

Симметрия в физике твердого тела

Е.Л. Ивченко

Содержание

1. Пространственные группы симметрии
2. Примеры кристаллических структур
3. Обратная решетка, зона Бриллюэна
4. Низкоразмерные пространственные группы
5. Аморфные тела
6. Квазикристаллы и апериодические структуры
7. Симметрия дефектов

Период $\mathbf{D} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2$

$$m_1 = \frac{2n_2 + n_1}{n}, \quad m_2 = -\frac{2n_1 + n_2}{n}$$

n – наибольший общий делитель $2n_2 + n_1$ и $2n_1 + n_2$

Пространственные группы симметрии

Трансляционная симметрия кристаллов. Базис и кристаллическая структура. Элементарная ячейка. Примитивная ячейка. Решетка Браве. Пространственные и точечные группы симметрии, симморфные и несимморфные пространственные группы. Приближение виртуального кристалла для твердых растворов.

Год за годом я читаю курс физики твердого тела студентам четвертого курса. Начиная первую лекцию, я напоминаю, что по пространственной структуре твердые тела делятся на *кристаллы* и *аморфные* тела, или стекла. В конце лекции я поговорю об аморфных телах, а также о квазикристаллах. Однако основное время будет уделено обсуждению симметрии трехмерных кристаллов, а также низкоразмерных объектов, в частности, симметрии структур с квантовыми ямами и квантовыми точками, графена, углеродных нанотрубок и фуллерена.

Фундаментальное свойство кристаллов – пространственная *периодичность*, или трансляционная инвариантность. Это означает, что в любом идеальном кристалле, неограниченно заполняющем трехмерно пространство, имеются три некопланарных вектора, перенос на которые

совмещает кристалл с самим собой. По научному перенос называется трансляцией. Выберем три таких вектора, обозначим их в виде $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ (или $\mathbf{a}_j, j = 1, 2, 3$) и назовем базисными векторами, если объем параллелепипеда с ребрами \mathbf{a}_j , минимален. Такой параллелепипед, вместе с содержащимися в нем атомами, называется элементарной ячейкой. Если в элементарной ячейке содержится один атом, она называется примитивной. Трансляция кристалла на вектор, равный любой целочисленные комбинации

$$\mathbf{a} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3, \quad (1)$$

также совмещает кристалл с самим собой, т.е. тоже является операцией симметрии кристалла (обозначение: $t_{\mathbf{a}}$). Векторы \mathbf{a} называются векторами тривиальных трансляций.

Для дальнейшей классификации кристаллов по симметрии нужно привлечь и другие операции симметрии: повороты (C_n), плоскости отражения (σ), комбинации между ними (напр., пространственная инверсия $i = \sigma_h C_2$, а зеркальный поворот $S_4 = \sigma_h C_4$), а также комбинации их с тривиальными трансляциями (напр., $\{\alpha|\mathbf{a}\} = t_{\mathbf{a}}\alpha$, где α – точечное преобразование C_n, σ или S_n) и нетривиальными трансляциями $\tau \neq \mathbf{a}$. Если в кристалле есть операция симметрии $\{\alpha|\boldsymbol{\tau}\} = t_{\boldsymbol{\tau}}\alpha$ и $\boldsymbol{\tau} \neq \mathbf{a}$, то по отдельности ни α , ни $t_{\boldsymbol{\tau}}$ не являются преобразованиями симметрии. Пространственную группу G кристалла образует совокупность всех его ортогональных преобразований симметрии

$$g = \{\alpha|\mathbf{a} + \boldsymbol{\tau}(\alpha)\} \equiv t_{\mathbf{a}+\boldsymbol{\tau}(\alpha)}\alpha \in G. \quad (2)$$

Аналитически преобразование g можно записать в виде

$$r'_i = (g\mathbf{r})_i = \sum_j \mathcal{R}_{ij}(\alpha)r_j + a_i + \tau_i(\alpha), \quad (3)$$

где

$$\mathcal{R}_{ij}(\alpha) = \cos(r_{0i}, \widehat{r_{mj}}), \quad (4)$$

r_{0i} и r_{mi} - оси неподвижной и подвижной систем координат.

Множество точечных преобразований α образует *точечную группу* симметрии F .

