Физика конденсированного состояния

Экспериментальные методы получения рентгенограмм. Атомную структуру монокристалла обычно исследуют следующим образом:

1) определяют симметрию и ищут оси элементарной ячейки;
2) определяют размеры элементарной ячейки и трансляционную группу симметрии или ячейку Бравэ;
3) определяют федоровскую пространственную группу симметрии;
4) определяют интенсивности интерференционных максимумов;
5) строят синтез электронной плотности.

Для решения каждой из этих задач большей частью пригоден какой-либо один из методов, к описанию которых мы сейчас и переходим.

Так, для решения задачи определения симметрии и поиска осей у плохо образованного кристалла используют метод Лауэ, для решения второй задачи — метод вращения или качания кристалла. Третью и четвертую задачи решают методами качания и рентгеногониометра.

Существующие методы рентгеносъемки монокристаллов могут быть классифицированы следующим образом:

1) «белый» луч (непрерывный спектр излучения, начиная с некоторой λ_{min}), неподвижный кристалл, неподвижная фоточувствительная плоская пленка — метод Лауэ;

2) монохроматический луч, вращающийся кристалл, неподвижная пленка — метод вращения и качания;

3) монохроматический луч, вращающийся кристалл, движущаяся вдоль оси вращения пленка — методы рентгеногониометра.

При съемке рентгенограмм от поликристаллов всегда используют монохроматическое излучение. Образец неподвижен.

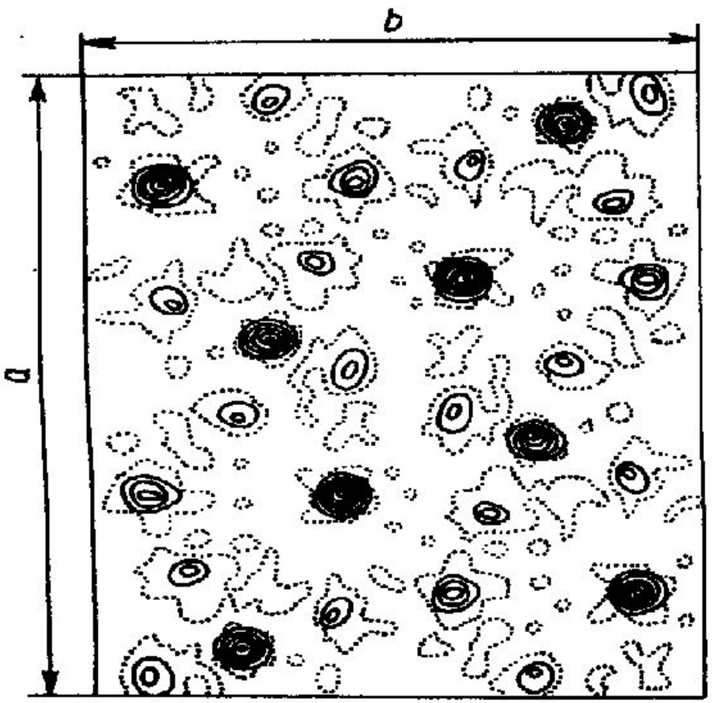

Рис. 1.53. Проекция электрон-

Метод Лауэ. Пусть на неподвижный кристалл (рис. 1.54)

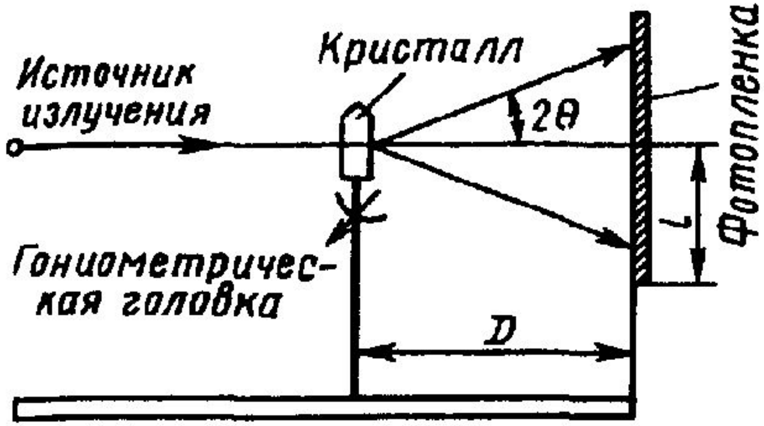

Рис. 1.54. Схема метода Лауэ

падает пучок рентгеновского излучения, содержащего все длины волн — от λ_{min} до некоторого λ.

Для того, чтобы понять характер и происхождение лауэграммы (рис. 1.55), обратимся к трактовке интерференции с помощью обратной решетки и сферы Эвальда. Если на кристалл падает спектр, содержащий длины волн от λ_{min} до λ, то это означает, что имеется непрерывный ряд сфер Эвальда с радиусами от $1/\lambda_{min}$ до $1/\lambda$ (рис. 1.56).

