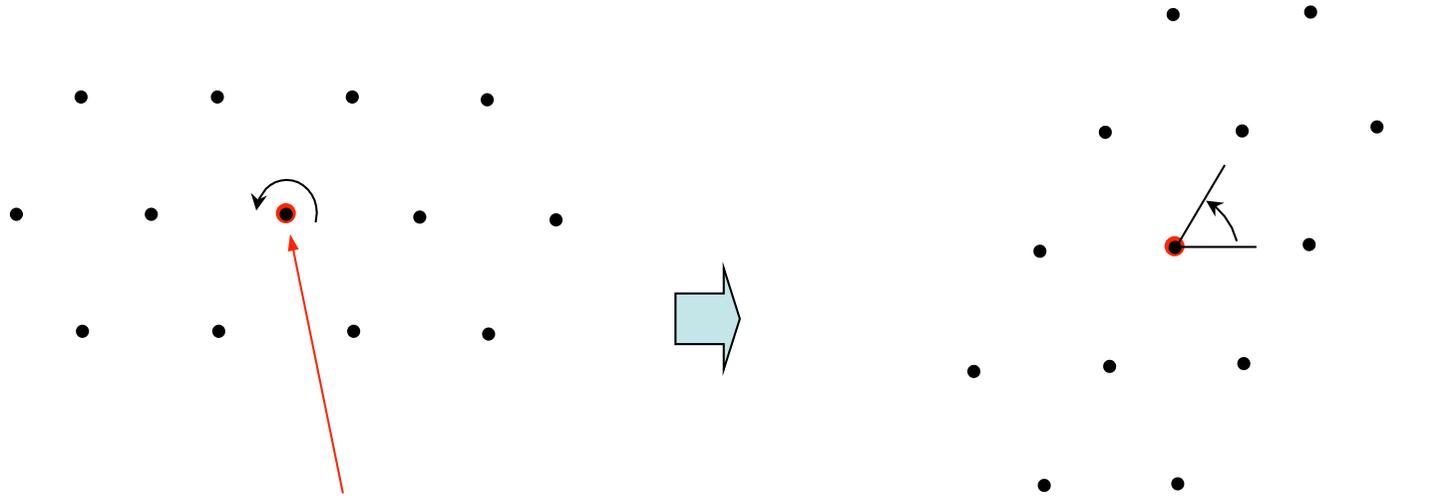


固体電子工学

第5回 結晶構造と対称性

結晶構造と対称性



このような対称性は結晶の性質を整理・理解するのに役立つ

対称性

ある図形に一定の操作を施して得られる新しい図形が元の図形に合わさるとき、図形は**対称性を持つ**といい、その操作を**対称操作**という。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$$