Если в группе G нет нетривиальных трансляций, т.е. $\boldsymbol{\tau}(\alpha) \equiv 0$, то она называется *симморфной*. В противном случае группа G называется *несимморфной*. Всего имеется 230 различных пространственных групп,

которые различаются решеткой Браве (определение дано ниже), точечной группой α и набором нетривиальных трансляций $\tau(\alpha)$.

Решетка Браве. Выберем и зафиксируем некоторую точку O . Проведем из точки O вектор \mathbf{a} и отметим точку окончания этого вектора. Решетка, образованная точками окончания векторов \mathbf{a} , называется решеткой Браве. В случае, когда в элементарной ячейке содержится один атом, в качестве решетки Браве можно выбрать совокупность узлов кристаллической решетки. Всего имеется 14 типов решеток Браве, разбитых на 7 систем (точечные группы $S_2, C_{2h}, D_{2h}, D_{4h}, D_{3d}, D_{6h}, O_h$). Например, в кубической системе три типа решеток: простая кубическая (P), объемноцентрированная (I) и гранецентрированная (F) кубические решетки.

Примеры кристаллических структур

Решетка алмаза (C, Si, Ge). Гранецентрированная кубическая (гцк) решетка Браве. $G = O_h^7 = Fd\bar{3}m$ ($N = 227$).

Diamond lattice (C, Si, Ge). Face-centered cubic (FCC) Bravais lattice. $G = O_h^7 = Fd\bar{3}m$ ($N = 227$).

Выпишем элементы $\{\alpha|\tau(\alpha)\} \in G$ в решетке алмаза: $e, \underline{i}, 6\underline{C}_4, 6\underline{S}_4, 3C_2 (= 3S_4^2), 6\sigma_d, 6\sigma_h, 6u_2, 8C_3, 8S_6$. В частности, это элементы

$$e, S_{4z}, S_{4z}^2, S_{4z}^3, \sigma_{xy}, \sigma_{x\bar{y}}, S_{4x}^2, S_{4y}^2, \\ \underline{i}, \underline{C}_{4z}, \underline{\sigma}_z, \underline{C}_{4z}^3, \underline{\sigma}_x, \underline{\sigma}_y, \underline{C}_{2,xy}, \underline{C}_{2,x\bar{y}}.$$

Здесь $\underline{\alpha} \equiv \{\alpha|\tau\}$, $\tau = (a/4)(1, 1, 1)$. Заметим, что восемь элементов $e, \underline{C}_{4z}, S_{4z}^2, \underline{C}_{4z}^3, \underline{\sigma}_x, \underline{\sigma}_y, \sigma_{xy}, \sigma_{x\bar{y}}$ не меняют вектор \mathbf{k}_X : $\alpha\mathbf{k}_X = \mathbf{k}_X$, тогда как восемь оставшихся операций меняют знак у этого вектора: $\alpha\mathbf{k}_X = -\mathbf{k}_X = \mathbf{k}_X + \mathbf{b}$, где $\mathbf{b} = -(4\pi/a)(0, 0, 1)$.

Решетка графита (C). Гексагональная решетка Браве. $G = D_{6h}^4 = P6_3/mmc$ ($N = 194$).

Решетка цинковой обманки ($A^{III}B^V$: GaAs, AlAs, InAs, InSb, GaP, GaSb; $A^{II}B^{VI}$: \mathbf{ZnO} , ZnSe, CdTe, BeTe, HgTe). Гцк решетка Браве. $G = T_d^2 = F\bar{4}3m$ ($N = 216$).

Zinc-blende lattice: $A^{III}B^V$ (GaAs, AlAs, InAs, InSb, GaP, GaSb); $A^{II}B^{VI}$ (\mathbf{ZnO} , ZnSe, CdTe, BeTe, HgTe). FCC Bravais lattice. $G = T_d^2 = F\bar{4}3m$ ($N = 216$).

Решетка вюрцита ($A^{II}B^{VI}$: \mathbf{ZnS} , CdS, CdSe; $A^{III}B^V$: GaN, InN). Гексагональная решетка Браве. $G = C_{6v}^4 = P6_3mc$ ($N = 186$).

Wurtzite lattice ($A^{II}B^{VI}$: **ZnS**, CdS, CdSe; $A^{III}B^V$: GaN, InN). Hexagonal Bravais lattice. $G = C_{6v}^4 = P6_3mc$ ($N = 186$).

Решетка теллура (Te, Se). Гексагональная решетка Браве. $G = D_3^4 = P3_121$ ($N = 152$); $G = D_3^6 = P3_221$ ($N = 154$).

