

Симметрия в физике твердого тела



Е.Л. Ивченко

Симметрия в физике твердого тела

- Пространственные группы симметрии
- Примеры кристаллических структур
- Обратная решетка, зона Бриллюэна
- Низкоразмерные пространственные группы
- Аморфные тела
- Квазикристаллы и апериодические структуры
- Симметрия дефектов

Симметрия в физике твердого тела

- **Пространственные группы симметрии**
- Примеры кристаллических структур
- Обратная решетка, зона Бриллюэна
- Низкоразмерные пространственные группы
- Аморфные тела
- Квазикристаллы и апериодические структуры
- Симметрия дефектов

По пространственной структуре твердые тела делятся на **кристаллы** и **аморфные тела**, или стекла.

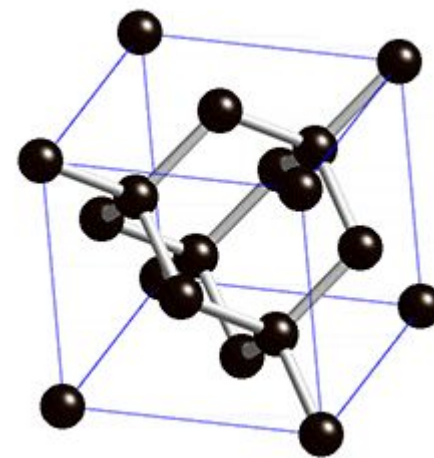
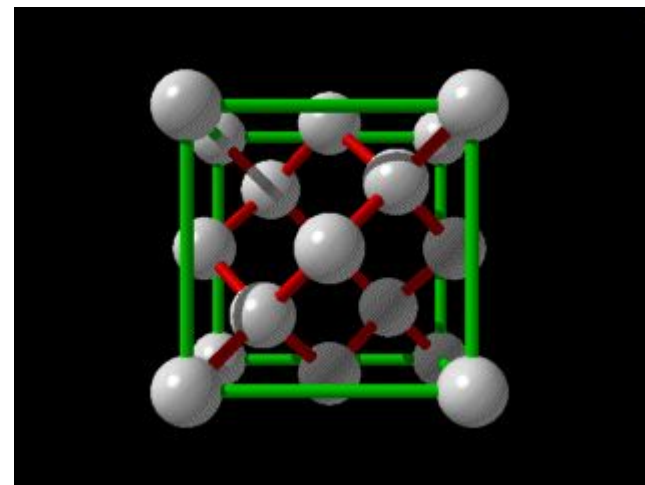
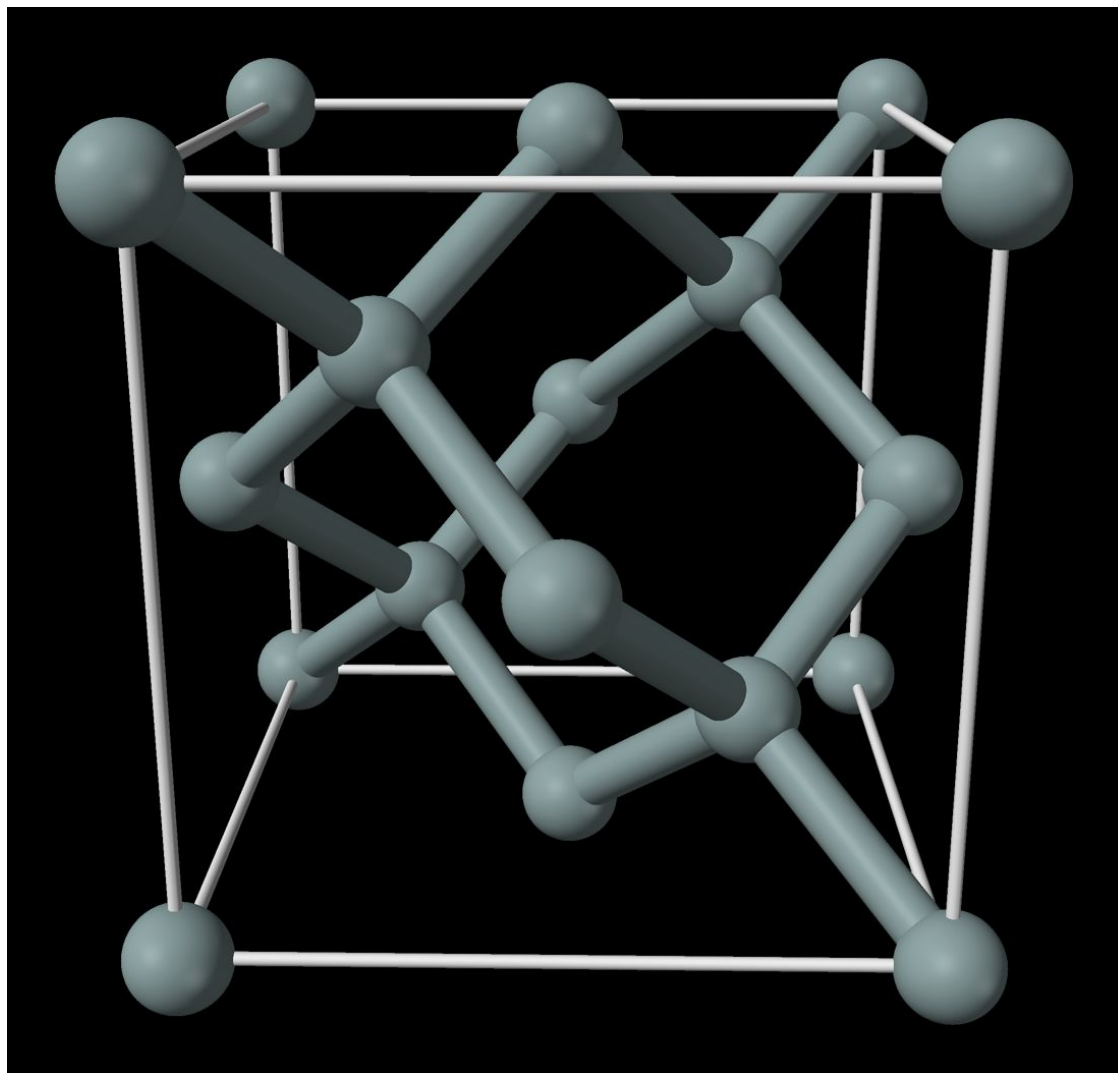
$$\mathbf{a} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$$

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

Симметрия в физике твердого тела

- Пространственные группы симметрии
- Примеры кристаллических структур
- Обратная решетка, зона Бриллюэна
- Низкоразмерные пространственные группы
- Аморфные тела
- Квазикристаллы и апериодические структуры
- Симметрия дефектов

Структура алмаза



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

Элементы $\{\alpha|\tau(\alpha)\}$ в решетке алмаза:

$$e, \underline{i}, 6\underline{C}_4, 6S_4, 3C_2(= 3S_4^2), 6\sigma_d, 3\underline{\sigma}_h, 6\underline{u}_2, 8C_3, 8\underline{S}_6$$

В частности, это элементы

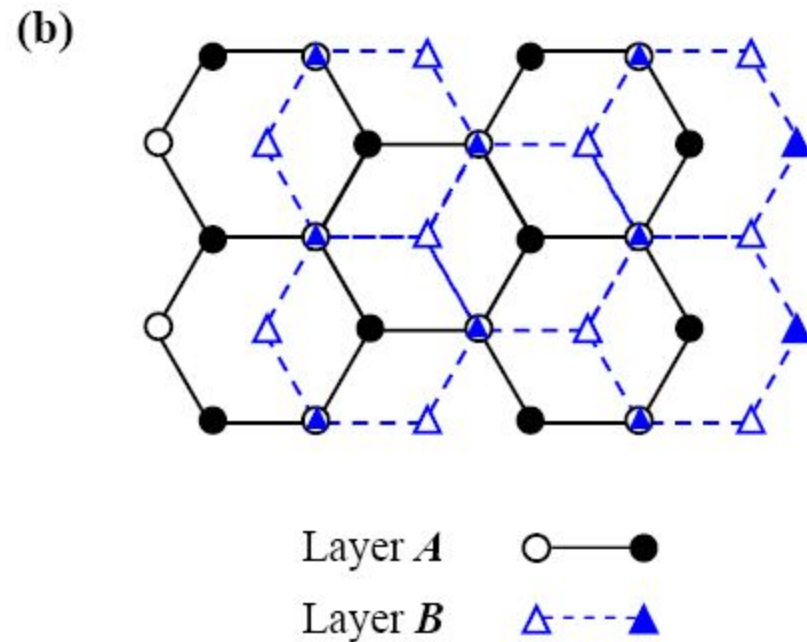
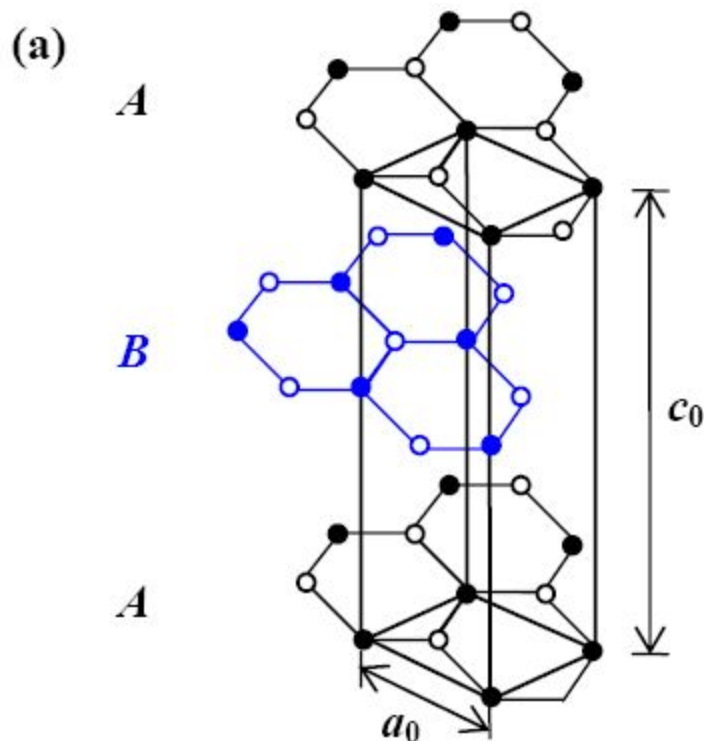
$$e, S_{4z}, S_{4z}^2, S_{4z}^3, \sigma_{xy}, \sigma_{x\bar{y}}, S_{4x}^2, S_{4y}^2, \\ \underline{i}, \underline{C}_{4z}, \underline{\sigma}_z, \underline{C}_{4z}^3, \underline{\sigma}_x, \underline{\sigma}_y, \underline{C}_{2,xy}, \underline{C}_{2,x\bar{y}}.$$

$$\underline{\alpha} \equiv \{\alpha|\tau\}, \quad \tau = (a_0/4)(1, 1, 1)$$

Решетка графита

$$a_0 = \sqrt{3}d_0$$

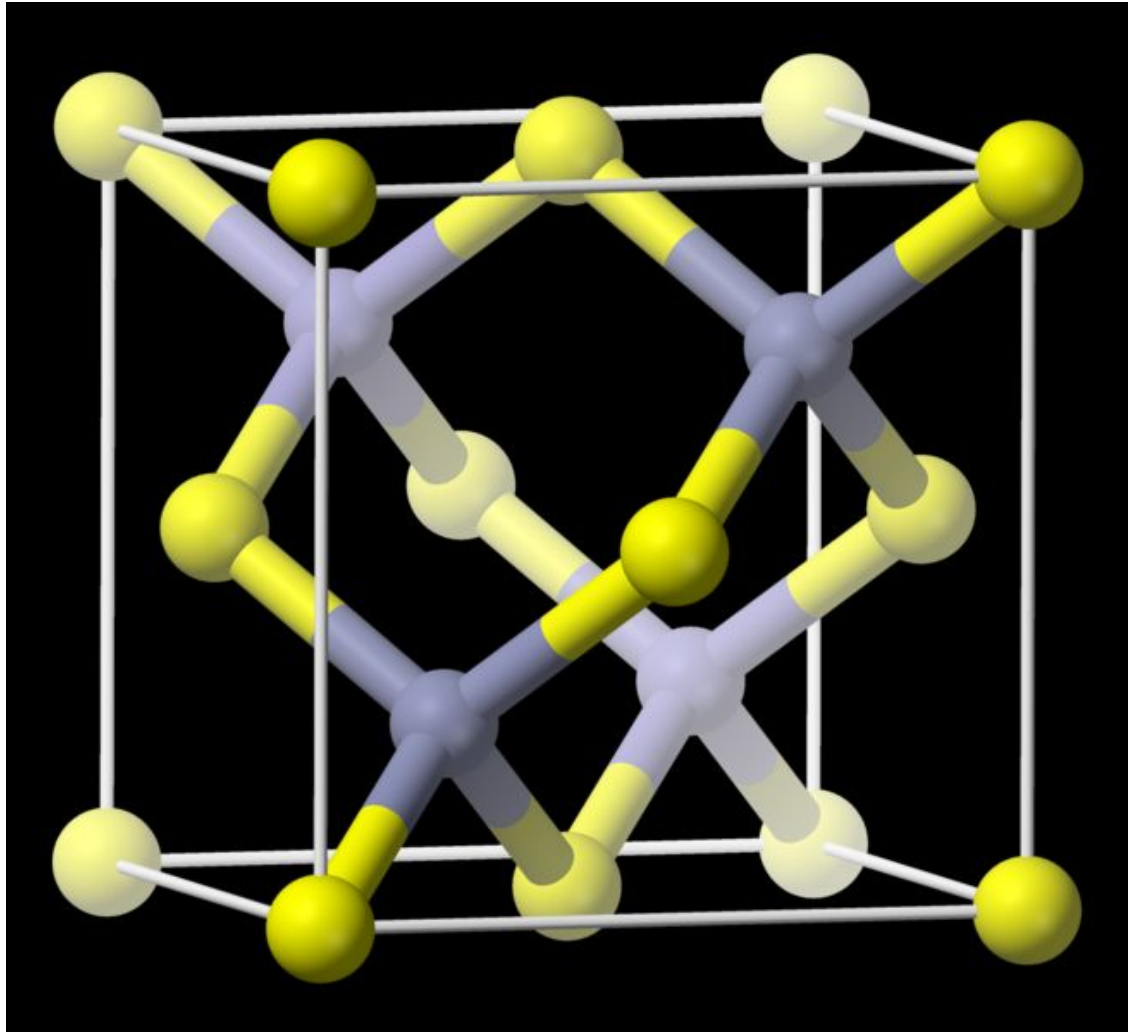
$$\mathbf{a}_1 = a_0 \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = a_0 (0, 1)$$



$$\boldsymbol{\tau} = (d_0, 0, c_0/2)$$

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

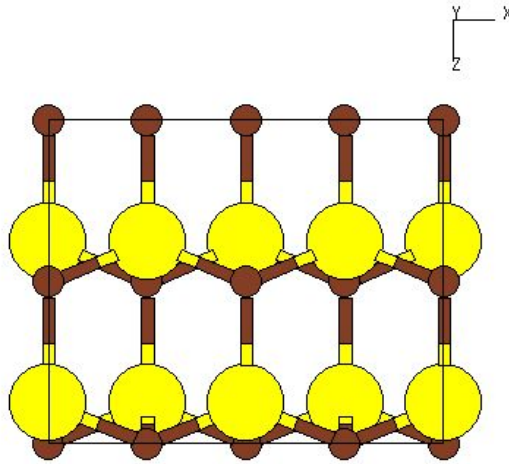
Структура цинковой обманки



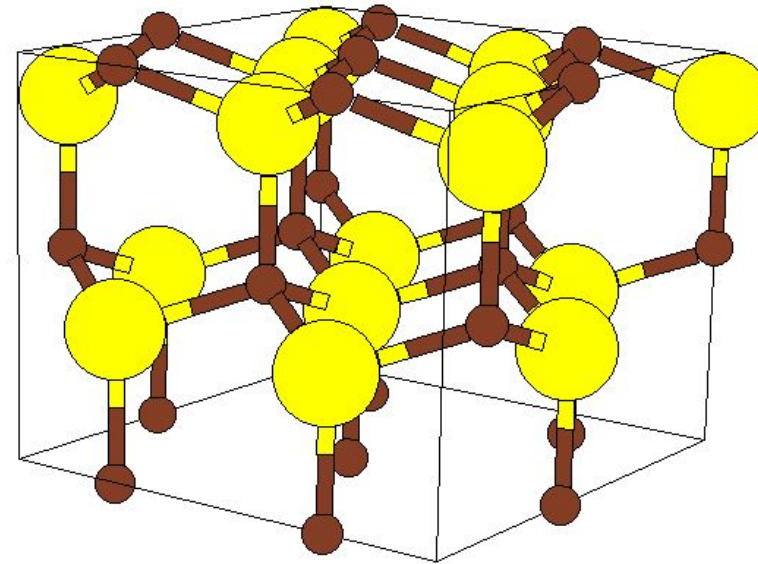
Решетка цинковой обманки ($A^{III}B^V$: GaAs, AlAs, InAs, InSb, GaP, GaSb; $A^{II}B^{VI}$: **ZnO**, ZnSe, CdTe, BeTe, HgTe). Гцк решетка Браве. $G = T_d^2 = F\bar{4}3m$ ($N = 216$).