$$\vec{r}' = A\vec{r} + \vec{u}$$



並進操作

回転・反転・鏡映操作

点対称性

$$\vec{u} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

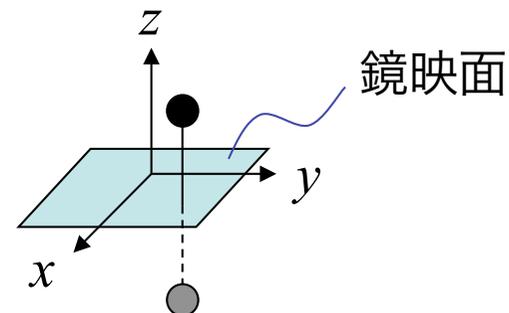
u, v, w : 整数

点対称性

鏡映 m

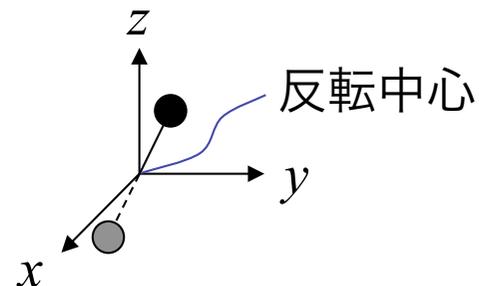
z 面での鏡映

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



反転 $\bar{1}$

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

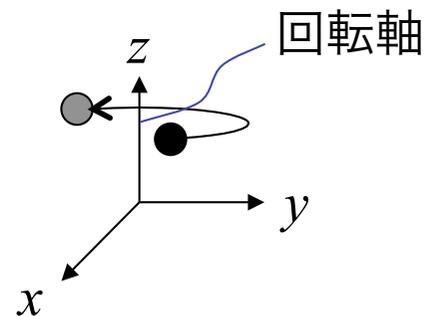


回転 n

z 軸での回転

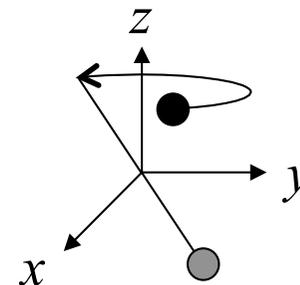
$$A = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

n : 次数 n 回操作すると元に戻る $\varphi = 2\pi/n$
結晶では $n = 2, 3, 4, 6$ のみ可能



回反 \bar{n}

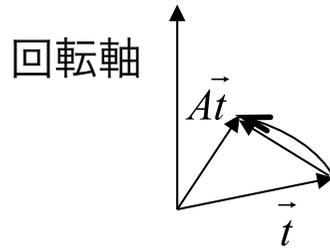
回転 + 反転



結晶において回転軸の次数 n は 2, 3, 4, 6 のみが可能

証明

1) 回転軸に垂直な並進ベクトルが存在する



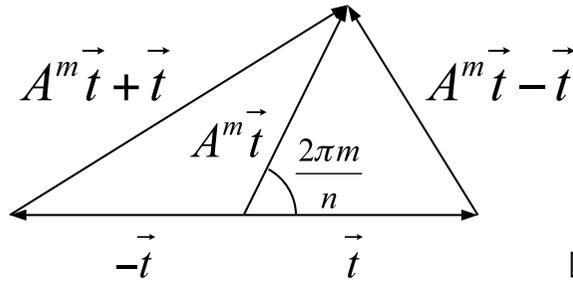
回転操作 A

ある格子点ベクトルを \vec{t}

回転操作後の点 $A^m \vec{t}$ も格子点

$A^m \vec{t} - \vec{t}$ も格子点で回転軸に垂直

2) \vec{t} を回転軸に垂直な最小長さの並進ベクトルとする。



$$|A^m \vec{t} - \vec{t}| = 2t \left| \sin \left(\frac{\pi m}{n} \right) \right| \geq t \quad \text{or} = 0$$

$$|A^m \vec{t} + \vec{t}| = 2t \left| \cos \left(\frac{\pi m}{n} \right) \right| \geq t \quad \text{or} = 0$$

⇒

$$\frac{1}{6} \leq \frac{m}{n} \leq \frac{1}{3}, \quad \frac{m}{n} = \frac{1}{2}, \quad \frac{2}{3} \leq \frac{m}{n} \leq \frac{5}{6}, \quad \frac{m}{n} = 1$$

が $m = 1, \dots, n$ のすべてで成り立たなければならない

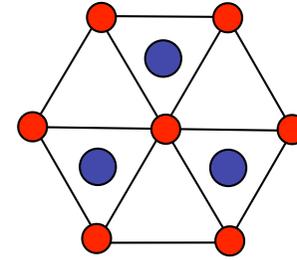
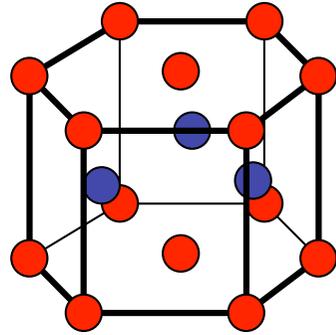
$n = 2, 3, 4, 6$ の時にこの条件は満たされる

$n = 5$ の時には $m = 2, 3$ がこの条件を満たさない

$n > 7$ の時には $m = 1$ がこの条件を満たさない

回反の例

六方晶

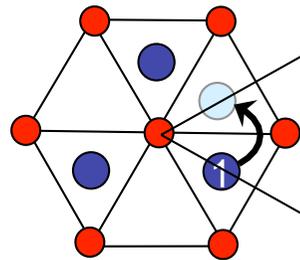
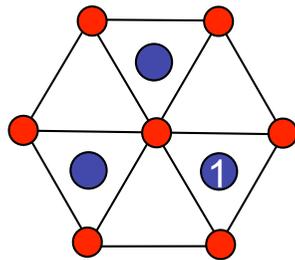