Все те узлы обратной решетки, которые попали в область между граничными сферами (на рис. 1.56 заштрихованная область), находятся в отражающем положении, поскольку для них выполняется условие Вульфа — Брэгга $n\lambda=2d\sin\theta$. Как можно видеть из рис. 1.56, в случае, если направление первичного пучка совпадает с одной из осей симметрии кристалла или лежит в плоскости симметрии, то такую же симметрию имеет и дифракционная картина, образованная лучами, которые испытали брэгговское отражение. Поэтому, ориентируя кристалл определенным образом относительно первичного пучка, всегда можно найти нужные направления, в частности направления, необходимые для выявления осей элементарной ячейки (см. табл. 1.1).

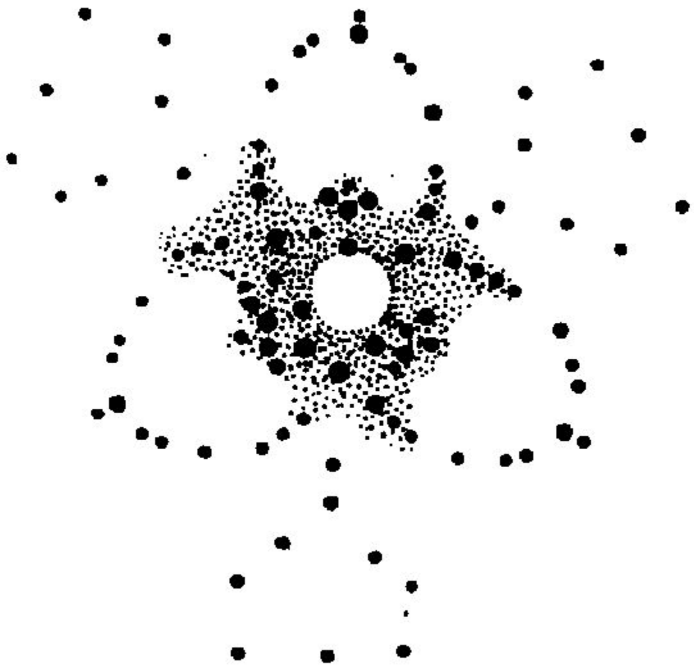

Рис. 1.55. Типичная лауэграмма

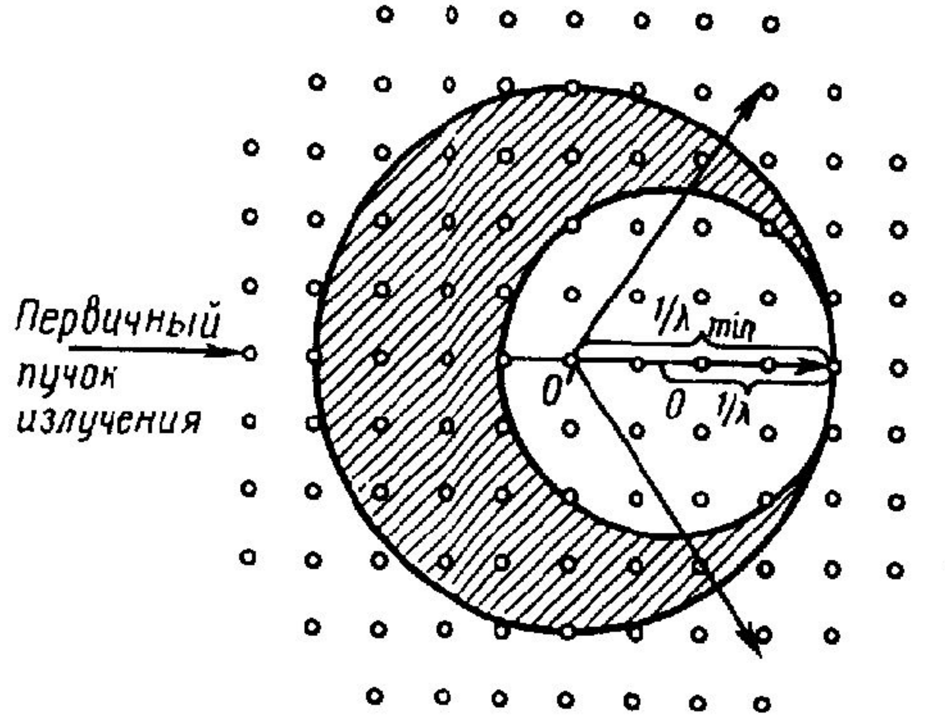

Рис. 1.56. Схема метода Лауэ в пространстве обратной решеткн. Кружочки — узлы обратной решетки