Структура вюрцита

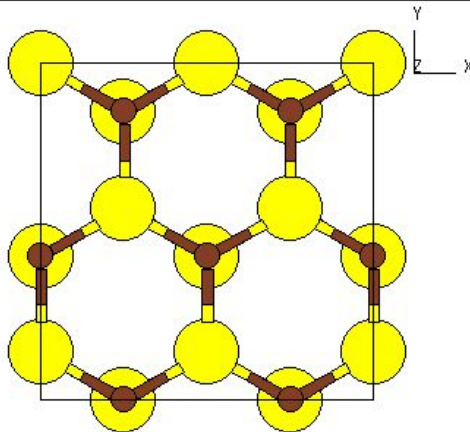
Top



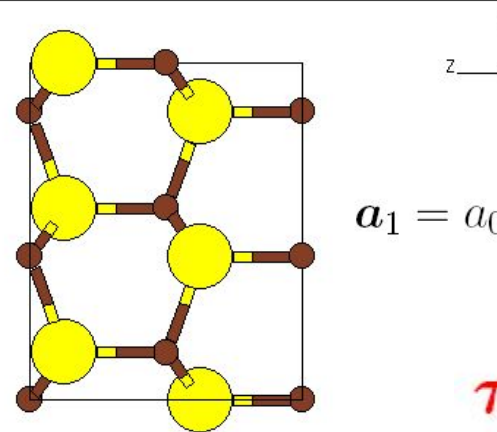
Active



Front



Right

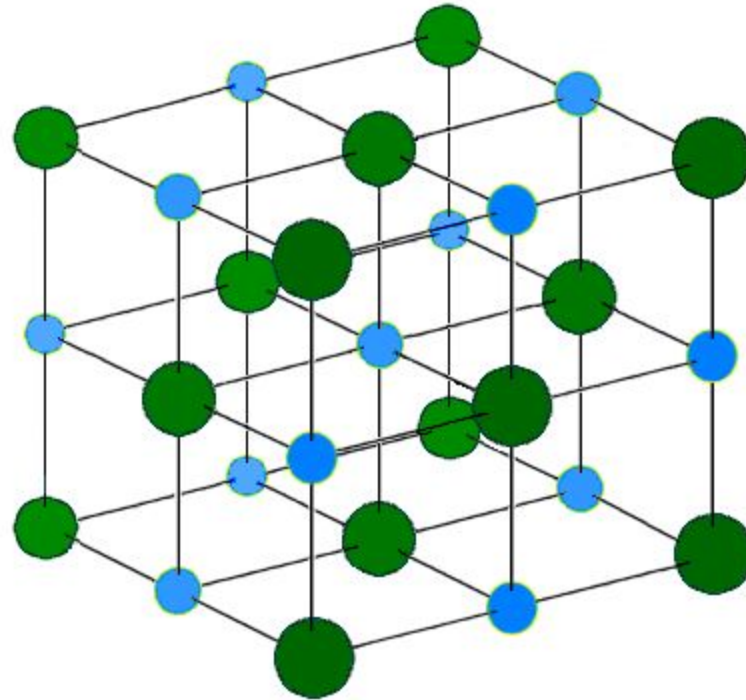


$$\mathbf{a}_1 = a_0(1, 0), \quad \mathbf{a}_2 = a_0\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$$

$$\boldsymbol{\tau} = (0, 0, c_0/2)$$

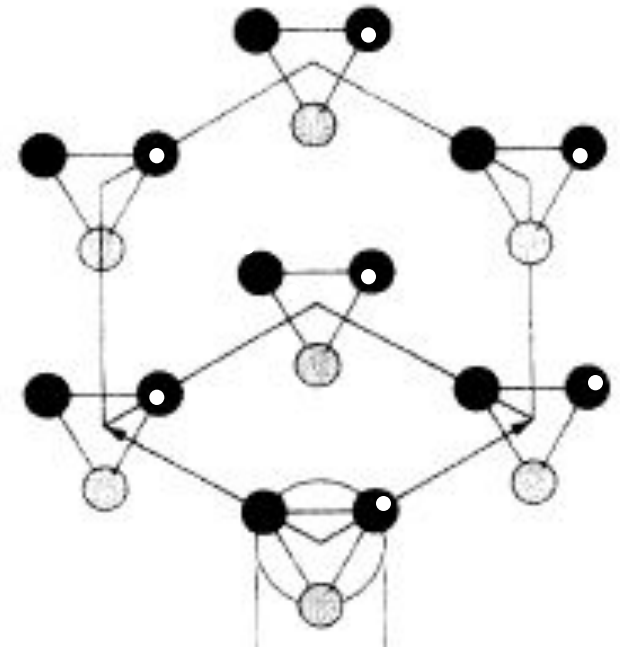
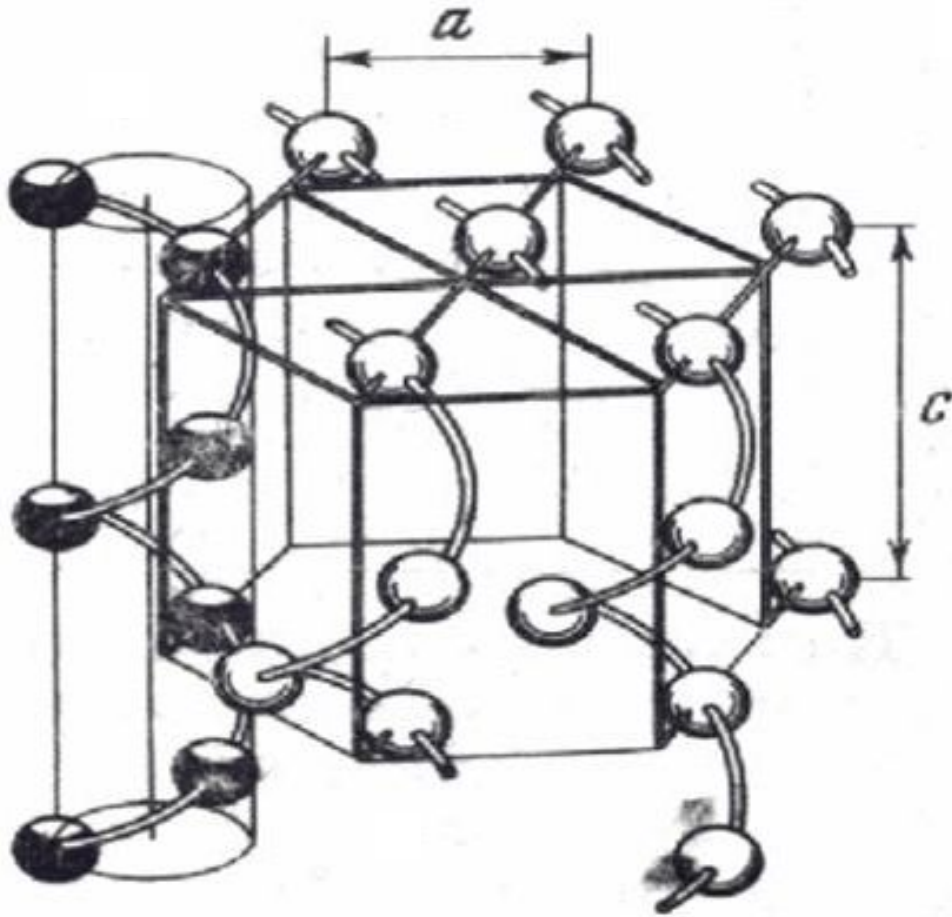
Решетка вюрцита ($A^{II}B^{VI}$: ZnS , CdS , $CdSe$; $A^{III}B^V$: GaN , InN). Гексагональная решетка Браве. $G = C_{6v}^4 = P6_3mc$ ($N = 186$).

Структура каменной соли



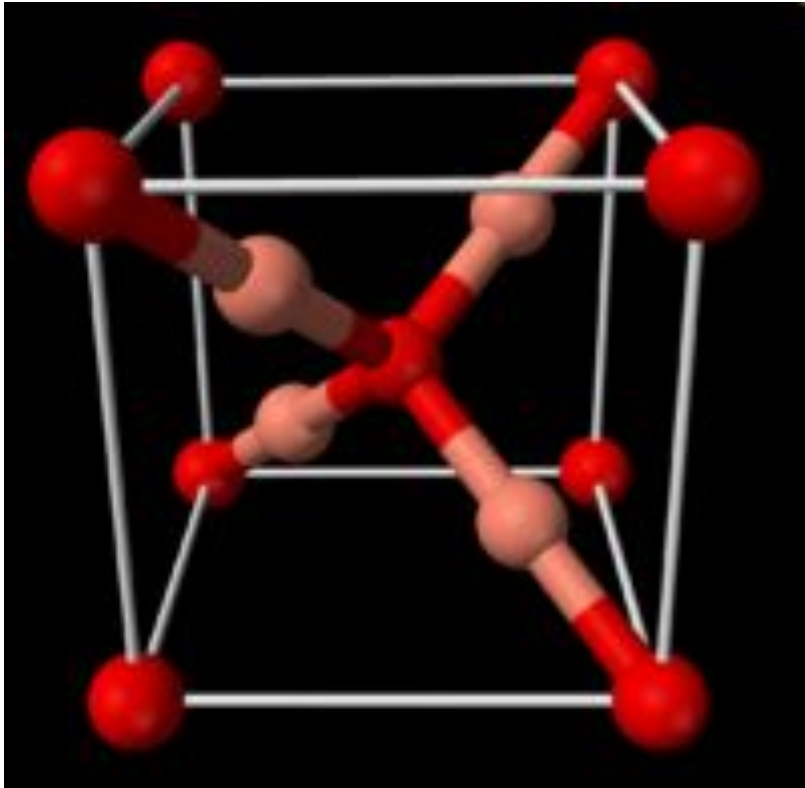
Структура каменной соли (NaCl ; $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$: халькогениды свинца PbTe , PbSe , PbS). Гцк решетка Браве. $G = O_h^5 = Fm\bar{3}m$ ($N = 225$).

Теллур, селен



$$g = \{C_3 | c/3\}$$

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



Cu_2O crystallizes in a [cubic](#) structure with a lattice constant $a_1=4.2696 \text{ \AA}$. The Cu atoms arrange in a [fcc](#) sublattice, the O atoms in a [bcc](#) sublattice. The unit cell contains 4 Cu atoms and 2 O atoms. One sublattice is shifted by a quarter of the body diagonal. The [space group](#) is $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ which includes the [point group](#) with full octahedral symmetry. This means particularly that [parity](#) is a [good quantum number](#).

Симметрия в физике твердого тела

- Пространственные группы симметрии
- Примеры кристаллических структур
- Обратная решетка, зона Бриллюэна
- Низкоразмерные пространственные группы
- Аморфные тела
- Квазикристаллы и апериодические структуры
- Симметрия дефектов

Обратная решетка

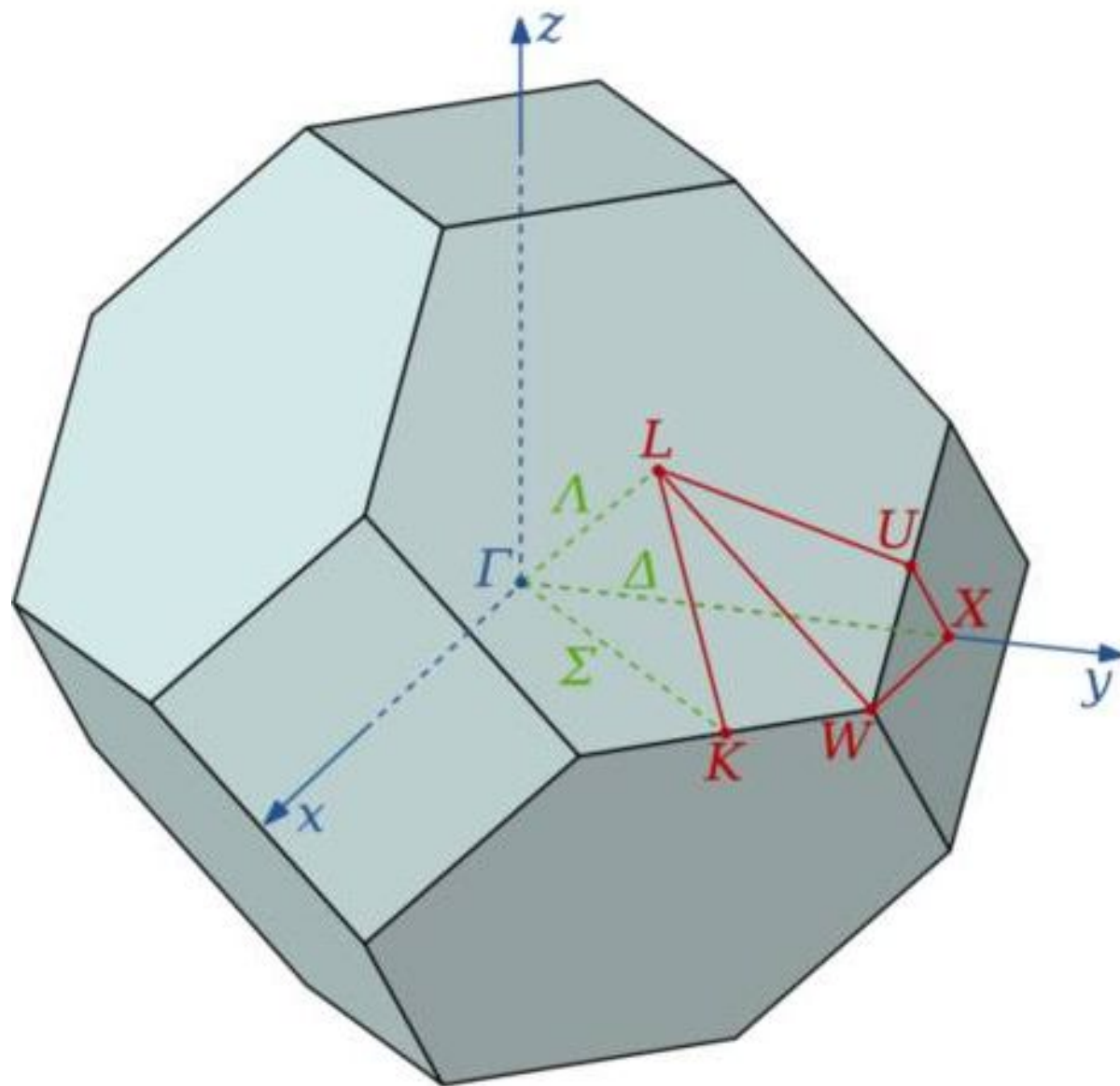
$$\mathbf{b} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$$