上から見た図

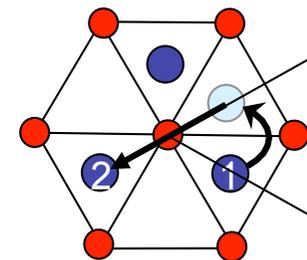
この対称性は？

$\bar{6}$

$60^\circ = 360^\circ / 6$ 回転

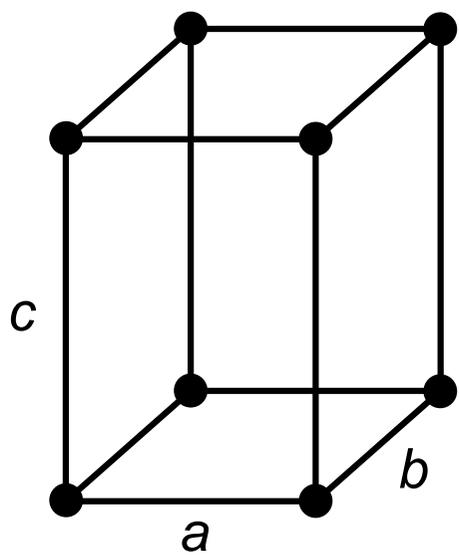


反転



例

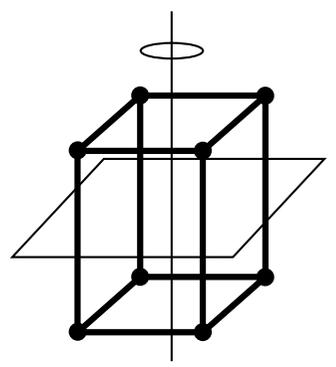
正方晶



$a = b \neq c$
 $a = b = \gamma = 90^\circ$

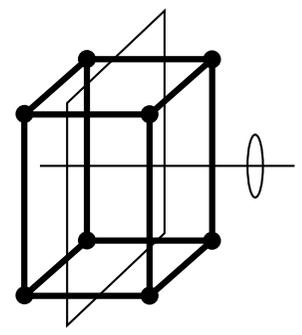
対称性

$$\frac{4}{m} \quad \frac{2}{m} \quad \frac{2}{m}$$



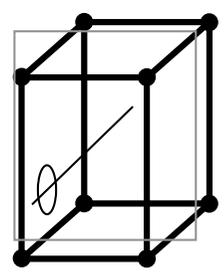
主軸の周りに 4 回軸
 主軸に垂直な鏡映面

$$\frac{4}{m}$$



2 番目の軸の周りに 2 回軸
 2 番目の軸に垂直な鏡映面

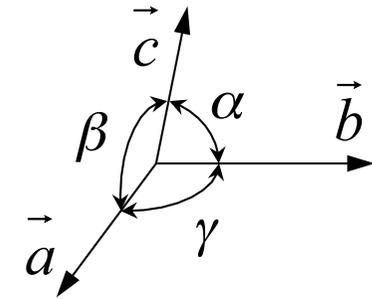
$$\frac{2}{m}$$



3 番目の軸の周りに 2 回軸
 3 番目の軸に垂直な鏡映面

$$\frac{2}{m}$$

3次元格子



7つの基底ベクトル系と14のブラベー(Bravais)格子

		単純(P)	底心(C)	体心(I)	面心(F)	対称性*
三斜 triclinic	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$					$\bar{1}$
単斜 monoclinic	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$					$\frac{2}{m}$
斜方 (直方) orthorhombic	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
正方 tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
六方 hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$					$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
菱面体 (三方) rhombohedral	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$					$\bar{3} \frac{2}{m}$
立方 (等軸) cubic	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					$\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$

*それぞれの結晶系で最も対称性の高いもの

3 2点群 (point group)