Структура каменной соли (NaCl; $A^{IV}B^{VI}$: халькогениды свинца PbTe, PbSe, PbS). Гцк решетка Браве. $G = O_h^5 = Fm\bar{3}m$ ($N = 225$).

Zinc-blende nanostructure grown along the [001] axis: $T_d \rightarrow D_{2d}$ (symmetric QW) or C_{2v} (asymmetric QW or QD)

Zinc-blende nanostructure grown along the [110] axis: $T_d \rightarrow C_{2v}$ (symmetric QW) or C_s (asymmetric QW)

Zinc-blende nanostructure grown along the [111] axis: $T_d \rightarrow C_{3v}$

Wurtzite-based nanostructure grown along the [0001] axis: $C_{6v} \rightarrow C_{3v}$

Обратная решетка, зона Бриллюэна

Обратная решетка, ее свойства. Ячейка Вигнера-Зейтца и зона Бриллюэна.

$$\mathbf{b} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3 \quad (5)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega_0} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \quad \Omega_0 = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{a} = 2\pi N$$

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = f(\mathbf{r}) \rightarrow f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}} f_{\mathbf{b}} e^{i\mathbf{b}\mathbf{r}}$$

Низкоразмерные пространственные группы

Двумерные пространственные группы (wallpaper groups) описывают симметрию двумерных периодических систем и содержат элементы $g = \{\alpha|\mathbf{a} + \boldsymbol{\tau}(\alpha)\}$, в которых векторы тривиальных трансляций \mathbf{a} и нетривиальных трансляций $\boldsymbol{\tau}$ лежат в одной плоскости, а точечные элементы α не меняют положения плоскости. Всего имеется 17 таких групп, разделенных на 5 типов двумерных решеток.

В структурах с квантовыми ямами следует анализировать слоевые пространственные группы, в которых допускаются точечные операции, меняющие направление нормали к поверхности на противоположное $z \rightarrow$

– z . Имеется 80 слоевых пространственных групп, а типов решеток по-прежнему пять. При этом имеется 31 слоевая точечная группа: 32 пространственных минус пять кубических плюс четыре дополнительных, учитывающих различие систем с точечной группой σ , у которых плоскость отражения перпендикулярна или параллельна нормали z , и с точечными группами $2, C_{2v}, C_{2h}$, у которых ось 2 параллельна или перпендикулярна нормали z .

По предложению Вайнштейна введен символ G_d^m для обозначения множества частично периодических групп, где m определяет размерность пространства, в котором действуют точечные преобразования, а d – размерность периодической решетки. При таком определении пространственные группы в трехмерном пространстве обозначаются в виде G_3^3 , двумерные группы – в виде G_2^2 , слоевые группы – в виде G_2^3 . Линейные группы обозначаются в виде G_1^3 . Трансляционная симметрия в одном направлении не накладывает ограничений на порядок оси симметрии C_n . Стержневыми группами (rod groups) называются линейные группы, входящие в множество G_3^3 , таковых имеется 75.

Аморфные тела

В отличие от кристалла аморфное тело не обладает дальним порядком в расположении атомов и молекул. В аморфном веществе может быть ближний порядок: по числу ближайших соседей у каждого атома этого вещества, по расстоянию до ближайших соседей и по углам между направлениями к ближайшим соседям. Но порядок в расположении других атомов уже практически отсутствует.

Основной характеристикой аморфной структуры является радиальная функция распределения атомов $g(r)$, определяемая из дифракционных экспериментов. Положения максимумов этой функции соответствуют значениям наиболее вероятных расстояний между атомами в исследуемом объекте.

Количественные характеристики аморфной структуры: координационные числа, радиусы координационных сфер (в частности, длина химических связей) и их разброс, углы между связями и их разброс, дальность корреляции в расположении атомов.

Основные модели, с помощью которых в настоящее время описывается атомная структура аморфных материалов, это мелкокристаллитная модель и модель неупорядоченной сетки.