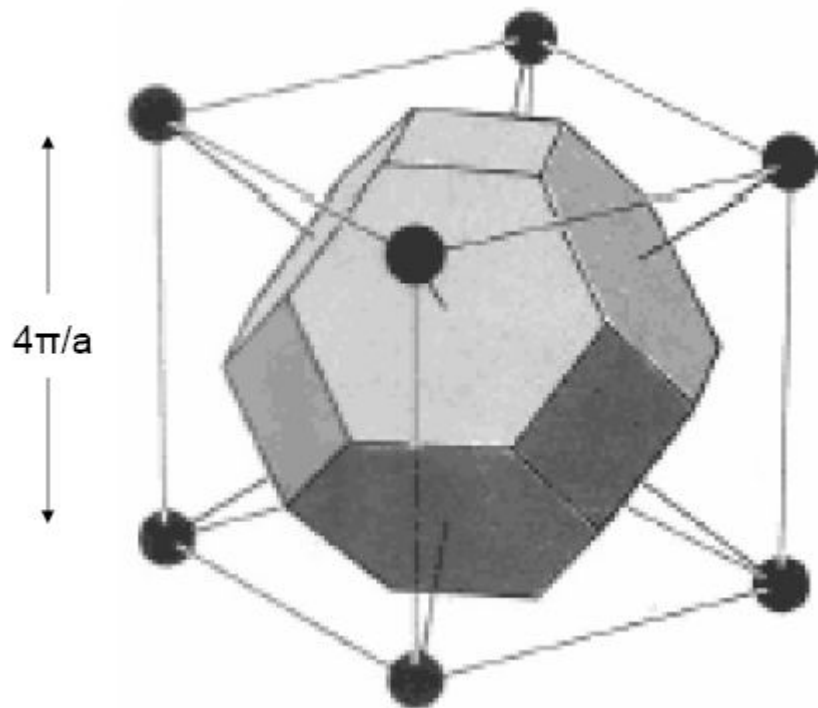
$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega_0} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \quad \Omega_0 = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3$$

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

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

Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки

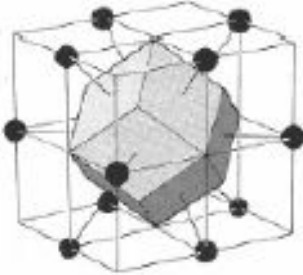

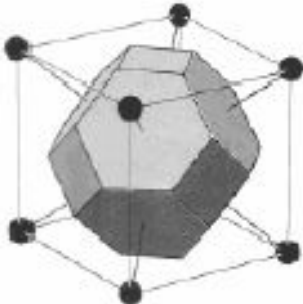
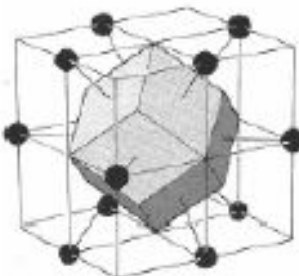




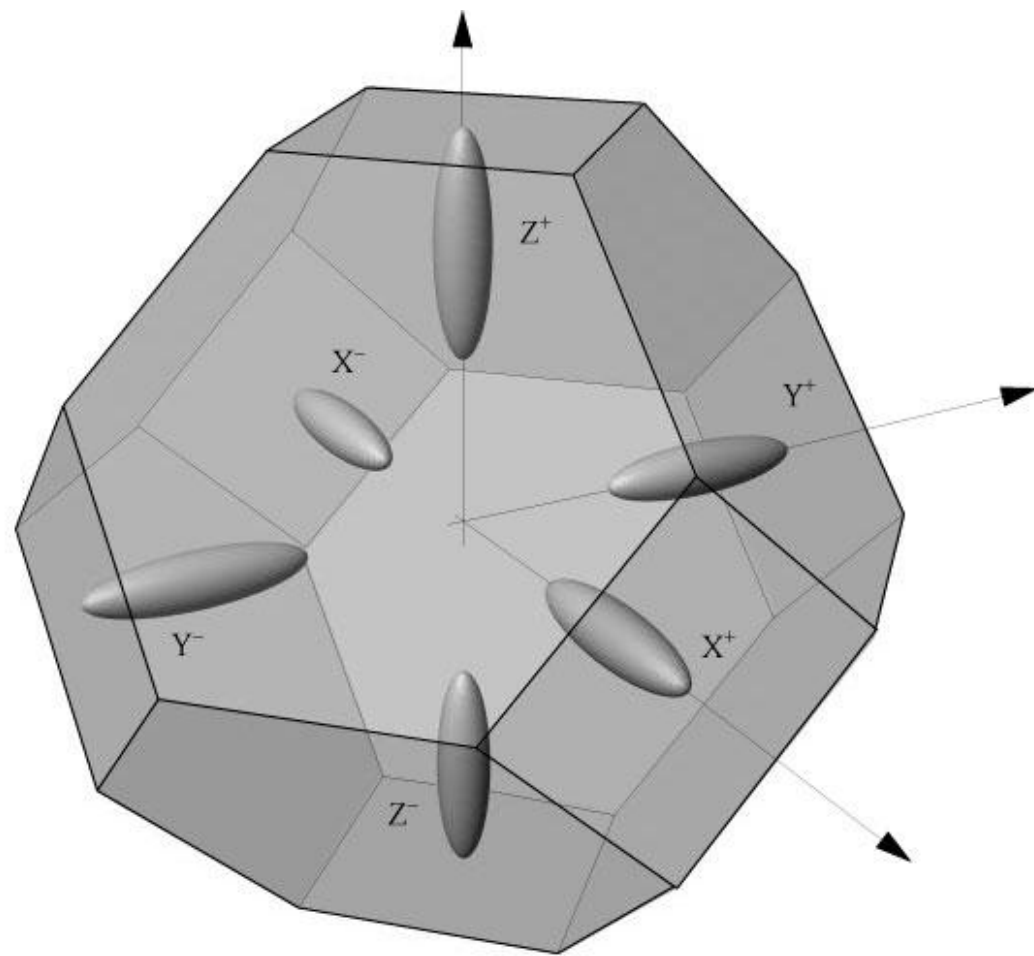
ГЦК

ячейка
Вигнера-Зейтца

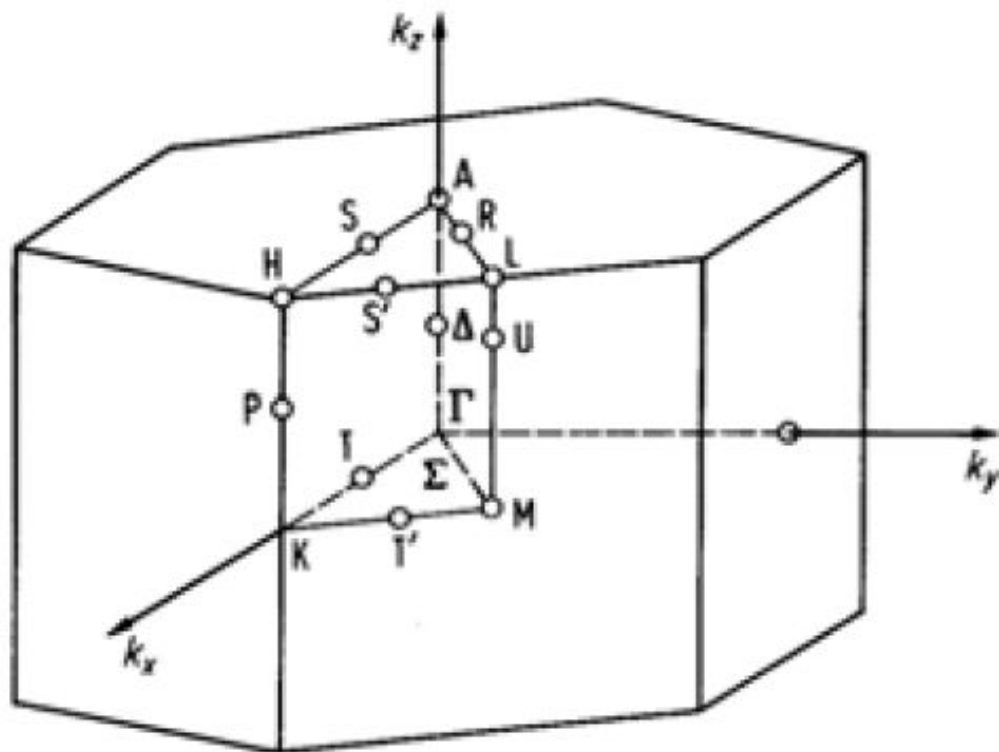
зона
Бриллюэна

Lattice Real Space	Lattice k-space
 <p data-bbox="1127 979 1272 1005">bcc WS cell</p>	 <p data-bbox="1659 979 1742 1005">fcc BZ</p>
 <p data-bbox="1127 1355 1272 1380">fcc WS cell</p>	 <p data-bbox="1659 1355 1742 1380">bcc BZ</p>

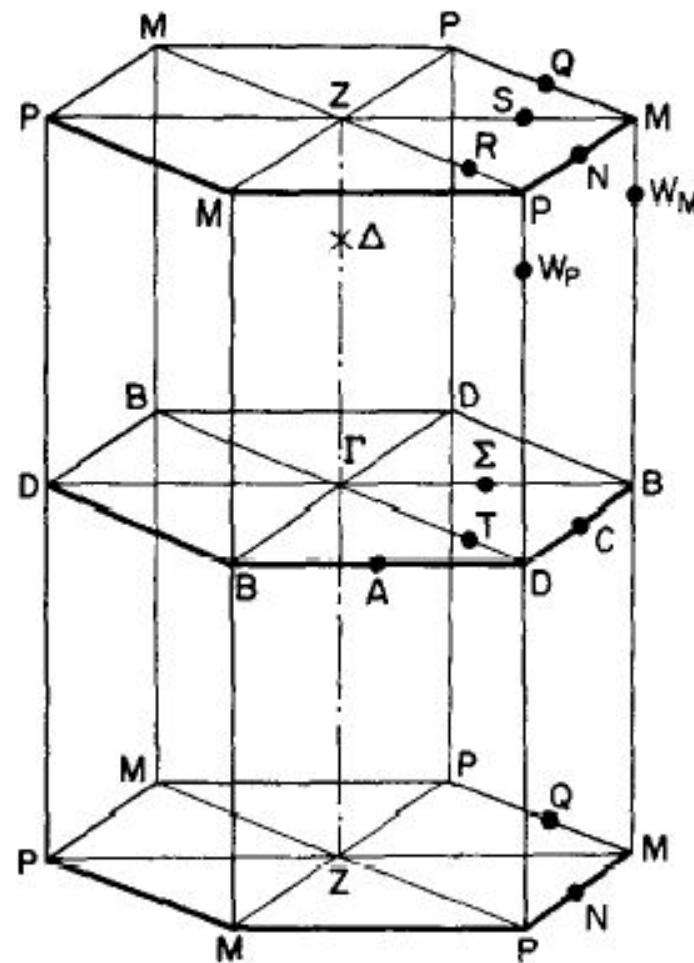
ОЦК



Зона Бриллюэна для гексагональной решетки



Обозначения точек в зоне Бриллюэна теллура



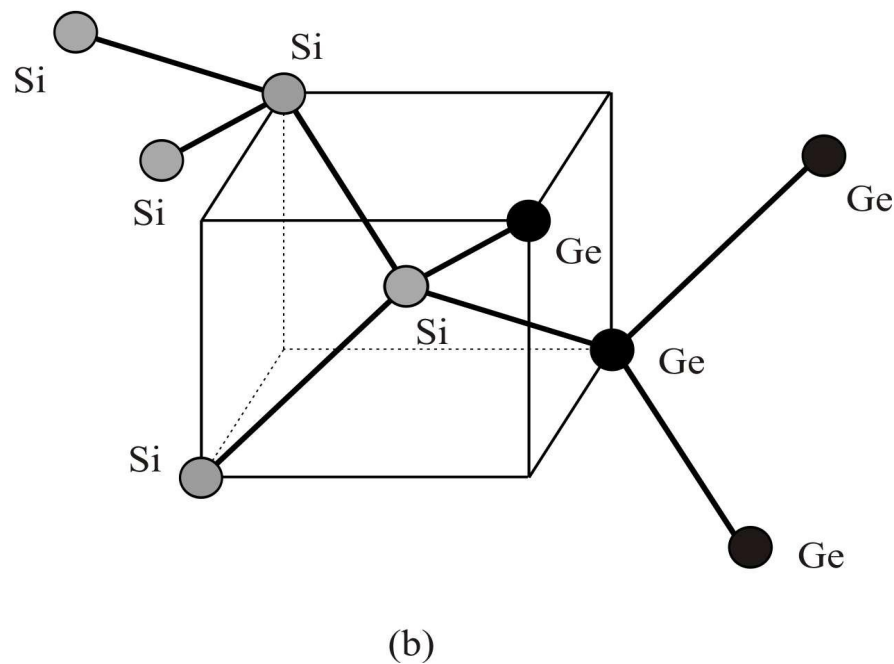
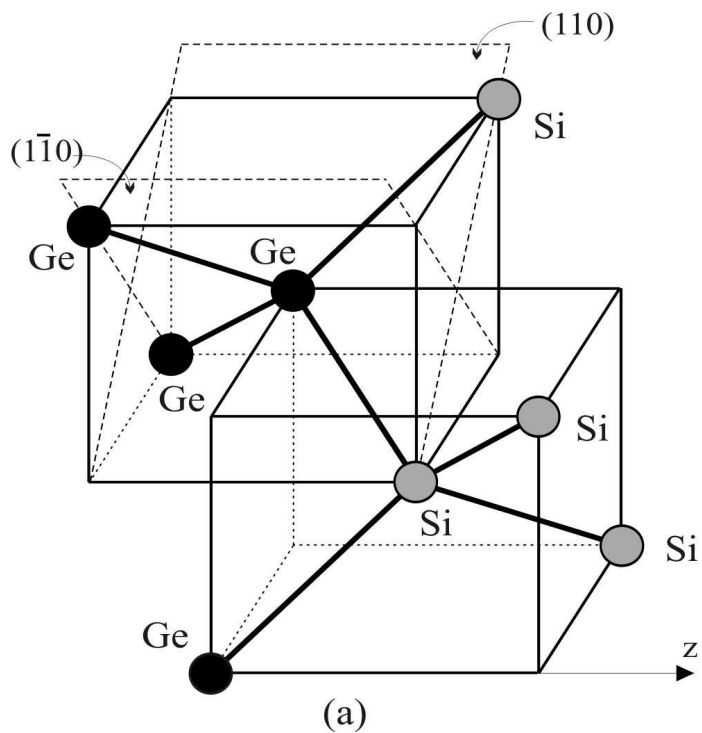
Симметрия в физике твердого тела

- Пространственные группы симметрии
- Примеры кристаллических структур
- Обратная решетка, зона Бриллюэна
- Низкоразмерные пространственные группы
- Аморфные тела
- Квазикристаллы и апериодические структуры
- Симметрия дефектов

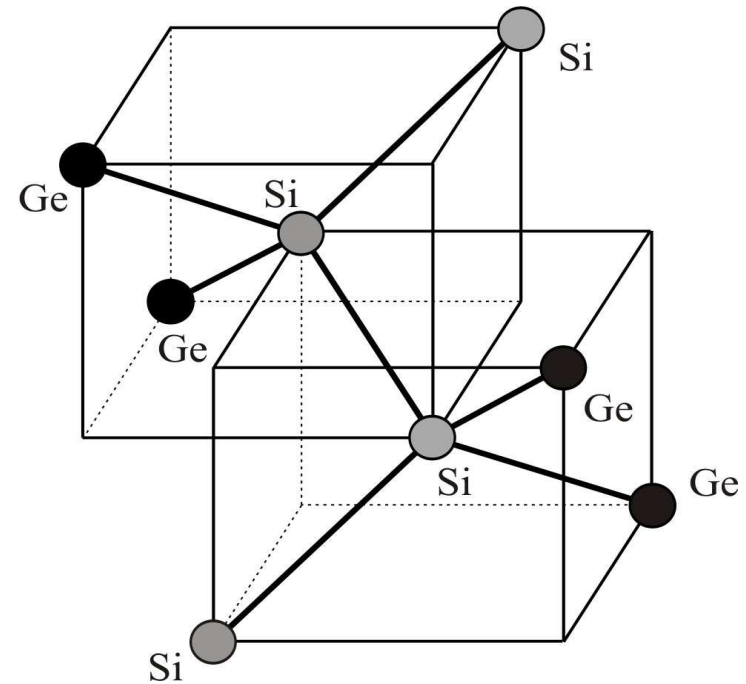
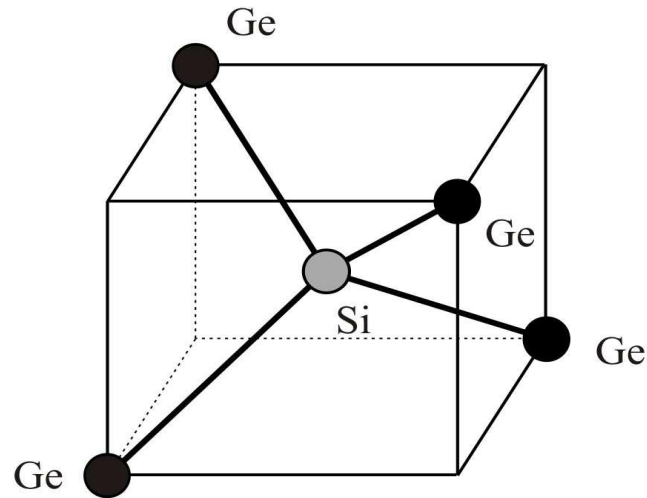
Квантовые ямы из материалов с решёткой алмаза



