможно 14 возможных комбинаций, которые соответствуют 14 решеткам Бравэ.

Пространственной группой симметрии называется группа, образованная сочетанием всех возможных преобразований симметрии кристаллической структуры. Пространственная группа образуется из точечной группы симметрии и соответствующей по приведённой выше таблице трансляционной группы (решетки Бравэ). Каждой точечной группе может соответствовать несколько пространственных групп. Изображение различных типов решеток Бравэ по сингониям показаны в Таблице 3 ПРИЛОЖЕНИЯ.

Таблица 4. *Распределение типов решеток Бравэ по сингониям*

N	Сингония / тип	P	I	F	A, B, C	R
1.	Триклинная	+				
2.	Моноклинная	+			+	
3.	Ромбическая	+	+	+	+	
4.	Тетрагональная	+	+			
5.	Гексагональная	+				+

6.	Кубическая	+	+	+		
----	------------	---	---	---	--	--

Чтобы из пространственной группы получить точечную группу кристалла необходимо элементы симметрии, содержащие трансляции превратить в простые плоскости симметрии и в обычные оси симметрии. Обратная задача: из точечной группы вывести все ее пространственные группы кристалла - задача более сложная, поскольку необходимо перебрать все возможные сочетания элементов симметрии и решеток Бравэ. Так, если в точечную группу входят оси 3 и 2, то для вывода пространственной группы нужно перебрать все сочетания осей 3, 3₁, 3₂, 2, 2₁ и трансляций. Так, из 32-х кристаллических классов и 14 решеток Бравэ получается 230 пространственных групп. Международный символ пространственной группы составляется так, что по его виду можно восстановить взаимное расположение элементов симметрии. В этом символе на первом месте указывается тип решетки Бравэ, а затем порождающие элементы точечной симметрии.