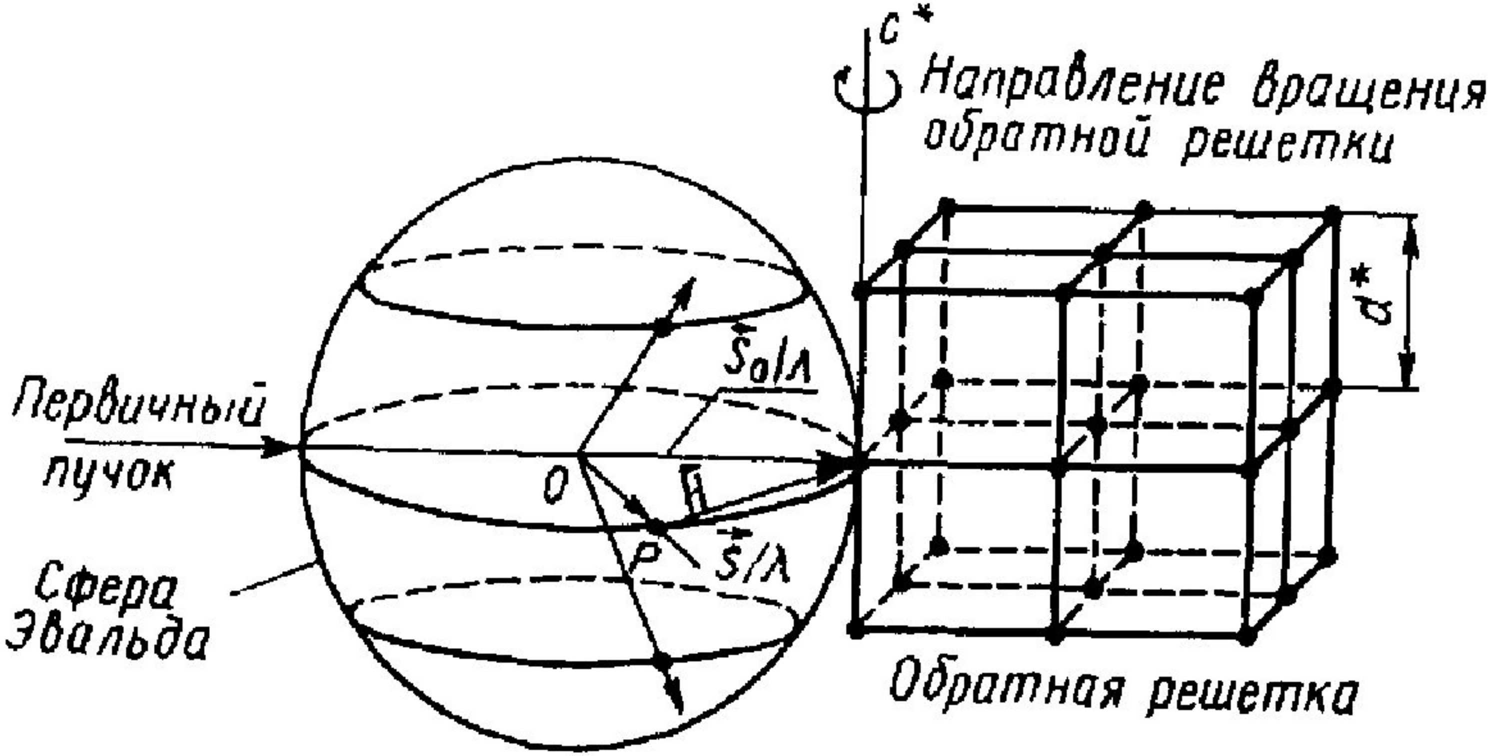

Рис. 1.57. Схема метода вращення в простраистве обратной решеткн

Метод вращения кристалла. Используют монохроматическое излучение определенной длины волны λ. Кристалл вращают вокруг оси, направление которой найдено методом Лауэ. С помощью сферы Эвальда и обратной решетки легко объяснить получающуюся дифракционную картину (рис. 1.57). Пусть обратная решетка вращается, а сфера Эвальда неподвижна. В момент, когда какой-либо узел обратной решетки касается поверхности сферы Эвальда, для него выполняется интерференционное уравнение $(\vec{S}-\vec{S}_0)/\lambda=\vec{H}$, и в направлении, например, OP происходит отражение.