Симметрия объёмного Si – O_h
(центр инверсии в середине связи)
Симметрия интерфейса – C_{2v}



Квантовые ямы из материалов с решёткой алмаза

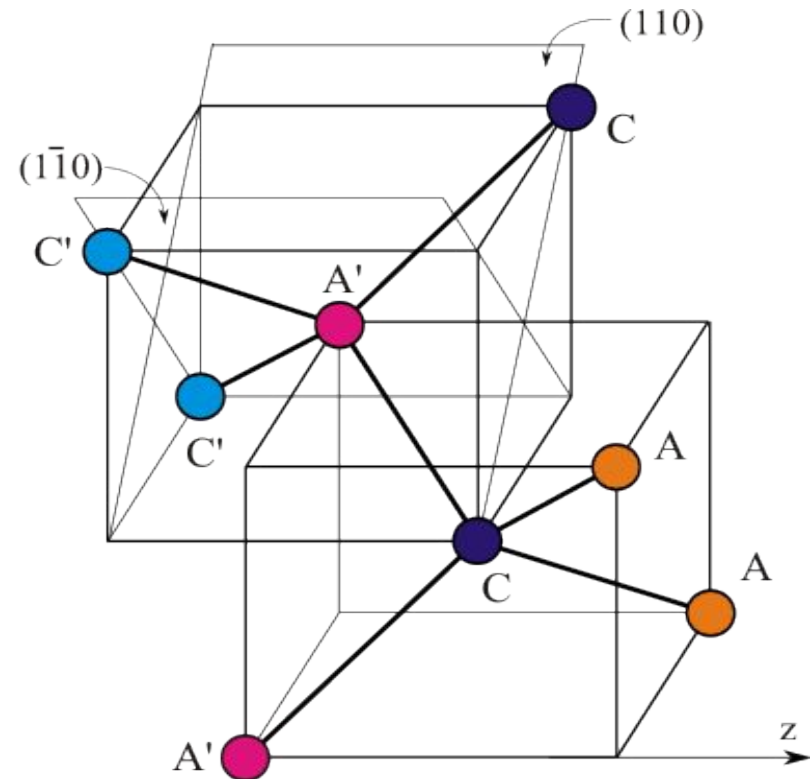
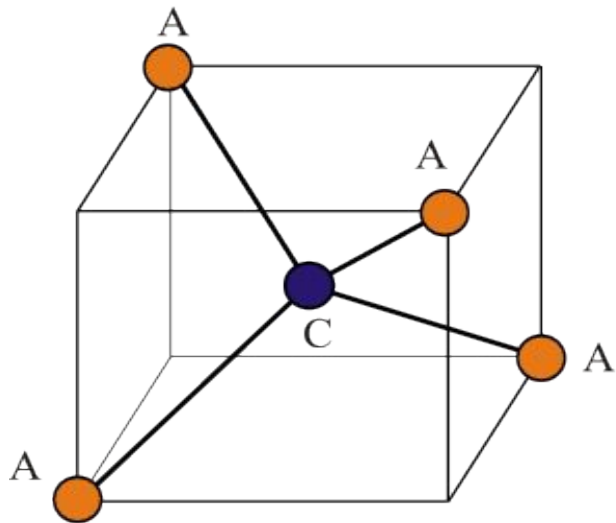


Чётное число атомных плоскостей Si – симметрия D_{2h}
(спиновое расщепление **запрещено**)

Нечётное число атомных плоскостей Si – симметрия D_{2d}
(спиновое расщепление **разрешено**)

Идеальный интерфейс AC/A'C'

Симметрия объёмного кристалла – T_d , направления $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ эквивалентны.
 Симметрия интерфейса – C_{2v} , направления $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ **не**эквивалентны.



Пространственные группы

В трехмерном пространстве (3D) имеется **230** кристаллографических пространственных групп (**32** кристаллических класса). 22 группы образуют энантиоморфные пары пространственных групп, получающихся друг из друга операцией отражения в плоскости.

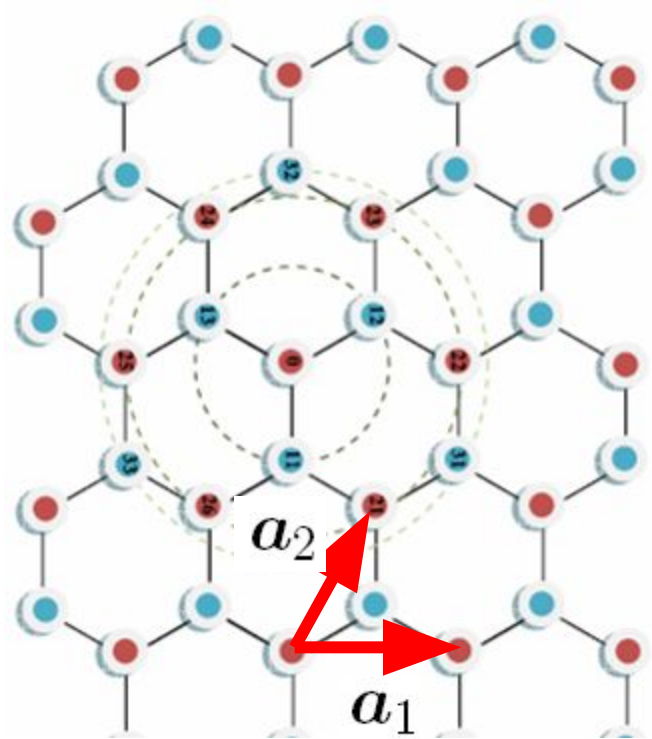
В 2D имеется **17** пространственных групп ([wallpaper groups](#) или **plane groups**).

В 1D имеется **2** пространственные группы.

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 (layer space groups), а типов решеток попержнему пять. При этом имеется 31 слоевая точечная группа: $32 - 5$ (кубические) $+ 4$.

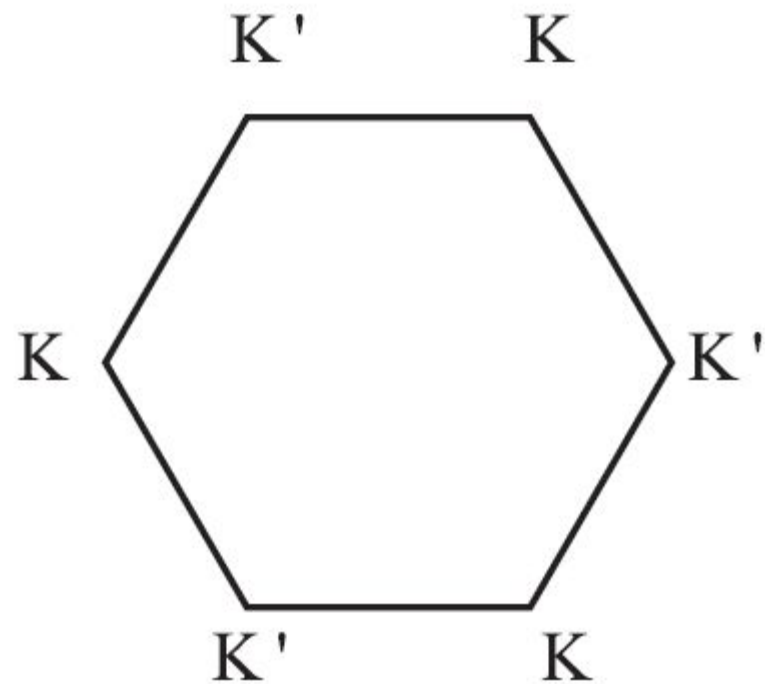
Четыре дополнительных точечных групп учитывают различие систем с точечной группой σ , у которых плоскость отражения перпендикулярна или параллельна нормали z , и с точечными группами C_2, C_{2v}, C_{2h} , у которых ось C_2 параллельна или перпендикулярна нормали z .

Графен

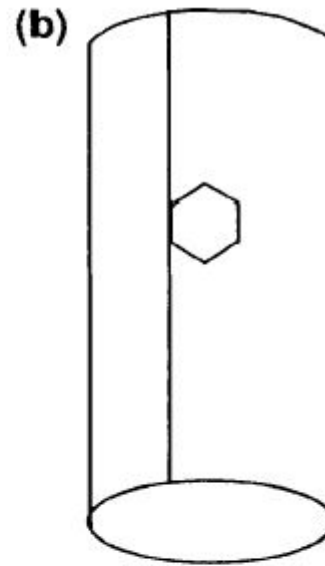
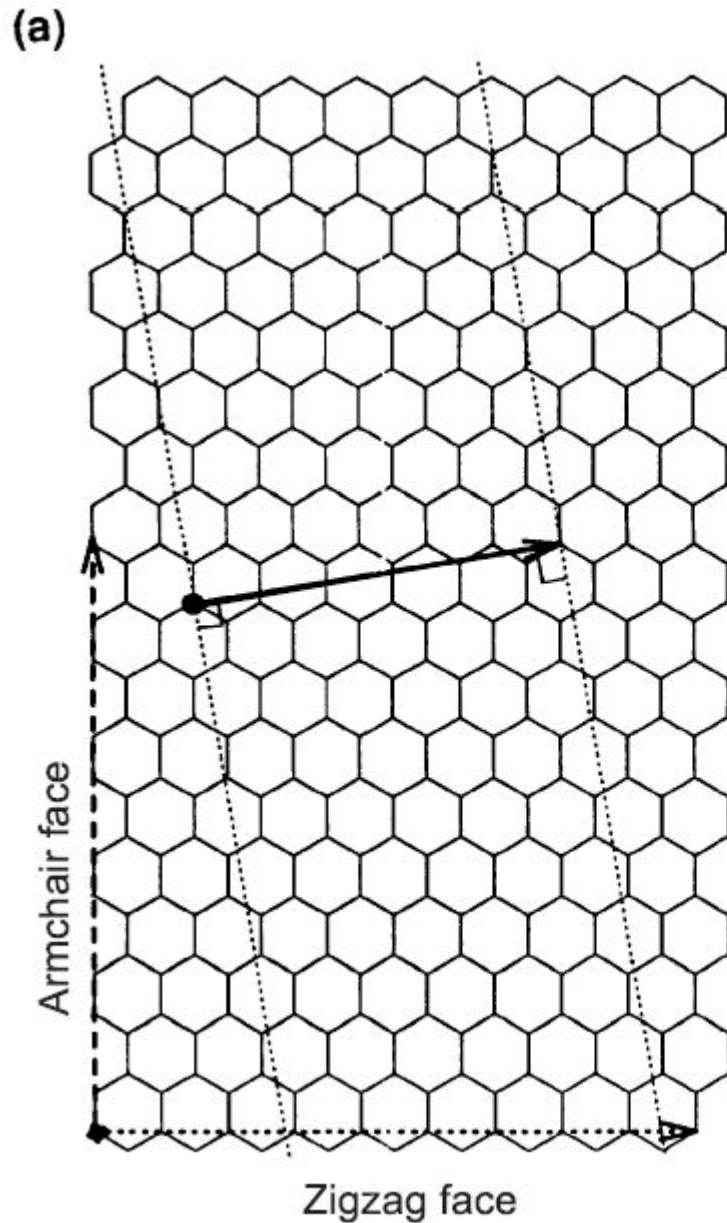


$$\mathbf{a}_1 = a_0 (1, 0) , \quad \mathbf{a}_2 = a_0 \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right)$$

Зона Бриллюэна графена

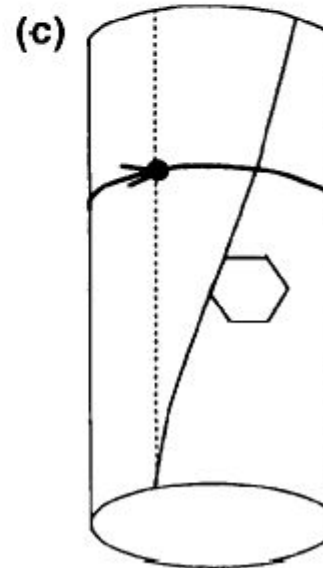


Углеродные нанотрубки



$$\mathbf{L} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$$

киральный вектор



Углеродные нанотрубки

$$\mathbf{L} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$$

киральнЫЙ вектор

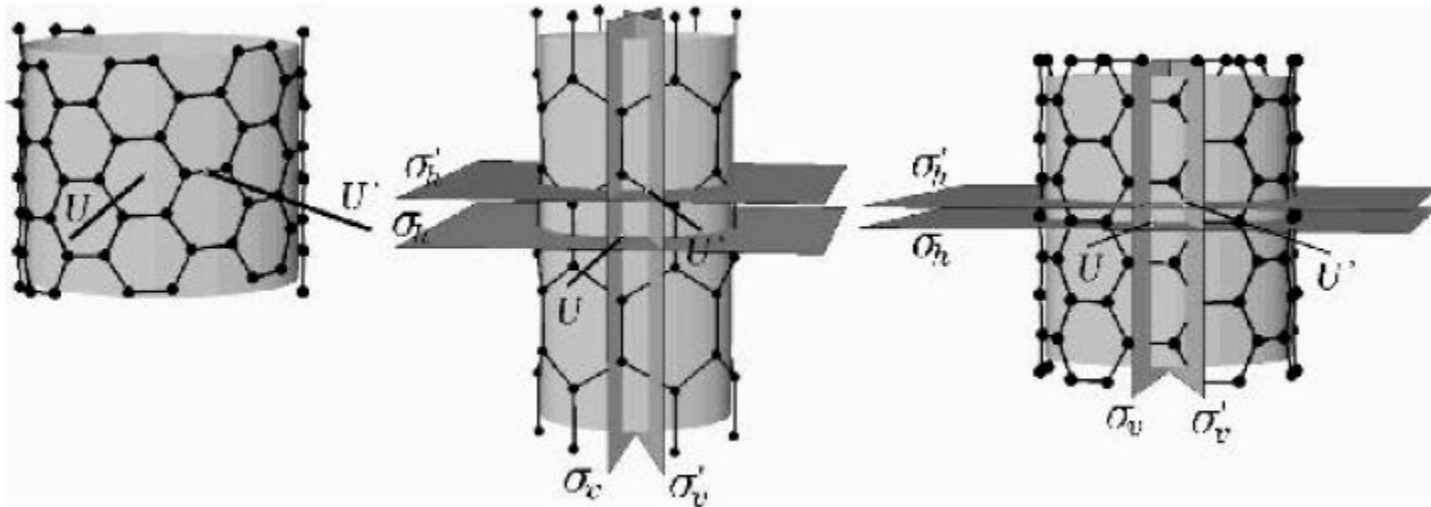
Период $\mathbf{D} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2$

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

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

$$\mathbf{L} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$$

Обозначение нанотрубки (n_1, n_2)



(8,6)

(6,0)

(6,6)

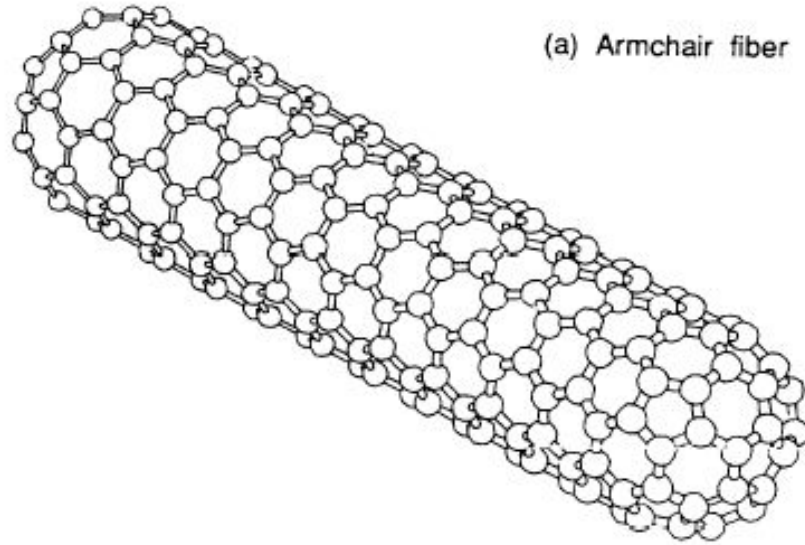
зигзагообр.

креслообр.