結晶の回転対称性

群

集合であって

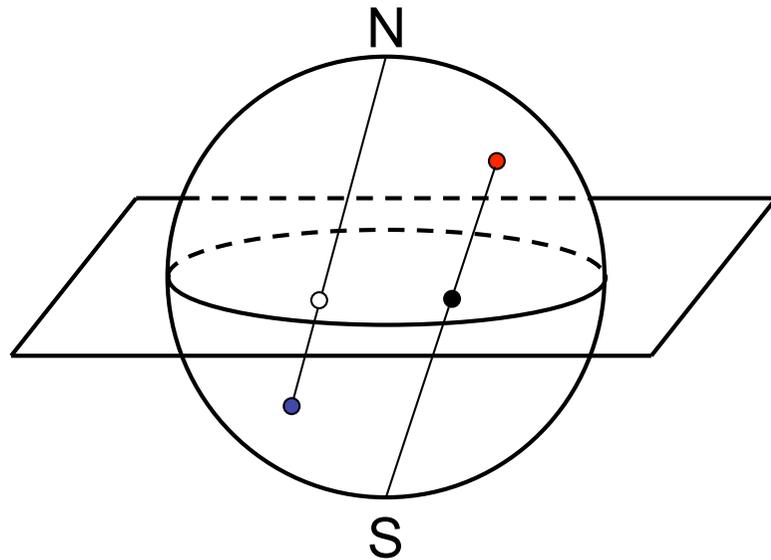
- (1) 集合の要素 a, b に対し、積 $a \cdot b$ が集合に属する
- (2) 結合則が成り立つ $(a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c)$
- (3) 単位元が存在する $a \cdot e = e \cdot a = a$
- (4) 逆元が一意に定まる $a^{-1} \cdot a = a \cdot a^{-1} = e$

並進対称性も入れると230個の要素を持つ空間群を形成する

点群の表記法

- 国際記法
- ステレオグラム
- シェンフリース (Schoenflies) の記法

ステレオグラム (立体投影図)



北半球の点：南極(S)と平面との交点 ●
 南半球の点：北極(N)と平面との交点 ○

主回転軸：可能であればN-Sにとる

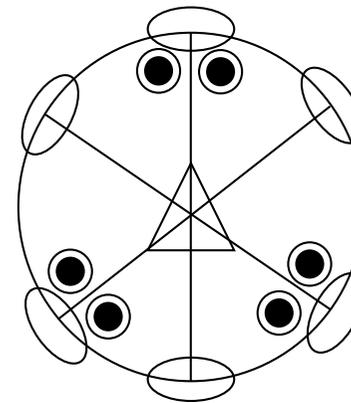
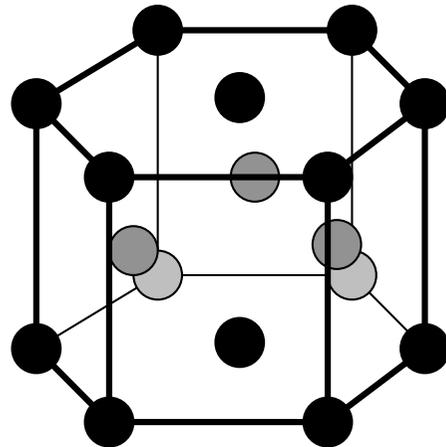
記号

(1) 2, 3, 4, 6 回転軸を ○ △ □ ◇
 で表す

(2) 鏡面は直線で、鏡面以外は点線で表す

(3) 1つの基準点 (一般点) をとり、それに対称な点すべてを●○で記す

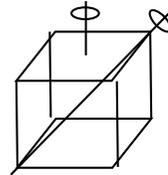
六方最密晶 (hcp)



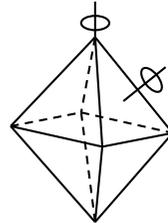
$\bar{6}m2$

シェンフリース (Schoenflies) の記法

C_j	($j = 2, 3, 4, 6$) j 次の回転軸	Cyclic
S_j	j 次の回転軸 + 回転軸に垂直な鏡映	Spiegel (mirror)
D_j	j 次の回転軸 + 回転軸に垂直な j 本の 2 回軸	Dihedral
T	正四面体における 4 本の 3 回軸 + 3 本の 4 回軸	Tetrahedron



O	正八面体における 4 本の 3 回軸 + 3 本の 4 回軸	Octahedron
---	--------------------------------	------------