Если вокруг вращающегося кристалла поместить фотопленку (кассета — цилиндр, вдоль оси которого помещен вращающийся кристалл), то все дифракционные рефлексы, как видно из рис. 1.57 и 1.58, расположатся на слоевых линиях. Слоевую линию, соответствующую большому кругу сферы отражения, в плоскости которого лежит первичный пучок, называют *нулевой*. Индексы интерференции рефлексов, попавших на эту ли-

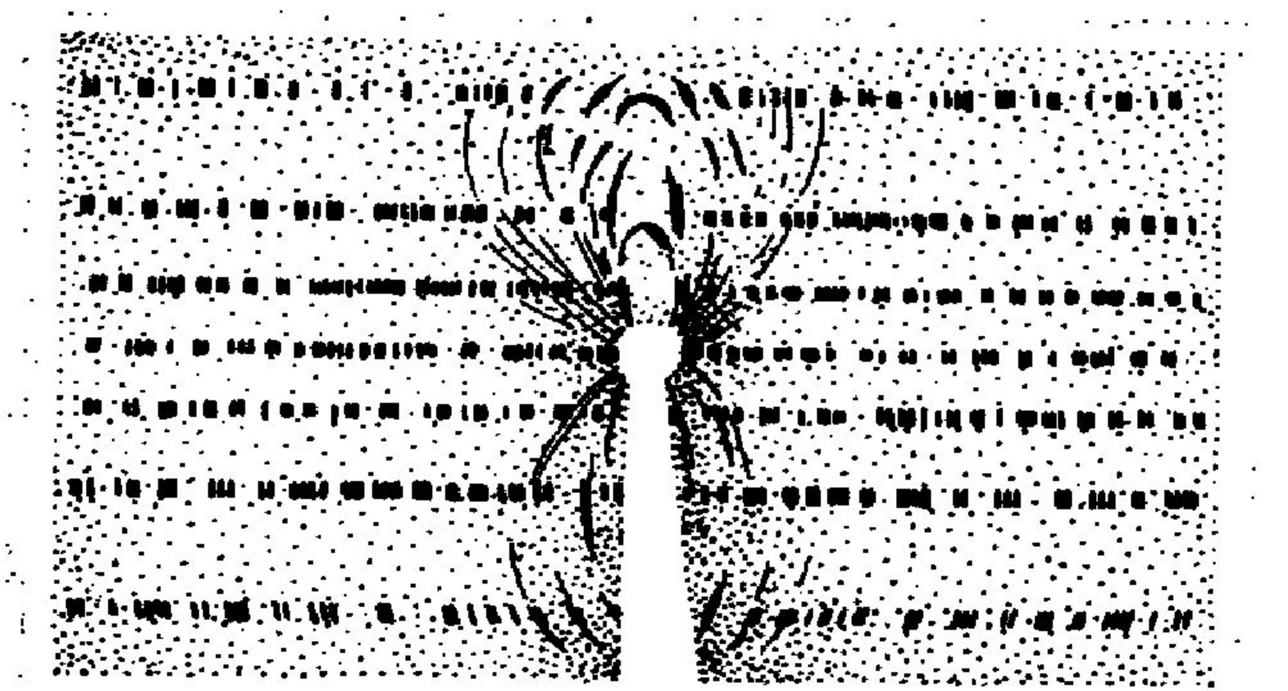

Рис. 1.58. Тнпичиая рентгеиограмма, полученная при вращении кристалла вокруг оси c

нию, если вращение кристалла происходило вокруг оси c, будут типа $hk0$, вокруг оси b—$h0l$, а вокруг a—$0kl$. Следующая, верхняя, за нулевой — первая слоевая линия, все отражения лежат в плоскости малого круга. Индексы интерференции на этой линии при вращении вокруг оси c будут $hk1$, т. е. $l=1$, для всех рефлексов нижние слоевые линии имеют рефлексы типа $hk\overline{1}$, $hk\overline{2}$ и т. д.

Пользуясь такой рентгенограммой, легко определить *период идентичности (параметр решетки) вдоль оси вращения.* В нашем случае вдоль оси c:

$$c=1/d^*=n\lambda\sqrt{1+(R/l_n)^2}, \tag{1.42}$$

где R — радиус цилиндрической кассеты; l_n — расстояние между нулевой слоевой линией и, например, первой слоевой линией, измеренное прямо из рентгенограммы.

По рентгенограммам, полученным при вращении кристалла вокруг осей $\bar{a}$ и $\bar{b}$, определяют параметры элементарной ячейки a и b.

Для установлеиия трансляционной группы симметрии или ячейки Бравэ необходимо дополнительно снять рентгенограммы, вращая кристалл вокруг телесной диагонали элементарной ячейки и вокруг диагоналей граней ячейки, чтобы установить наличие или отсутствие ее центрированности. Зная параметры ячейки, мы можем определить ее объем $V_{яч}$, а затем при известной химической формуле кристалла и его плотности ρ — число формульных единиц N, входящих в элементарную ячейку, а тем самым и число атомов, координаты которых подлежат определению.