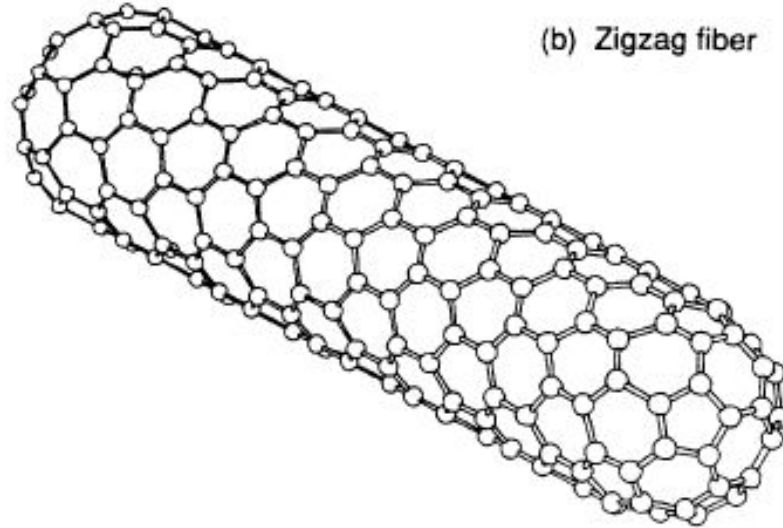
$$d = \sqrt{3}a_0$$

$$d = a_0$$

(a) Armchair fiber



(b) Zigzag fiber



PHYSICAL REVIEW B 75, 033403 (2007)

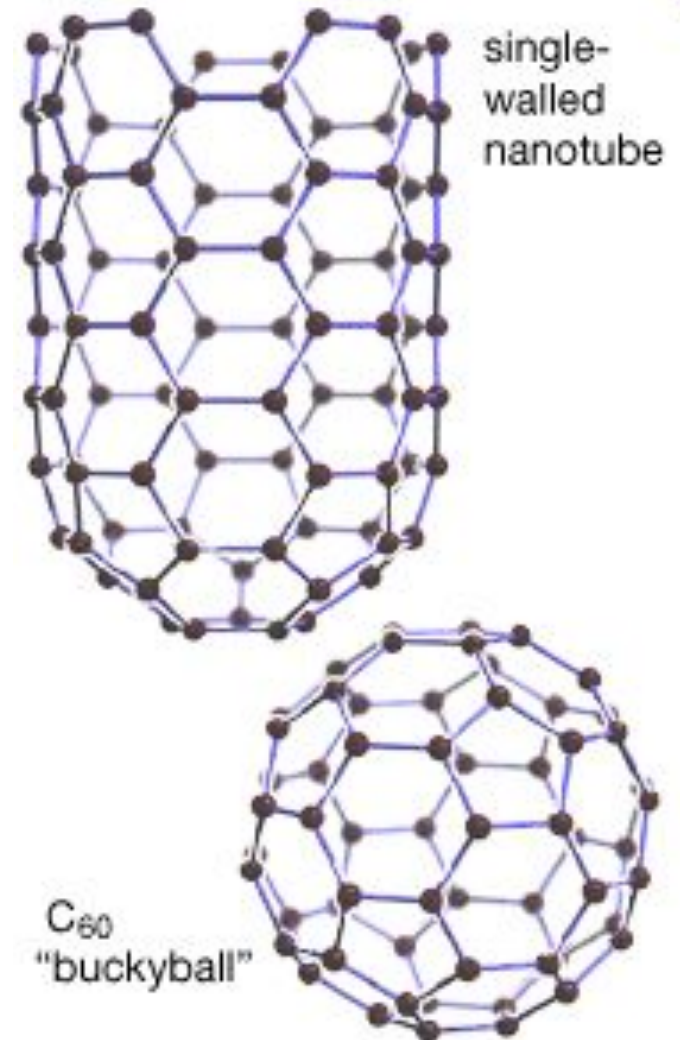
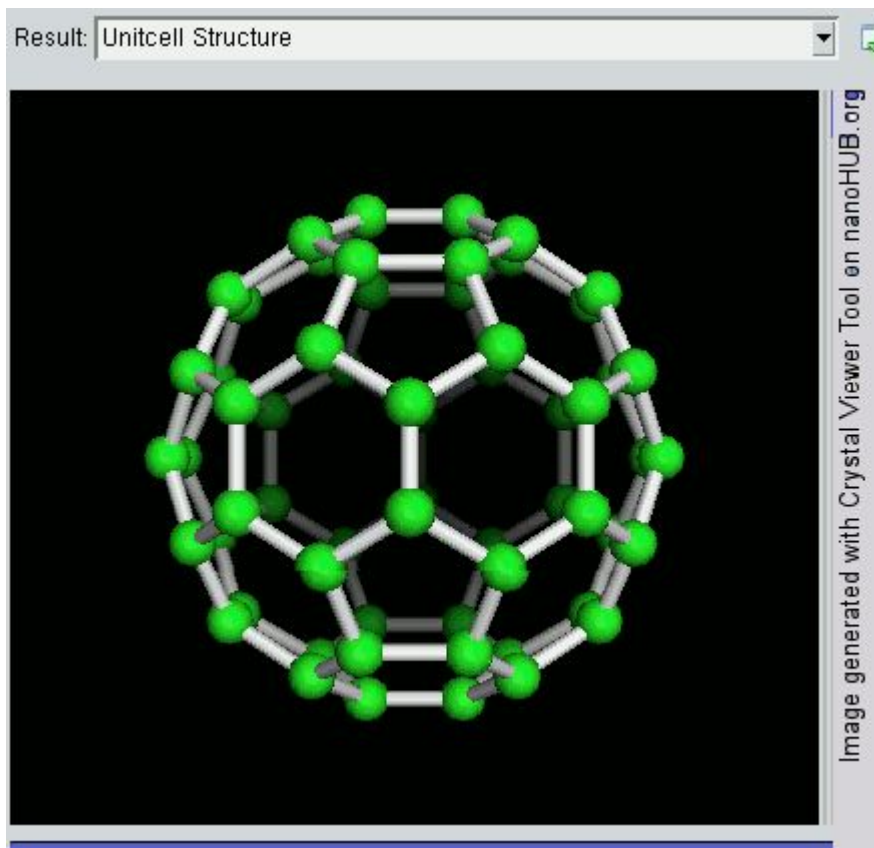
Symmetry of nanotubes rolled up from arbitrary two-dimensional lattices along an arbitrary chiral vector

M. Damnjanović, B. Nikolić, and I. Milošević*

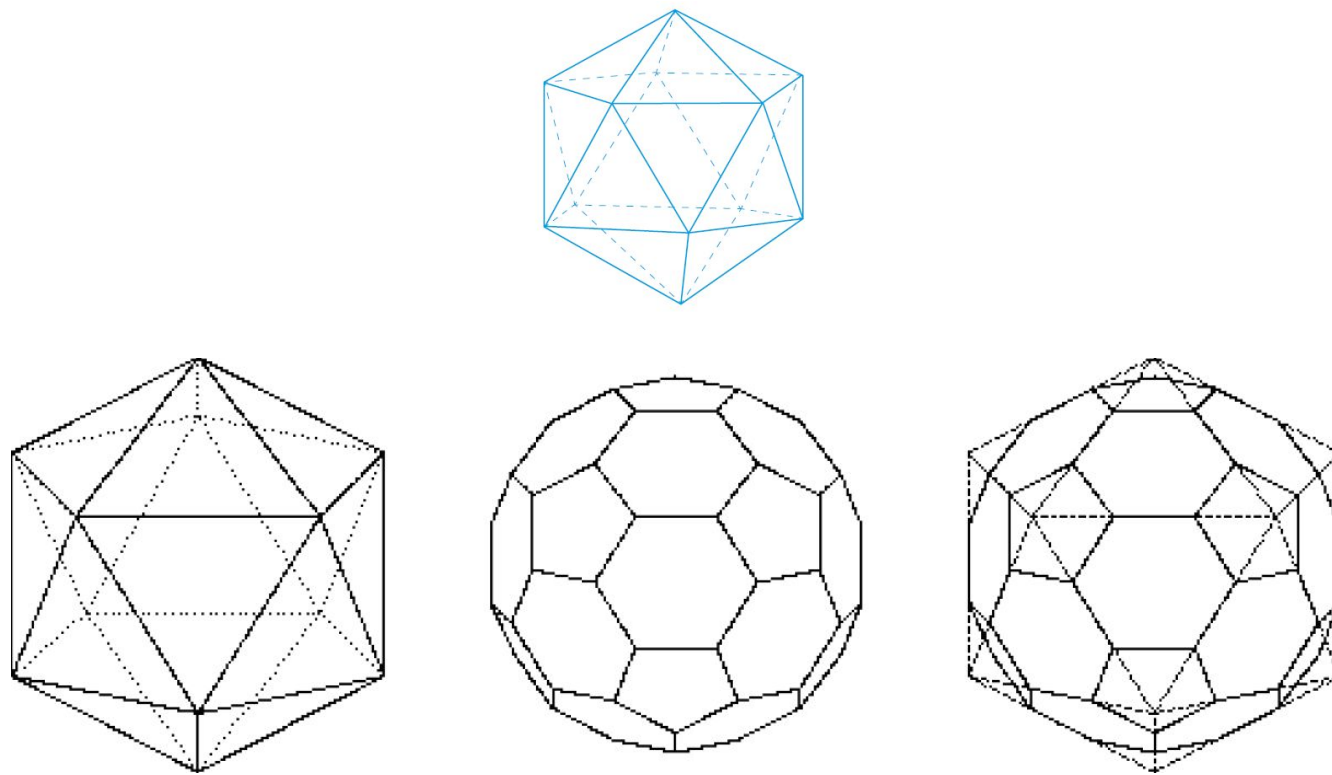
Faculty of Physics, University of Belgrade, P.O. Box 368, 11001 Belgrade, Serbia

Фуллерены, бакиболы или букиболы — молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие — алмаз алмаз и графит) и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода.

Фуллерен

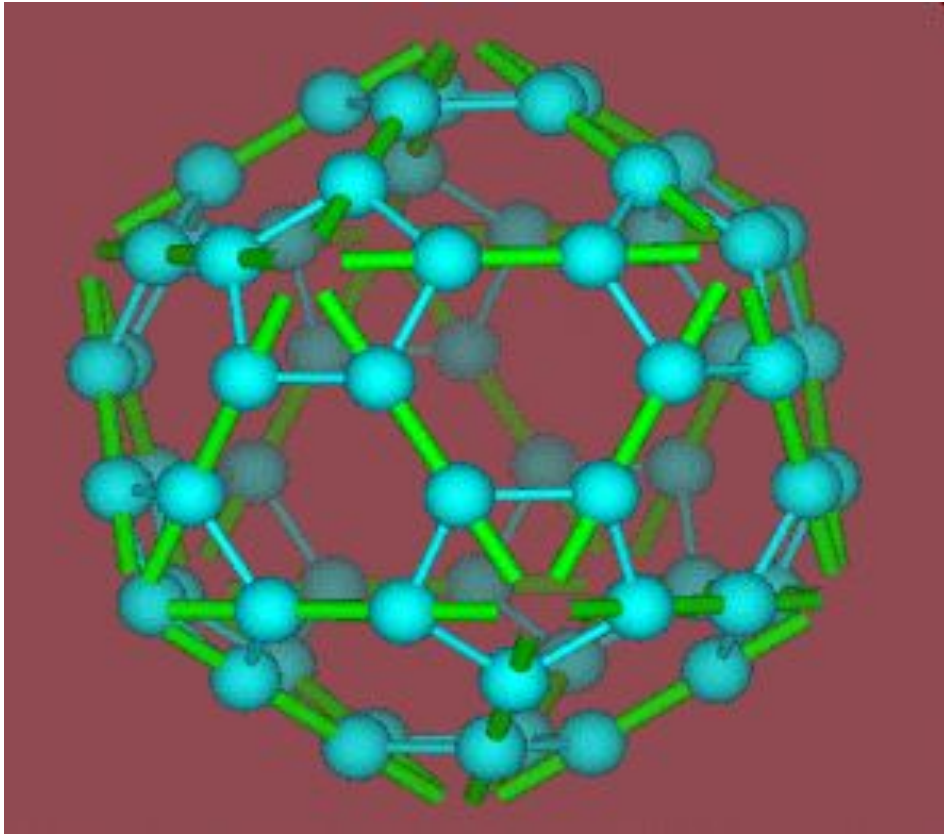


© 2005 Encyclopædia Britannica, Inc.

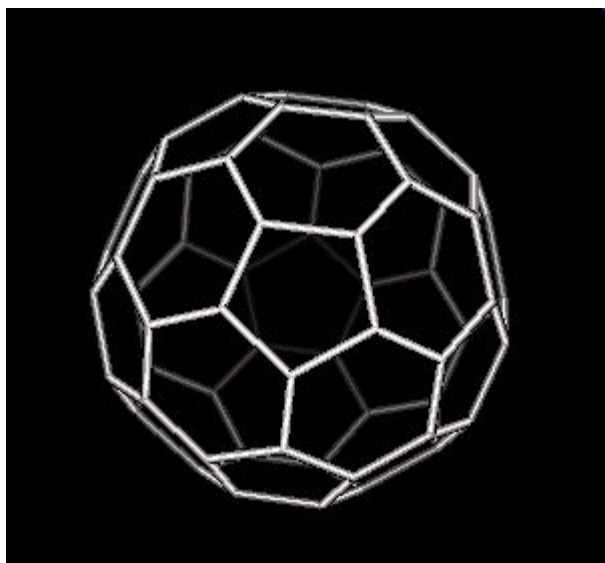


Усеченный икосаэдр

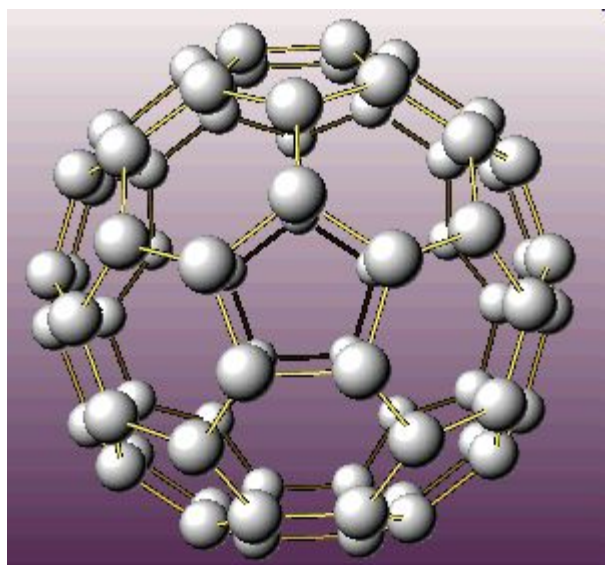
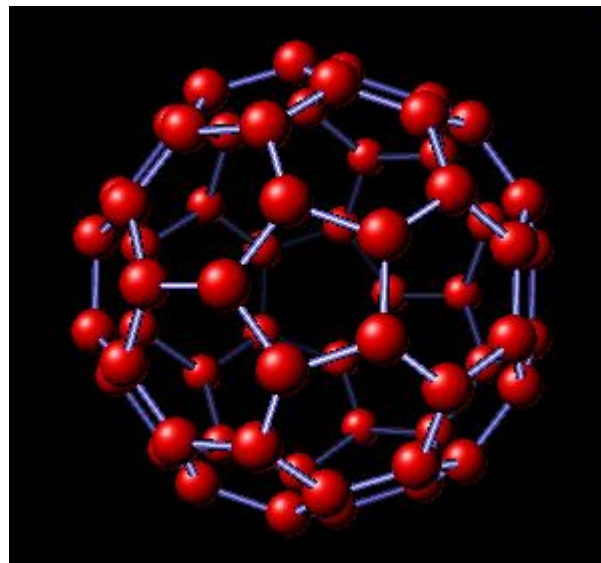
Икосаэдр – правильный 20-гранник с треугольными гранями – имеет 6 осей пятого порядка, 10 – третьего, 15 – второго. Молекула Фуллерена имеет 12 пятиугольных граней и 20 шестиугольных граней



Впервые фуллерены C₆₀ и C₇₀ были синтезированы в 1985 г. Х. Крото и Р. Смолли из графита под действием мощного лазерного пучка (Нобелевская премия по химии, 1996 г).



C_{60}



C_{70}

Симметрия в физике твердого тела

- Пространственные группы симметрии
- Примеры кристаллических структур
- Обратная решетка, зона Бриллюэна
- Низкоразмерные пространственные группы
- Аморфные тела
- Квазикристаллы и апериодические структуры
- Симметрия дефектов

Характерным признаком аморфного состояния является отсутствие **дальнего** порядка, в том числе отсутствие трансляционной симметрии.