Квазикристаллы и аперриодические структуры

Для студентов разбиение твердых тел на два класса, кристаллический и аморфный, вполне уместно: не стоит слишком усложнять картину при формировании специальных знаний. Однако аспиранты созрели для того, чтобы узнать полную правду, а именно: наряду с кристаллами и аморфными телами, существуют структуры твердых тел, которые характеризуются и непериодичностью, и дальним порядком, совместимым с брэгговской дифракцией. Это так называемые квазикристаллы. В 1984 году был обнаружен сплав алюминия с марганцем $Al_{0.86}Mn_{0.14}$, образец которого, подвергнутый специальному методу быстрого охлаждения, рассеивал пучок электронов так, что на фотопластинке образовывалась ярко выраженная дифракционная картина с симметрией пятого порядка в расположении дифракционных максимумов (симметрия икосаэдра). Наличие резких дифракционных максимумов свидетельствовало о присутствии в структуре дальнего порядка в расположении атомов, характерного для кристаллов, поскольку это означает, что атомы в разных участках образца одинаково отражают пучок электронов. Однако симметрия наблюдавшейся дифракционной картины противоречила фундаментальным представлениям классической кристаллографии: такая симметрия физически невозможна для любых кристаллических веществ. Дальнейшие исследования показали, что в новом материале реализуется новый тип порядка, некристаллический и неаморфный.

Некоторое время спустя были найдены другие металлические сплавы с дальним порядком, но имеющие оси симметрии седьмого, восьмого, десятого, двенадцатого и т.д. порядков, запрещенные для кристаллов. В связи с этим расширилось и понятие квазикристаллов: в настоящее время под квазикристаллами принято понимать твердые металлические сплавы с дальним порядком, дифракционные пики которых расположены с некристаллографической симметрией. Важную проблему физики квазикристаллов представляет их атомная структура. Их структуру можно понять с помощью математической теории замощения. Замощение – это покрытие всей плоскости или заполнение всего пространства неперекрывающимися фигурами.

Симметрия дефектов

Дефекты решетки реального кристалла разделяют на примесные (химические) и собственные (структурные).

Под химическими дефектами понимаются связанные с влиянием примесей отклонения от правильной решетки идеального кристалла.

К структурным, собственным, дефектам относятся геометрические отклонения от регулярного расположения атомов в идеальном кристалле, не обусловленные примесями.

Точечный дефект — это локальное нарушение кристаллической структуры, размеры которого во всех трех измерениях сравнимы с одним или несколькими межатомными расстояниями. К простейшим точечным дефектам относятся вакансии — отсутствие атома или иона в узле кристаллической решетки — и междоузельные внедренные атомы — атомы, находящиеся в промежутках между атомами, центры которых расположены в узлах решетки. Внедренные дефекты могут быть как примесными, химическими, так и собственными.

Остаточные примеси в GaAs: Si_{Ga} (мелкий донор) и C_{As} (мелкий акцептор).

Собственными точечными дефектами в одноатомном кристалле являются вакансии — отсутствие атома в узле решетки — и междоузельный атом — лишний атом, внесенный в решетку. Указанные дефекты обозначаются в литературе буквами V и I от английских терминов vacancy и interstitial соответственно. Вакансия может быть как изолированной (дефект Шоттки), так и образовывать комплекс с атомом, расположенным в ближайшем междоузлии. Указанный комплекс называется парой Френкеля.

В кристалле, состоящем из атомов двух типов: A и B, число возможных собственных дефектов расширяется. Это вакансии в двух подрешетках V_A и V_B , междоузельные атомы IA , IB . В бинарных материалах появляется совершенно новый тип точечного дефекта — антиструктурный, представляющий собой атом A в подрешетке атомов B (A) или атом B в подрешетке атомов A (B_A). Именно такой вид дефектов является одним из основных в полупроводниках A_3B_5 (GaAs, GaP и др.).

При введении инородных атомов в кристалл возникают несобственные, так называемые примесные, центры. Если инородный атом оказывается в узле, то это дефект замещения, если в междоузлии, то это атом внедрения.

При определенных условиях собственные точечные дефекты могут образовывать комплексы типа дивакансий V_2 , мультивакансий V_n , уже упоминавшиеся пары V-I, а также комплексы с атомами примеси. Так, например, в Ge и Si характерными дефектами являются комплексы ва-

кансия — кислород и вакансия — элемент V группы, называемые в литературе А- и Е-центрами соответственно. В бинарных материалах, очевидно, спектр возможностей для образования комплексов существенно шире: это связанные вакансии в различных подрешетках $V_A V_B$, комбинации с антиструктурными дефектами $V_A V_A$, $A_B V_A$ и т.д.