Метод рентгеновского гониометра. Рентгенограмма вращения не всегда позволяет получить полную информацию об интерференционной картине. Дело в том, что в некоторых случаях при исследовании методом вращения вследствие симметрии кристалла в одно и то же место фотопленки попадает несколько интерференционных лучей. Этого недостатка лишен метод рентгеновского гониометра. В этом методе используют монохроматическое излучение, кристалл вращают вокруг выбранной оси, кассета с цилиндрической пленкой движется возвратно - поступательно вдоль оси вращающегося кристалла, поэтому отражения разделяются по их третьей координате. Снимают

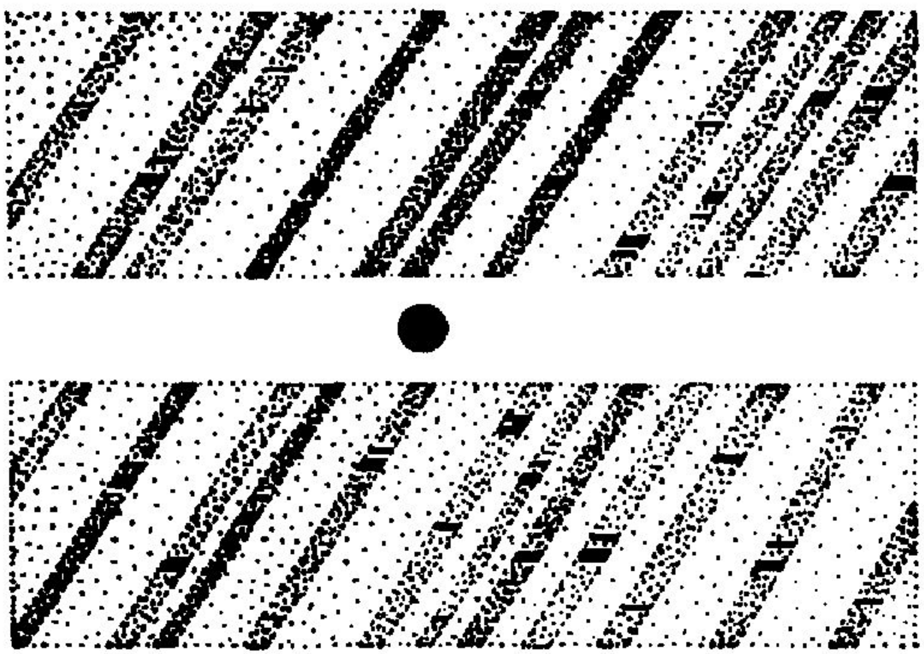

Рис. 1.59. Типичная рентгенограмма. Развертка нулевой слоевой линии при вращении кристалла вокруг оси c

не всю дифракционную картину, а с помощью определенного приспособления вырезают одну какую-нибудь слоевую линию, чаще всего нулевую (рис. 1.59). При таком методе съемки каждый интерференционный рефлекс попадает в определенное место на пленке и наложения рефлексов не происходит. С помощью такой развертки, используя сферу отражения, определяют индексы интерференции и по ним устанавливают законы погасания (см. выше). Затем по таблицам определяют федоровскую пространственную группу симметрии, т. е. полный набор элементов симметрии, присущий данной пространственной решетке, знание которого в дальнейшем облегчает расчеты проекций электронной плотности. Далее определяют интенсивности каждого рефлекса, по ним — значения структурных амплитуд и строят проекции электронной плотности.

Метод порошка (метод Дебая — Шеррера). Для исследования структуры поликристаллов используют монохроматическое излучение длины волны λ. Съемку рентгенограмм производят либо на плоскую фотопленку, как в методе Лауэ (рис. 1.54), либо на пленку, расположенную на внутренней поверхности цилиндрической камеры, в центре которой установлен образец. В качестве исследуемых образцов используют или цилиндрические столбики спрессованных порошков, или кусочки проволоки. На рис. 1.60 и 1.61 приведены примеры рентгенограмм, полученных методом Дебая — Шеррера.