Аморфные тела

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 и стеклообразных материалов, это **мелкокристаллитная модель** и модель **неупорядоченной сетки**.

Computer Generation of Structural Models of Amorphous Si and Ge

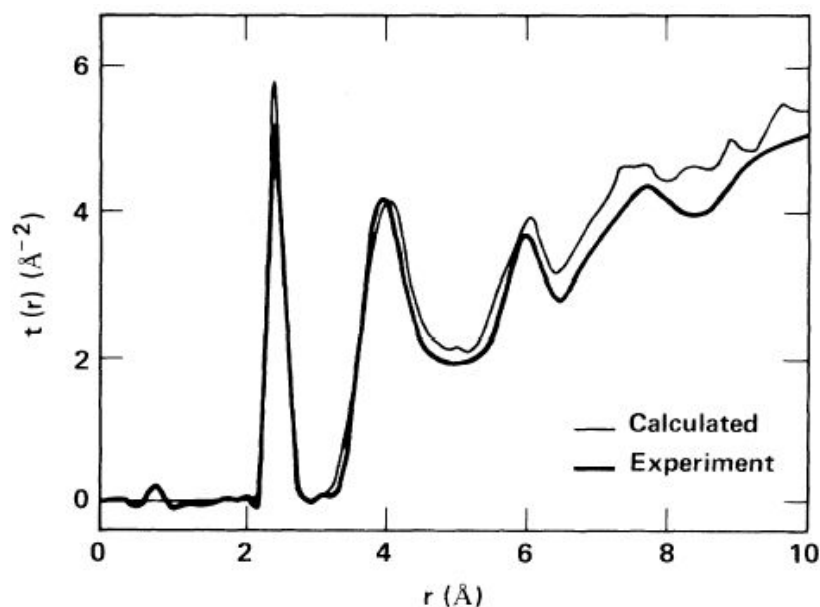
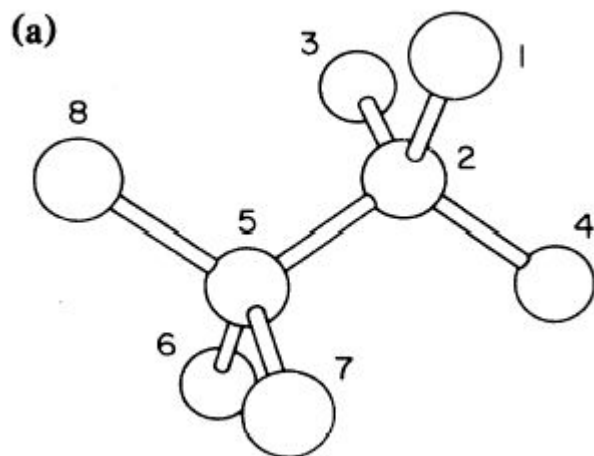


TABLE I. Comparison of model characteristics.

	Keating potential	Weber bond-charge potential
Density relative to crystalline silicon	1.04	1.03
rms angle deviation from tetrahedral	10.9°	11.4°
rms bond-length deviation from crystalline value	2.7%	1.9%

rms – среднеквадратический

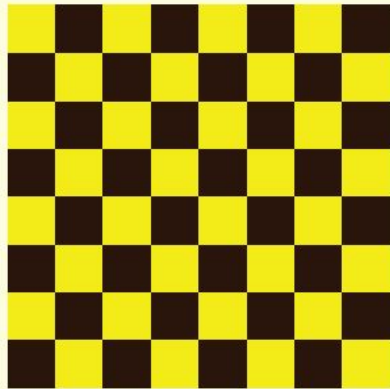
Симметрия в физике твердого тела

- Пространственные группы симметрии
- Примеры кристаллических структур
- Обратная решетка, зона Бриллюэна
- Низкоразмерные пространственные группы
- Аморфные тела
- Квазикристаллы и апериодические структуры
- Симметрия дефектов

Квазикристалл — одна из форм организации структуры твёрдых тел (наряду с [кристаллами](#) и [аморфными телами](#)), которая характеризуется неперIODичностью и дальним порядком, совместимым с брэгговской дифракцией.

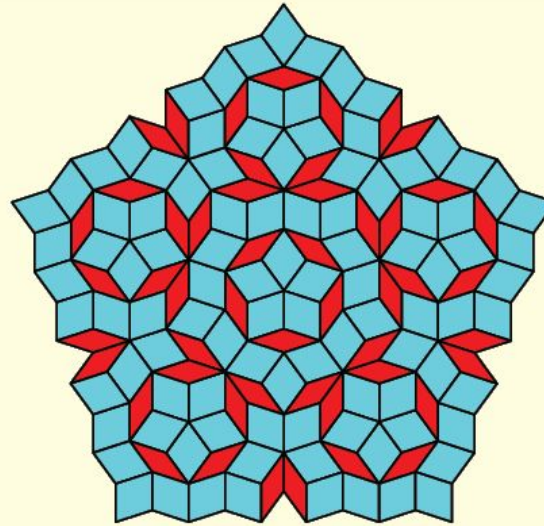
Квазикристаллы: неперiodические, но детерминированные

Кристалл



- Дальний порядок
- Периодичность

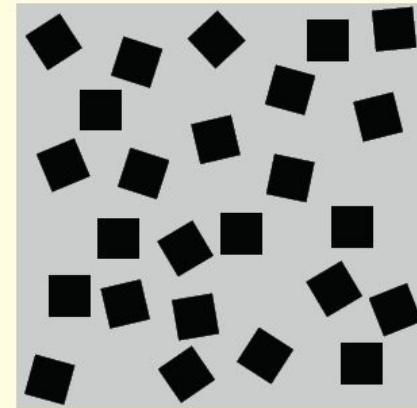
Квазикристалл



(мозаика Пенроуза)

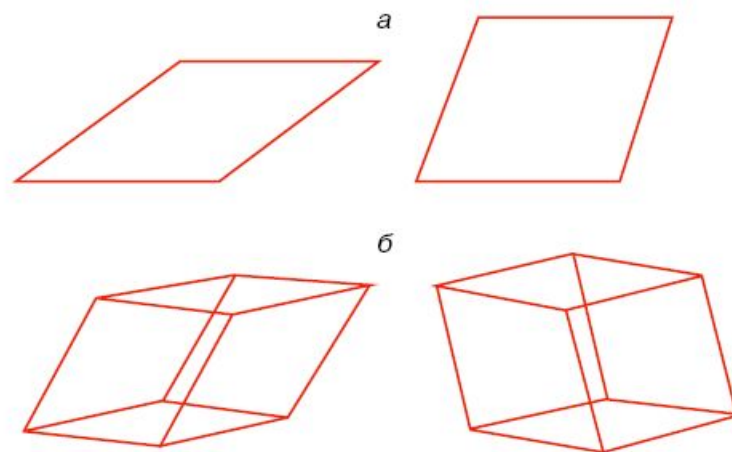
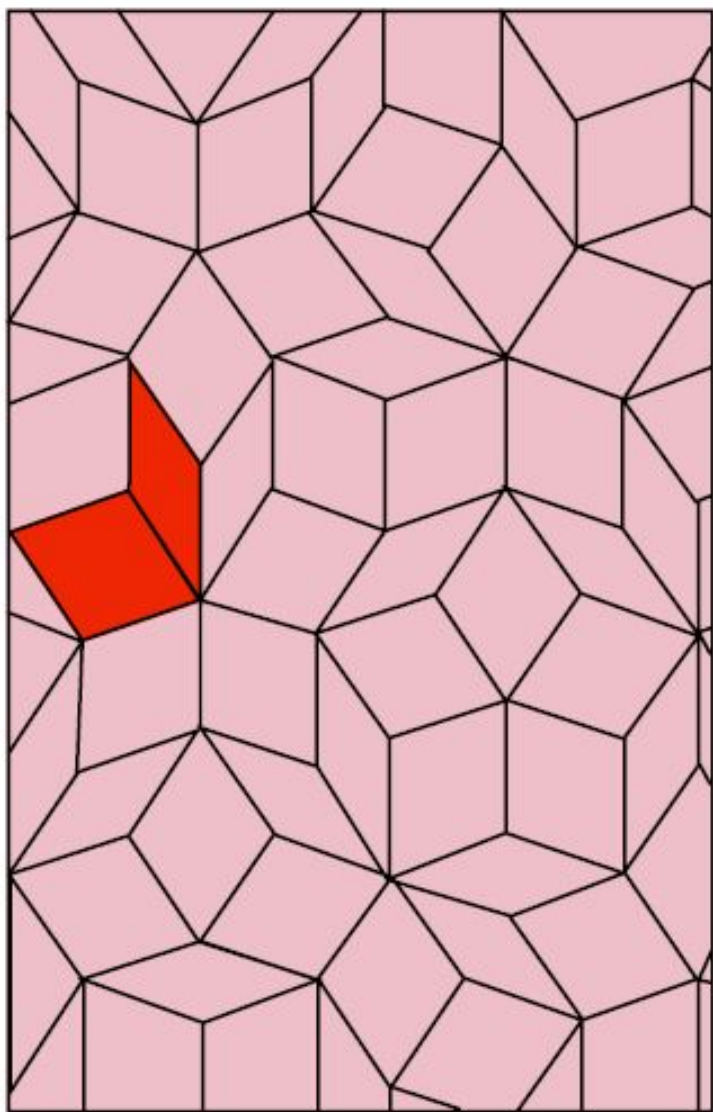
- Дальний порядок
- ~~Периодичность~~

Неупорядоченная среда



- ~~Дальний порядок~~
- ~~Периодичность~~

В квазикристаллах есть дальний порядок и возможна брэгговская дифракция



Структурные блоки квазикристаллов: *а* – тонкий и толстый ромбы, составляющие двумерный паркет Пенроуза; *б* – острый и тупой ромбоэдр, составляющие сеть Аммана–Маккея

Квазипериодический паркет Пенроуза

В 1984 году был обнаружен сплав алюминия с марганцем $\text{Al}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}$, 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.

Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry

D. Shechtman and I. Blech

Department of Materials Engineering, Israel Institute of Technology-Technion, 3200 Haifa, Israel

and

D. Gratias

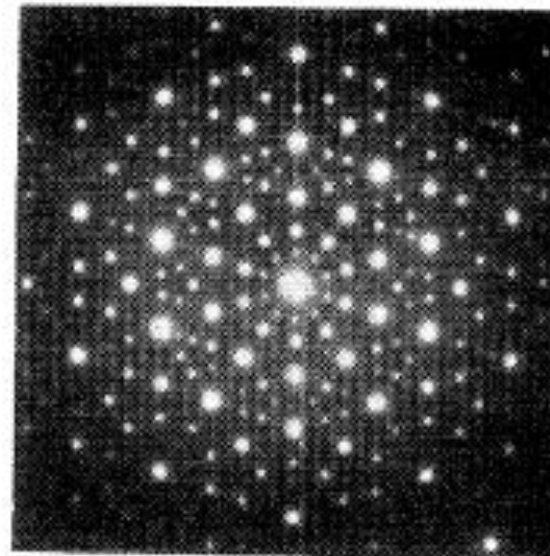
Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, Centre National de la Recherche Scientifique, F-94400 Vitry, France

and

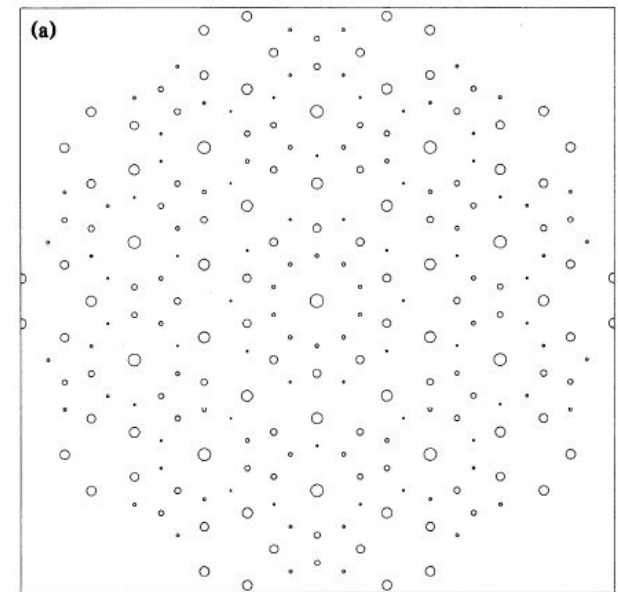
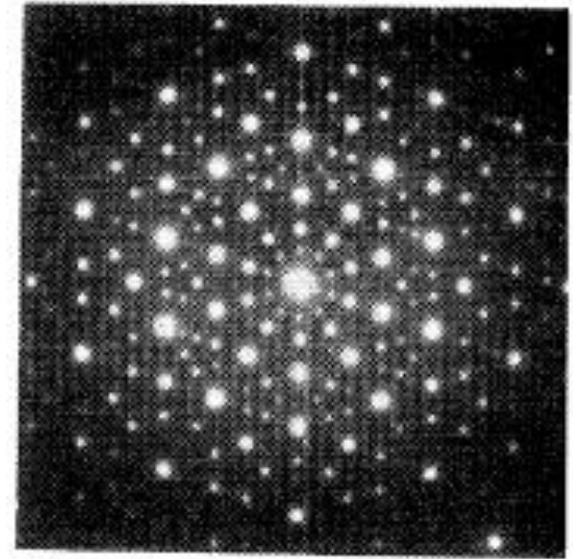
J. W. Cahn

Center for Materials Science, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland 20760

(Received 9 October 1984)



We report herein the existence of a metallic solid which diffracts electrons like a single crystal but has point group symmetry $m\bar{3}5$ (icosahedral) which is inconsistent with lattice translations. If the specimen is rotated through the angles of this point group (Fig. 1), selected-area electron diffraction patterns clearly display the six fivefold, ten threefold, and fifteen twofold axes characteristic¹ of icosahedral symmetry (Fig. 2). Grains up to $2\ \mu\text{m}$ in size with this structure form in rapidly cooled alloys of Al with 10–14 at.% Mn, Fe, or Cr. We will refer to the phase as the icosahedral phase. Microdiffraction from many different volume elements of a grain and dark-field imaging from various diffraction spots confirm that entire grains have long-range orientational order. If the orientational order decays with distance, its correlation length is far greater than the grain size. We have thus a solid metallic phase with no translational order and with long-range orientational order.



Бинарная структура Фибоначчи

ABAABABA...

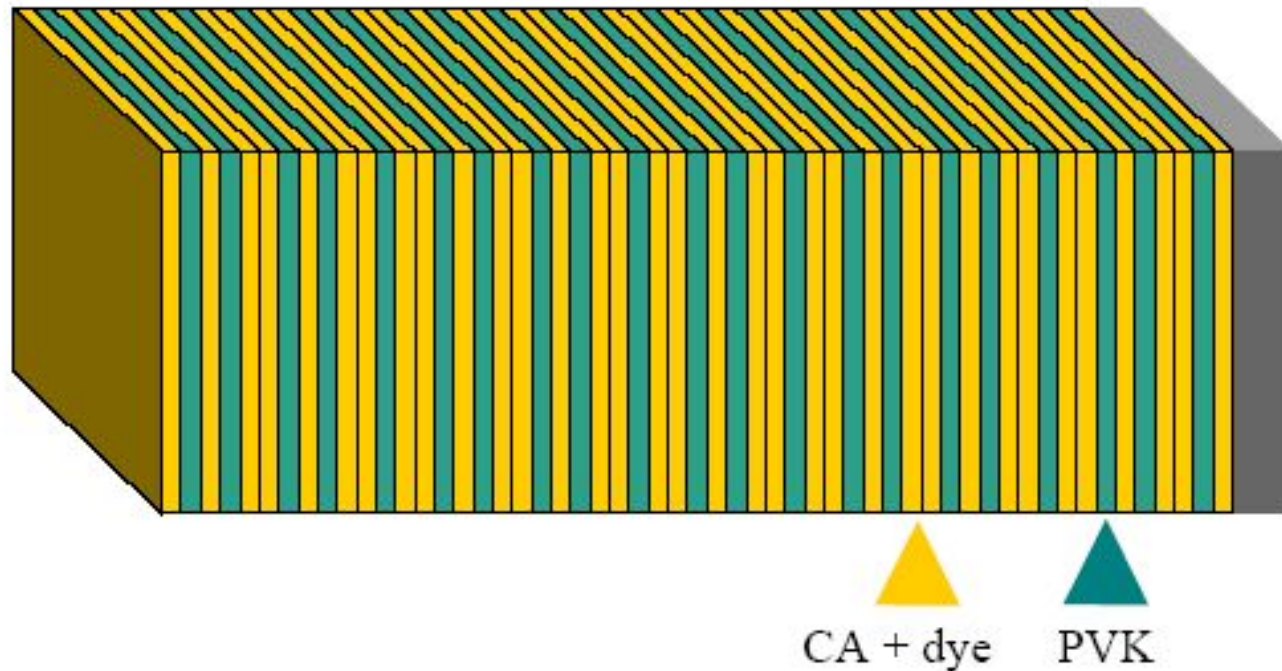
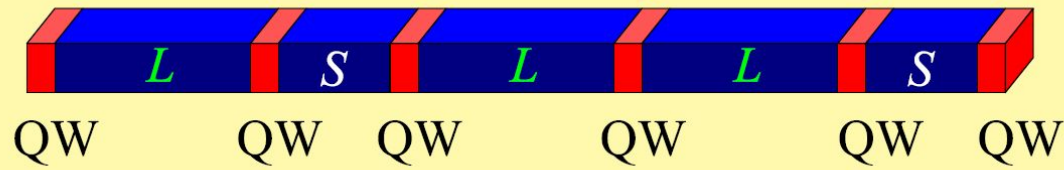


Figure 1: Schematic illustration of the Fibonacci structure from Ref. [8]. The sample is composed of polymer layers made from Cellulose Acetate and Poly Vinyl Carbazole grown by spin-coating on the glass substrate.

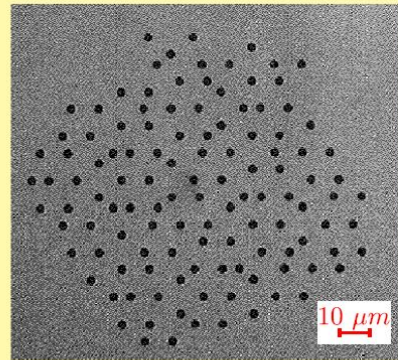
Фотонные квазикристаллы

1D:

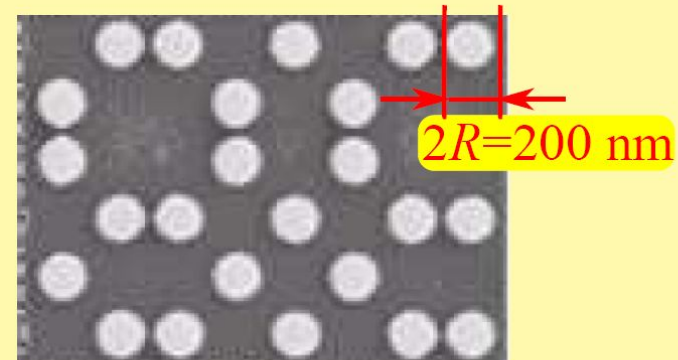


(Fibonacci quantum wells, Uni of Arizona, 2009)

2D:

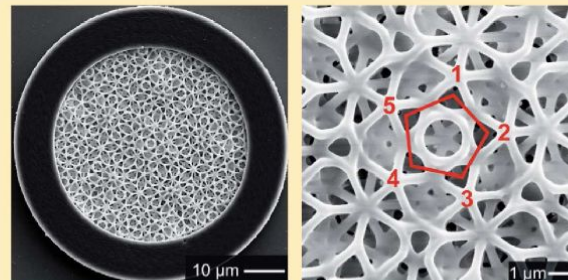


(Penrose lattice, Uni of Durham, 2000)



(Au cylinders, Boston Uni, 2009)

3D:



(icosahedral lattice of Si,
Uni of Karlsruhe, 2007)

Каноническая цепочка Фибоначчи

(I) Аналитическое (несоразмерная цепь)

$$z_j = j\bar{d} + \Delta \{j/\tau\}, \quad \Delta = b - a, \quad a/b = \tau, \quad \bar{d} = b(3 - \tau)$$

(II) Правила подстановки

$$\tau = \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \approx 1.62$$

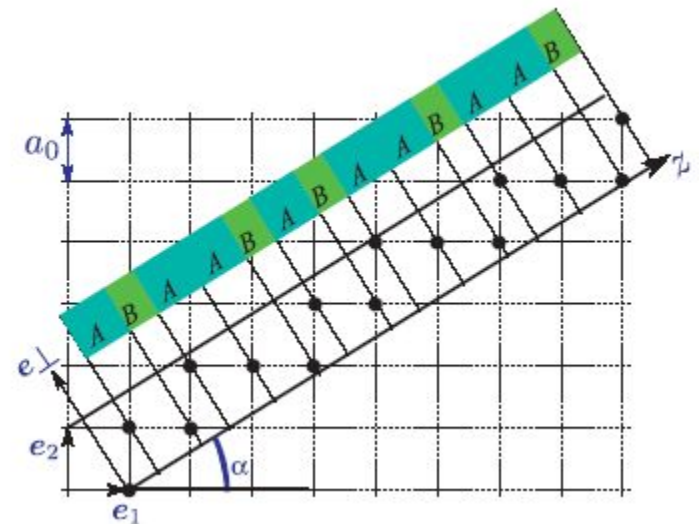
$$A \rightarrow AB, \quad B \rightarrow A$$

АВААВАВА...

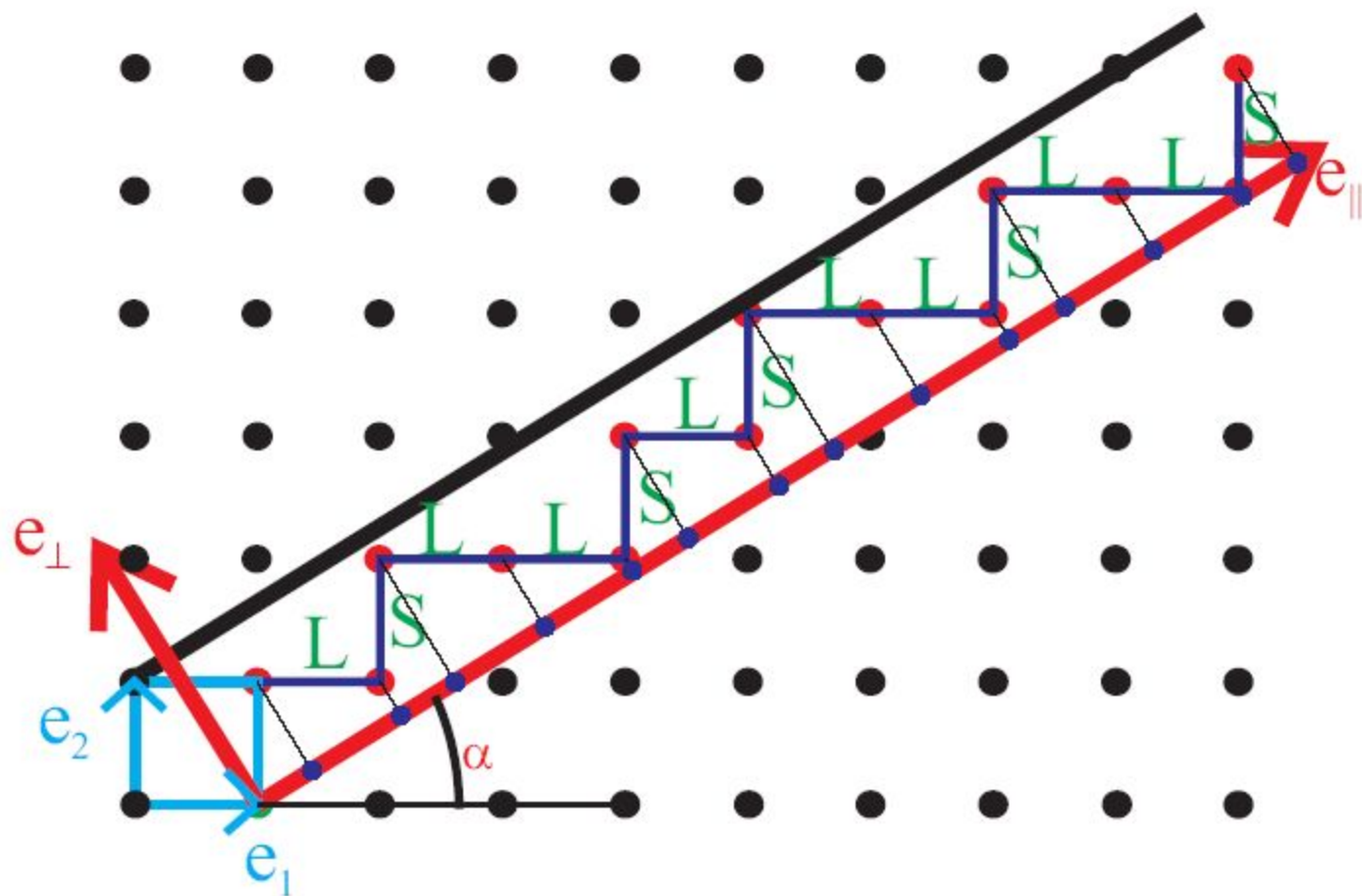
(III) Проекционный метод определения:

$$\operatorname{tg} \alpha = \tau^{-1}$$

ширина полосы $a_0(\cos \alpha + \sin \alpha)$



(III) Проекционный метод определения: $2D \rightarrow 1D$



Структурный фактор одномерной цепочки узлов z_j :

$$f(q) = \lim_{N \rightarrow \infty} f(q, N) , \quad f(q, N) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{2iqz_j}$$

В одномерных квазикристаллах

$$f(q) = \sum_{h, h' = -\infty}^{\infty} \delta_{2q, G_{hh'}} f_{hh'} , \quad G_{hh'} = \frac{2\pi}{d} \left(h + \frac{h'}{t} \right)$$

$$f_{hh'} = \frac{\sin S_{hh'}}{S_{hh'}} e^{i\theta_{hh'}}$$

$$S_{hh'} = \pi h' + \frac{\Delta}{2} G_{hh'} , \quad \theta_{hh'} = (z_0 + \Delta \{ \varphi \}) G_{hh'} + S_{hh'}$$

**Werchner, Schafer, Kira, Koch, Sweet, Olitzky, Hendrickson, Richards,
Khitrova, Gibbs, Poddubny, Ivchenko, Voronov, Wegener, Opt.Express 2009**

Каноническая цепочка Фибоначчи

ABAABABA...

$$a/b = \tau$$

$$f(q) = \sum_{h,h'=-\infty}^{\infty} \delta_{2q, G_{hh'}} f_{hh'} , \quad G_{hh'} = \frac{2\pi}{\bar{d}} \left(h + \frac{h'}{\tau} \right)$$

$$\bar{d} = b(3 - \tau) , \quad f_{hh'} = \frac{\sin S_{hh'}}{S_{hh'}} e^{i\theta_{hh'}}$$

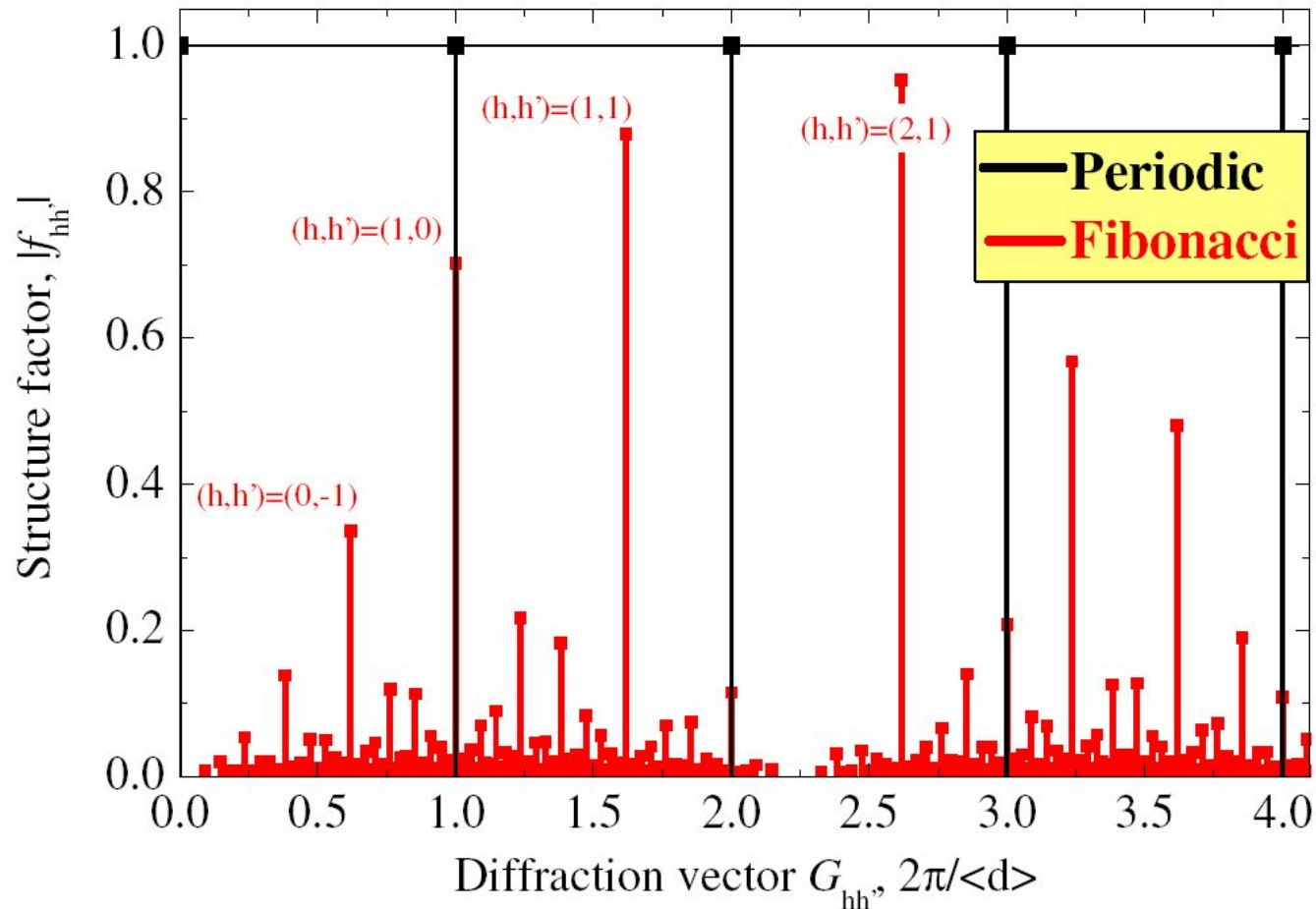
$$S_{hh'} = \pi \frac{\tau(\tau h' - h)}{\tau + 2} , \quad \theta_{hh'} = \frac{\tau - 2}{\tau} S_{hh'}$$

Коэффициенты $|f_{hh'}|$ велики и сравнимы с единицей при значениях h и h' , равных двум соседним числам Фибоначчи: $(h, h') = (F_m, F_{m-1})$

Структурный фактор квазикристалла

Структурный фактор
решетки:

$$f(q) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{2iqz_j} = \sum_{h,h'} \delta_{2q, G_{hh'}} f_{hh'}$$



Брэгговская структура настроена на *пик* структурного фактора

Симметрия в физике твердого тела

- Пространственные группы симметрии
- Примеры кристаллических структур
- Обратная решетка, зона Бриллюэна
- Низкоразмерные пространственные группы
- Аморфные тела
- Квазикристаллы и апериодические структуры
- Симметрия дефектов

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

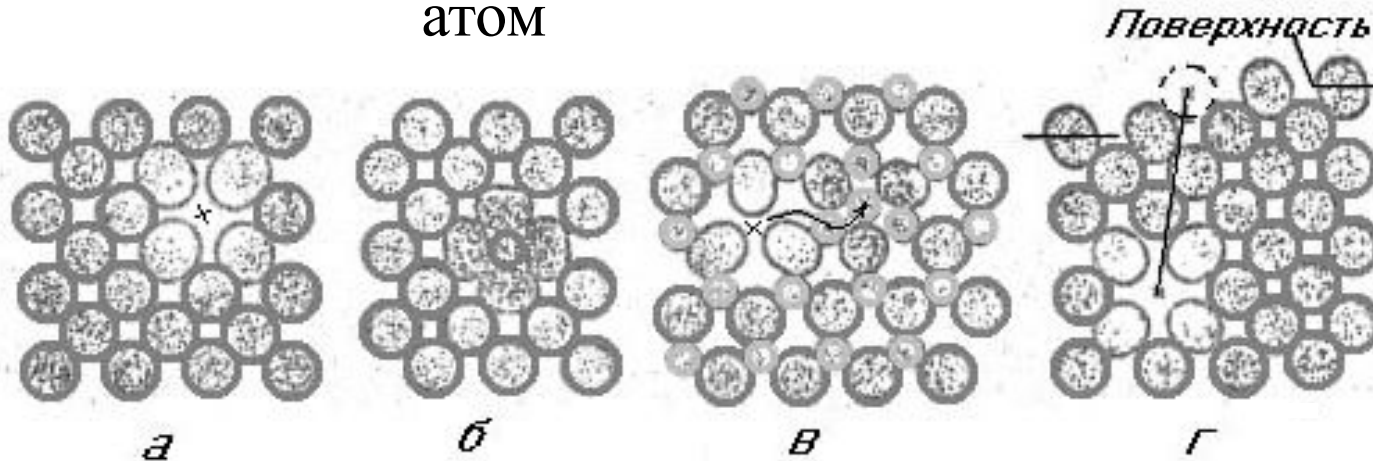
Под химическими дефектами понимаются связанные с влиянием примесей отклонения от правильной решетки идеального кристалла.