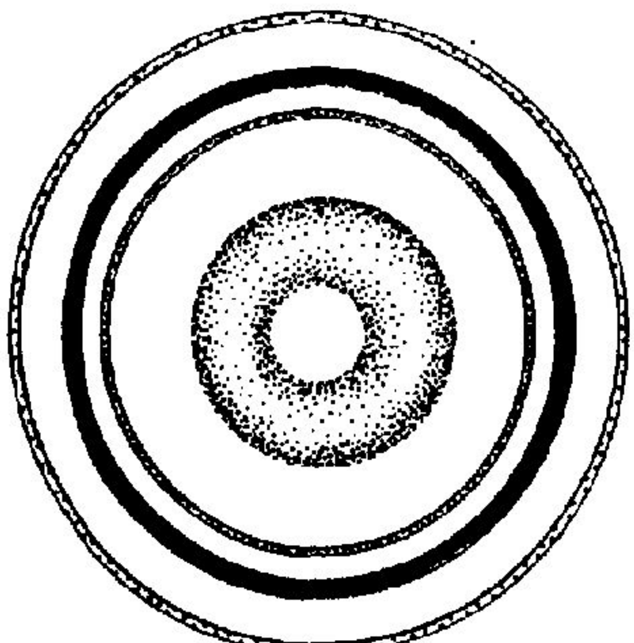

Рис. 1.60. Рентгенограмма, полученная при съемке на плоскую пленку

1.9. СИММЕТРИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Исследование физических свойств кристаллов привело ученых к заключению о том, что в группы симметрии (точечные, пространственные) кристалла как однородной непрерывной среды может входить, кроме уже известных нам элементов симметрии, также и новый характерный элемент симметрии — ось симметрии бесконечного порядка, которая имеет обозначение ∞. Примерами фигур, обладающих осями бесконечного порядка, могут служить любые тела вращения — конус, цилиндр, шар. Фигура, имеющая ось симметрии бесконечного порядка, совмещается сама с собой при повороте ее вокруг такой оси на любой угол. Точечные группы симметрии таких фигур называются *предельными, или группами Кюри.* Смысл слова «предельный» ясен из того, что тела вращения могут рассматриваться как фигуры, получающиеся в результате увеличения числа граней многогранников (пирамиды, призмы, додекаэдра), которое в пределе будет равно бесконечности. П. Кюри показал, что не только кристаллы, но и физические явления, поля, воздействия могут иметь симметрию, которая описывается семью предельными точечными группами (см. рис. 1.64):

1) группа ∞ содержит только одну ось симметрии бесконечного порядка. Такой симметрией обладает вращающийся конус. Существуют две модификации вращающегося конуса: с правым и левым вращением; обе модификации имеют одинаковую симметрию, т. е. принадлежат к одной группе. Такие фигуры, как мы видели выше, энантиоморфны. Ось вращающегося конуса полярна — ее концы кристаллографически различны и не могут быть совмещены друг с другом с помощью элементов симметрии;

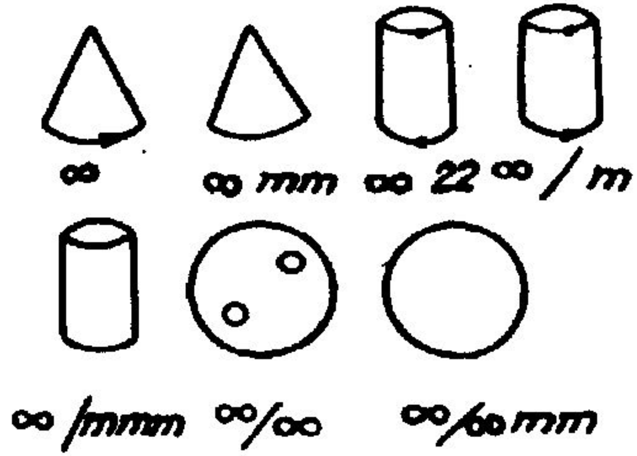

Рис. 1.64. Примеры конечных фигур, обладающих предельной симметрией

2) невращающийся конус имеет симметрию ∞mm, в нем есть одна ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число продольных плоскостей симметрии, пересекающихся между собой по оси конуса. Ось симметрии полярна. Полярные направления обычно изображают одноконечной прямой стрелкой, например, однородное электрическое поле имеет как раз симметрию ∞mm и вектор напряженности поля E изображается такой стрелкой;

3) группа ∞/m. Такую симметрию имеет вращающийся цилиндр; в нем есть одна ось бесконечного порядка, совпадающая с геометрической осью цилиндра, одна поперечная плоскость симметрии m и центр симметрии. Ось вращающегося цилиндра неполярна. Обычно эту группу называют аксиальной. Выше мы видели, что электрические силовые линии полярны, магнитные — аксиальны (вращательны). Вращательные направления обычно изображают отрезком прямой и обтекающей ее стрелкой. Симметрией ∞/m обладают поле постоянного магнита и магнитное поле прямолинейного тока;

4) группа симметрии $\infty 22$. Такую симметрию имеет скрученный цилиндр (правый и левый), в котором имеется одна ось бесконечного порядка вдоль оси цилиндра и бесконечное число осей второго порядка, перпендикулярных оси цилиндра. Ось неполярна, т. к. оба ее конца совмещаются друг с другом поворотом вокруг осей второго порядка. Такие оси называются крутильными, или биаксиальными. На рисунках ось изображается отрезком прямой и двумя обтекающими стрелками. Фигуры с крутильными направлениями имеют две энантиоморфные модификации. Симметрия, соответствующая группе $\infty 22$, характерна для удельного вращения плоскости поляризации в анизотропной среде;