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

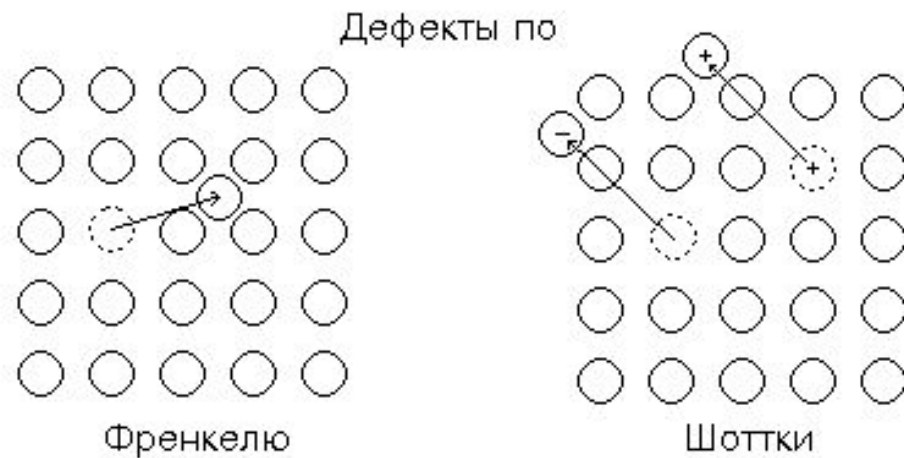
Точечный дефект — это локальное нарушение кристаллической структуры, размеры которого во всех трех измерениях сравнимы с одним или несколькими межатомными расстояниями. К простейшим точечным дефектам относятся вакансии — отсутствие атома или иона в узле кристаллической решетки — и междоузельные внедренные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

Собственные точечные дефекты

междоузельный
атом



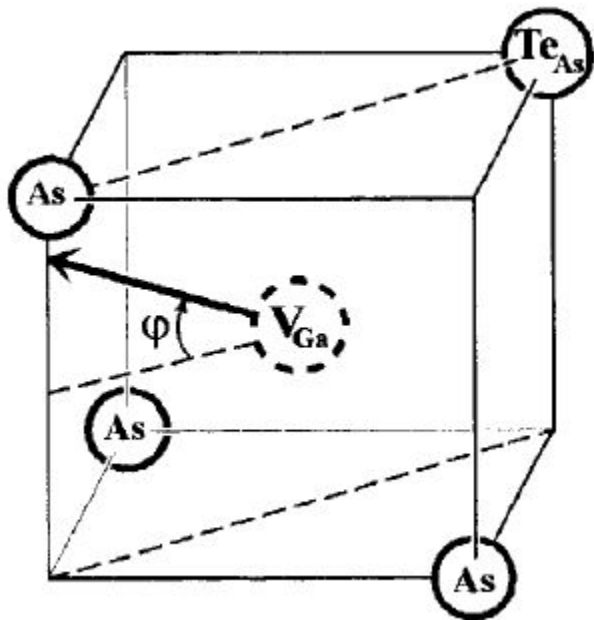
вакансия



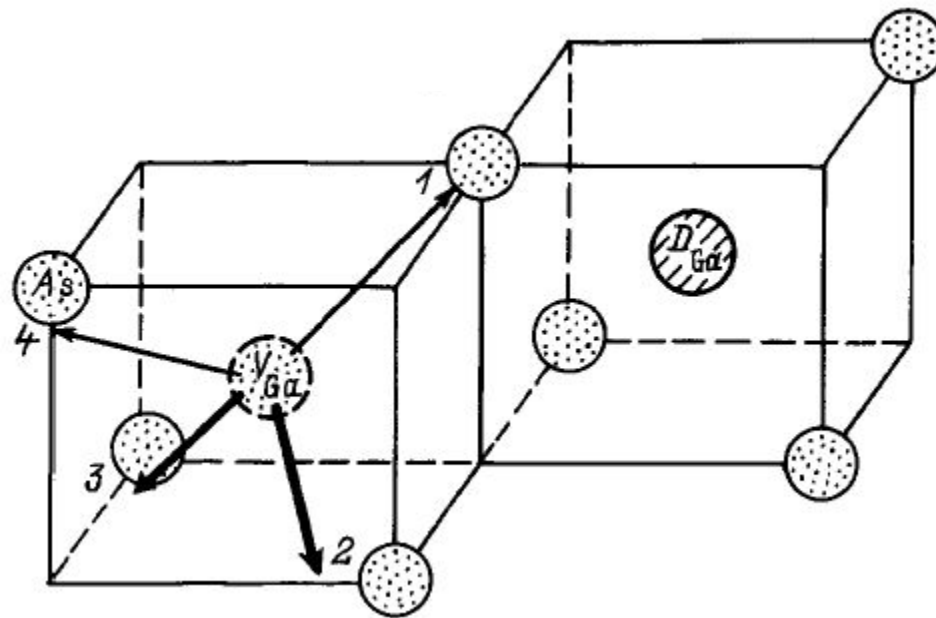
Остаточные примеси в GaAs:

Si_{Ga} (мелкий донор) и C_{As} (мелкий акцептор)

Комплексы вакансия + донор в GaAs

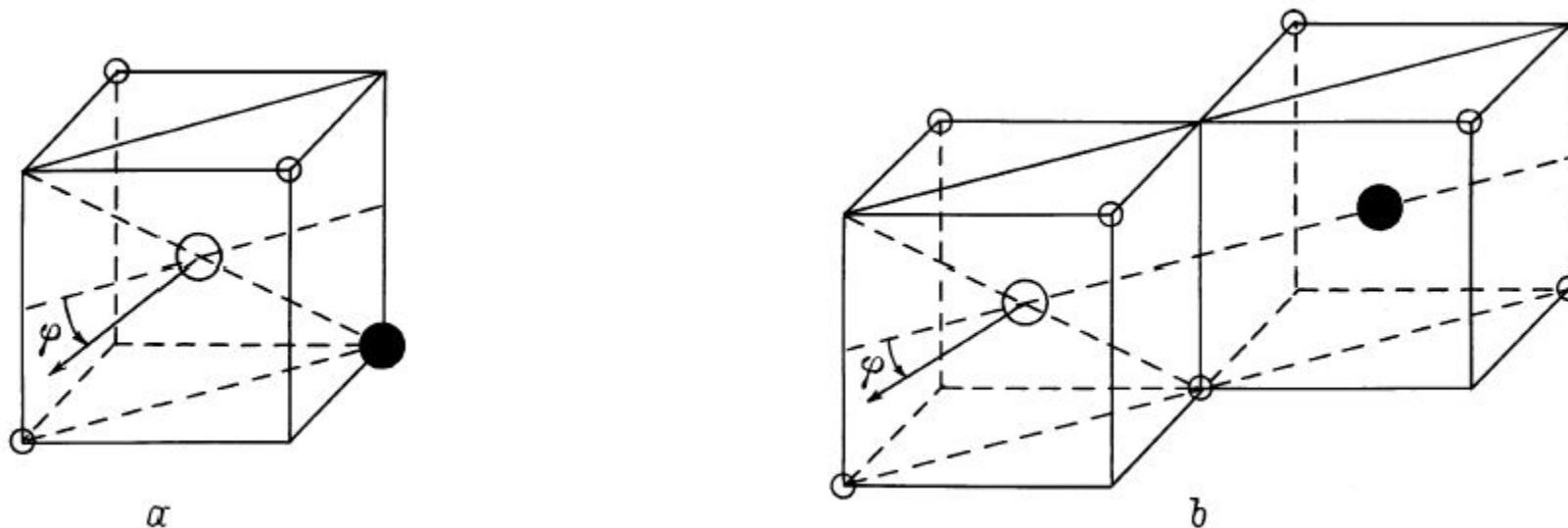


$V_{Ga}Te_{As}$ в n -GaAs



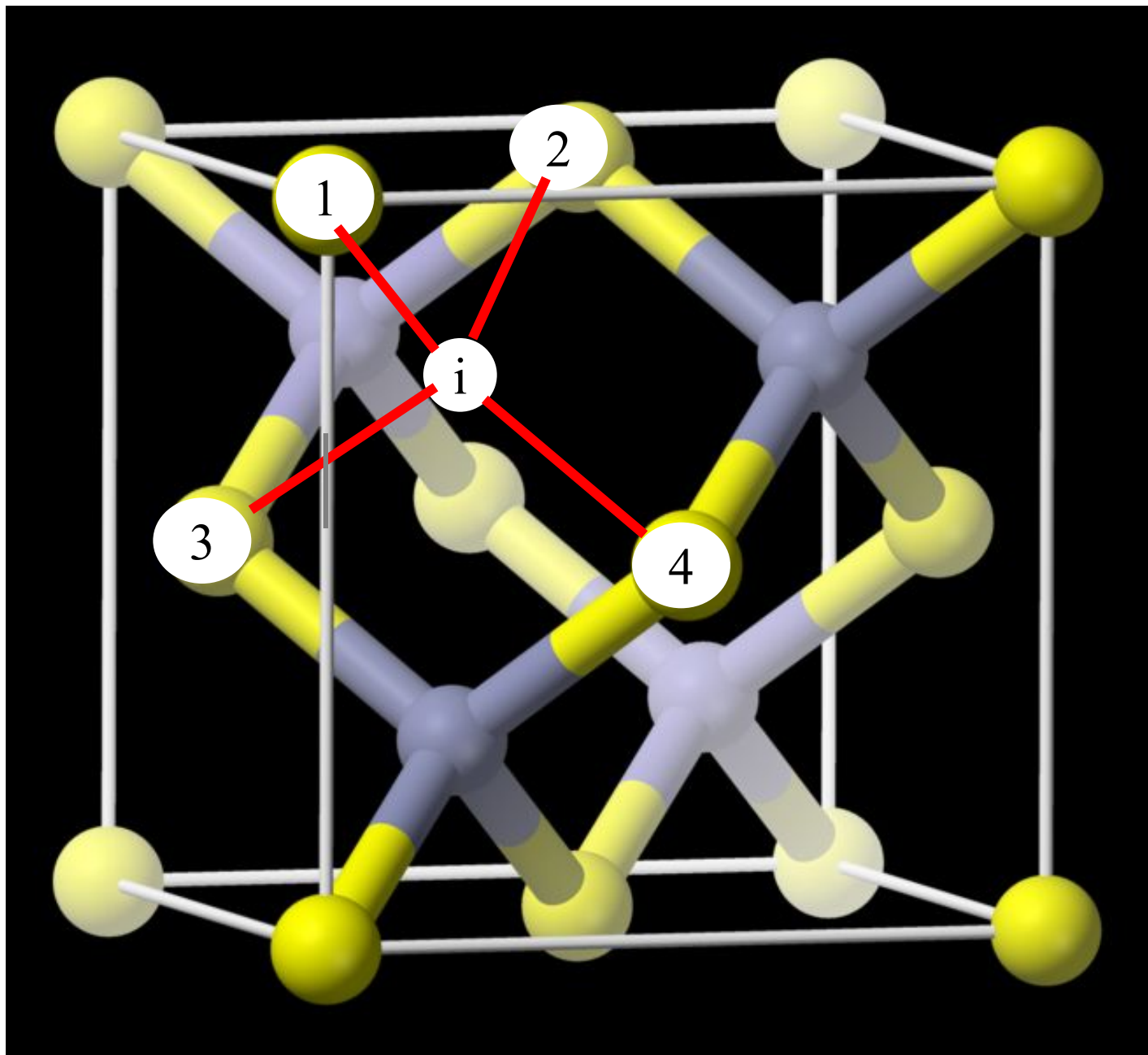
$V_{Ga}Sn_{Ga}$ и $V_{Ga}Si_{Ga}$ в n -GaAs

Комплексы $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ и $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{As}}$ в GaAs



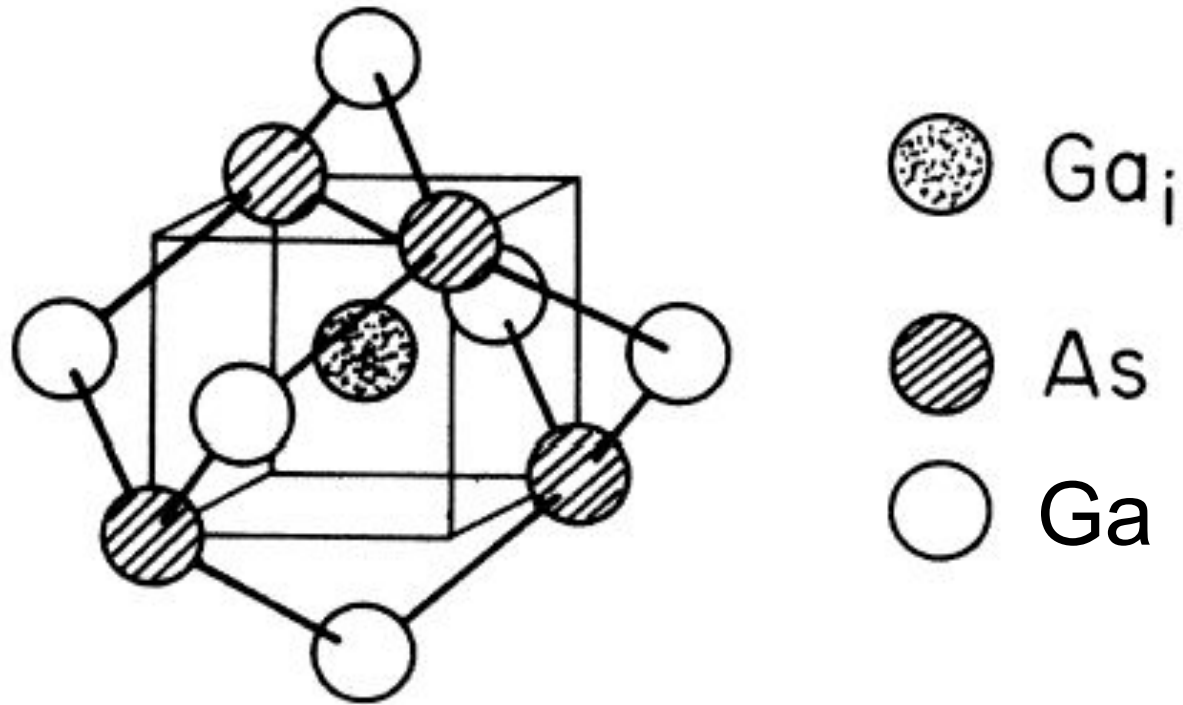
Направления осей диполя донор–акцептор в комплексе $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ (a) и $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ (b) в GaAs.

Маленькие кружки – атомы As, большие светлые – атомы Cu, темные – атомы донора (Te или Sn)



Собственный междоузельный атом

i – междоузелье



Междоузельный атом Ga в тетраэдрическом междоузельном узле, окруженном четырьмя атомами As (тетраэдр) и шестью атомами Ga (октаэдр)

Симметрия в физике твердого тела

- **Пространственные группы симметрии**
- **Примеры кристаллических структур**
- **Обратная решетка, зона Бриллюэна**
- **Низкоразмерные пространственные группы**
- **Аморфные тела**
- **Квазикристаллы и апериодические структуры**
- **Симметрия дефектов**

Конец лекции