5) группа ∞/mmm. Фигурой, обладающей такой симметрией, является неподвижный цилиндр. В нем есть одна ось бесконечного порядка, совпадающая с геометрической осью цилиндра, одна поперечная плоскость m, бесконечное число продольных плоскостей симметрии m, бесконечное число осей второго порядка, перпендикулярных оси цилиндра, и центр симметрии. Ось бесконечного порядка в этой группе обозначается двухконечной стрелкой;

6) группа $\infty/\infty mm$. Описывает симметрию обычного шара, у которого имеется бесконечное число осей бесконечного порядка и плоскостей симметрии m, пересекающихся в центре шара, совпадающем с центром симметрии;

7) группа ∞/∞ описывает симметрию шара, радиусы которого вращаются в одну сторону (если смотреть со стороны поверхности шара). Такой шар не имеет плоскостей симметрии, но имеет множество осей бесконечного порядка. Шар с симметрией ∞/∞ может иметь две энантиоморфных модификации — правую и левую.

С учетом этих семи групп получается всего 39 точечных групп симметрии, при этом 32 группы симметрии кристаллических многогранников являются подгруппами предельных групп. Поскольку от симметрии среды, в которой происходят физические явления, зависит весь ход явления, то при изучении физических свойств кристаллов важно установить, какой предельной группе подчинена данная группа симметрии кристалла, т. е. в какую предельную группу входят целиком все элементы симметрии кристаллической среды. Каждой предельной группе соответствует определенное число групп симметрии кристалла.

∞mm. Важно подчеркнуть, что между симметрией кристалла (среды) и симметрией физических свойств всегда есть определенная связь. Ключом к пониманию этой связи является фундаментальный постулат кристаллофизики, известный под названием *принципа Неймана: элементы симметрии любого физического свойства должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла.* Отсюда ясно, что физическое свойство кристалла может обладать и более высокой симметрией, чем кристалл. Говоря о симметрии физических свойств, мы в это понятие вкладываем определенный смысл, вытекающий из самого определения симметрии, которое подразумевает наличие в объектах и явлениях неизменного, инвариантного по отношению к некоторым преобразованиям. Поясним это на примере. Физическое свойство кристалла — это соотношение между определенными измеримыми величинами, характеризующими кристалл. Предположим, что мы хотим знать, обладает ли данное сталл. Предположим, что мы хотим знать, обладает ли данное физическое свойство тем или иным элементом симметрии или нет. Для этого мы сначала измеряем это свойство по отношению к некоторым фиксированным осям. Затем действуем предполагаемым элементом симметрии на кристалл и снова измеряем это свойство в тех же направлениях и относительно тех же фиксированных осей. Если соотношение между измеряемыми величинами не изменялось, то мы говорим, что рассматриваемое физическое свойство обладает предполагаемым элементом симметрии. Любое физическое свойство имеет собственную симметрию независимо от того, какую симметрию имеет кристалл, в то же время, согласно принципу Неймана, симметрия физического свойства должна включать все элементы симметрии исходного (до воздействия) кристалла. *Наряду с прин-*

метрии исходного (до воздействия) кристалла. *Наряду с принципом Неймана в кристаллофизике важен еще один постулат, называемый обычно принципом суперпозиции Кюри: когда различные воздействия или явления накладываются друг на друга, образуя единую систему, их диссимметрии (нарушение, расстройство симметрии) складываются.* В результате остаются лишь общие элементы симметрии. С математической точки зрения этот принцип может быть сформулнрован как принцип. согласно которому группа симметрии двух или более объектов (явлений), рассматриваемых как целое, является общей высшей подгруппой групп симметрии этих объектов, определяемой с учетом взаимного расположения их элементов симметрии. Для

При решении многих кристаллофизических задач иногда бывает удобнее пользоваться не кристаллофизической, а другой, специальной, декартовой системой координат. Переход от одних прямоугольных осей X_1, X_2, X_3 к другим таким же X_1', X_2', X_3' с тем же началом (начало остается неподвижным) и той же метрикой, как известно из аналитической геометрии, производят с помощью формул преобразования:

$$\left.\begin{aligned} X_1' &= a_{11} X_1 + a_{12} x_2 + a_{13} X_3 \\ X_2' &= a_{21} X_1 + a_{22} X_2 + a_{23} X_3 \\ X_3' &= a_{31} X_1 + a_{32} X_2 + a_{33} X_3 \end{aligned}\right\} \qquad (1.46)$$

где a_{ij} — направляющие косинусы углов между новыми X_i' и старыми X_j осями, определяемые матрицей ортогонального преобразования:

$$\|a_{ij}\| = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{Vmatrix}. \tag{1.47}$$

Коэффициенты матрицы (1.47) обладают тем свойством, что сумма квадратов элементов каждой строки или столбца равна единице, а сумма произведений соответствующих элементов двух разных строк или столбцов равна нулю. Математически это означает, что

$$a_{ik}\, a_{jk} = \begin{cases} 1 \text{ при } i=j, \\ 0 \text{ при } i \neq j. \end{cases} \tag{1.48}$$

Физические свойства кристаллов описываются скалярными, векторными или тензорными величинами. Если величина, описывающая свойство, является просто численной, т. е. не связана с направлением в пространстве и не изменяется при преобразовании координат, то она называется скаляром (температура, энтропия, теплоемкость и др.). Векторы и тензоры являются анизотропными и в общем случае изменяют свое числовое значение при преобразовании координат. Одна векторная величина может быть функцией другой векторной величины. Если свойство T связывает два вектора $\vec{b}(b_1, b_2, b_3)$ и $\vec{a}(a_1, a_2, a_3)$, где a_1, a_2, a_3 и b_1, b_2, b_3 — компоненты векторов $\vec{a}$ и $\vec{b}$, таким образом, что

$$\begin{aligned} b_1 &= T_{11} a_1 + T_{12} a_2 + T_{13} a_3 \\ b_2 &= T_{21} a_1 + T_{22} a_2 + T_{23} a_3, \\ b_3 &= T_{31} a_1 + T_{32} a_2 + T_{33} a_3, \end{aligned} \qquad (1.49)$$

где T_{ij} — константы, то говорят, что девять компонентов образуют тензор второго ранга

$$\begin{vmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{vmatrix}.$$

Уравнения (1.49) в компактной форме можно записать в виде

$$b_i = T_{ij} a_j \quad (i, j = 1, 2, 3). \tag{1.50}$$

Тензор второго ранга, подобно вектору, описывает некоторую физическую величину, которая не зависит от выбора системы координат. При замене осей физическая величина не изменяется, а изменяется только способ ее представления. Заметим, что по ряду причин (в частности, из-за сходства законов преобразования новых компонент через старые и, наоборот, при выборе новой системы координат) скаляры и векторы относят к тензорам. Скаляр — тензор нулевого ранга, а вектор — тензор первого ранга. При описании физических свойств некоторые свойства представляются тензорами более высоких рангов — третьего, четвертого. Многие свойства кристаллов (удельная электропроводность, теплопроводность, магнитная проницаемость и др.), которые зависят от направления измерения, описываются симметричными тензорами второго ранга, поэтому в дальнейшем мы, в основном, будем уделять внимание именно этому тензору.

Как мы уже говорили, физические свойства описываются скалярами, векторами и тензорами. Все эти величины имеют собственную симметрию. Легко видеть, что симметрия скаляра соответствует симметрии (шара) предельной группы $\infty/\infty mm$ Полярный вектор имеет симметрию ∞mm. Аксиальный вектор имеет ось ∞, есть поперечная плоскость симметрии m, но нет продольной, поэтому группа симметрии аксиального вектора (магнитного) есть ∞/m.

Наконец, симметричный тензор второго ранга в зависимости от соотношений между его главными компонентами может иметь собственную симметрию mmm, ∞/mmm или $\infty/\infty mm$. При $T_1=T_2=T_3$ характеристическая поверхность (1.52) вырождается в сферу. В этом случае симметрия тензора будет $\infty/\infty mm$ и, следовательно, тензор вырождается в скаляр. При $T_1=T_2\neq T_3$ характеристическая поверхность — эллипсоид вращения с осью ∞ вдоль X_3 и симметрия тензора будет ∞/mmm. Если $T_1\neq T_2\neq T_3$, то характеристическая поверхность превращается в трехосный эллипсоид с симметрией mmm, а следовательно, и тензор T_{ij} будет иметь эту же симметрию.

До сих пор не принималось во внимание конкретное физическое содержание тензоров. В зависимости от их отношения к объекту физические тензоры бывают двух различных видов: *материальные* тензоры — описывают свойства кристаллов и *полевые тензоры* — описывают воздействие на кристалл и его реакцию. Симметрия материальных тензоров, в соответствии с принципом Неймана, должна согласовываться с симметрией кристалла, и элементы симметрии этих тензоров, характеристических и указательных поверхностей должны совпадать с соответствующими элементами симметрии кристалла. Симметрия полевых тензоров не связана с симметрией кристалла, и тензоры могут иметь любую ориентацию по отношению к элементам симметрии кристалла. При этом, в соответствии с принципом суперпозиции Кюри, кристалл под внешним воздействием изменяет свою точечную группу симметрии так, что сохраняет лишь элементы симметрии, общие с элементами симметрии воздействия. Для более полного и более углубленного изучения