σ 鏡映面

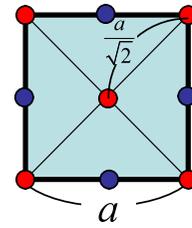
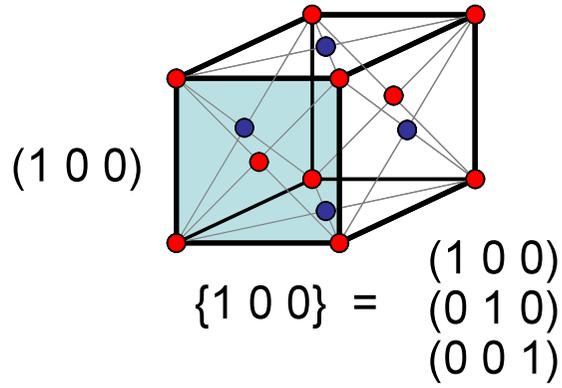
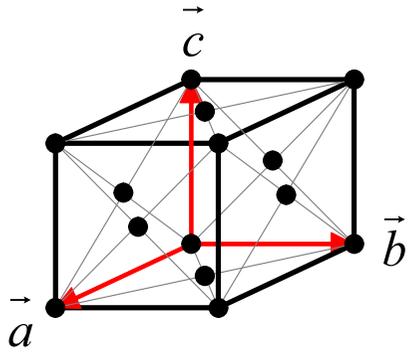
鏡映面に対する付加的な記号

h	水平	主回転軸に垂直
v	垂直	主回転軸に平行
d	対角的	2 回軸の 2 等分面内、主回転軸に平行

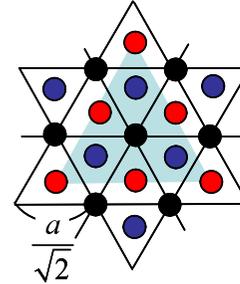
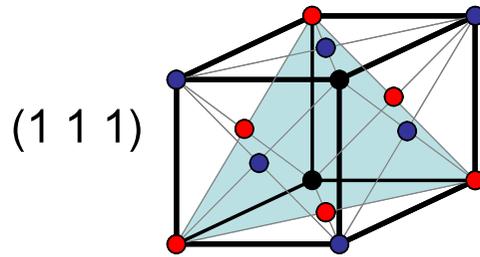
7 基底系と 3 2 点群

	三斜 $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	单斜 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ 斜方 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	菱面体 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	正方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	六方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	立方 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
回 転 軸 n	1 C_1 	2 C_2 	3 C_3 	4 C_4 	6 C_6 	23 T
回 反 軸 \bar{n}	$\bar{1}$ S_2 	$\bar{2} = m$ σ_h 	$\bar{3}$ S_6 	$\bar{4}$ S_4 	$\bar{6}$ C_{3h} 	$\bar{2}3 = \frac{2}{m}\bar{3}$ $(m\bar{3})$ T_h
回 転 軸 水平鏡映面 $\frac{n}{m}$		$\frac{2}{m}$ C_{2h} 		$\frac{4}{m}$ C_{4h} 	$\frac{6}{m}$ C_{6h} 	
回 転 軸 垂直鏡映面 nm		$2mm$ C_{2v} 	$3m$ C_{3v} 	$4mm$ C_{4v} 	$6mm$ C_{6v} 	
回 反 軸 垂直鏡映面 \bar{nm}			$\frac{3}{2}\bar{2} = \frac{3}{m}\bar{2}$ $(\bar{3}m)$ D_{3d} 	$\bar{4}2m$ D_{2d} 	$\bar{6}m2$ D_{3h} 	$\bar{4}3m$ T_d
回 転 軸 2 回 軸 $n2$		222 D_2 	32 D_3 	422 D_4 	622 D_6 	432 O
回 転 軸 水平鏡映面 垂直鏡映面 $\frac{n}{mm}$		$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ (mmm) D_{2h} 		$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ $(\frac{4}{mmm})$ D_{4h} 	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ $(\frac{6}{mmm})$ D_{6h} 	$\frac{4}{m}\frac{3}{m}\frac{2}{m}$ $(m\bar{3}m)$ O_h

面心立方晶 (fcc)

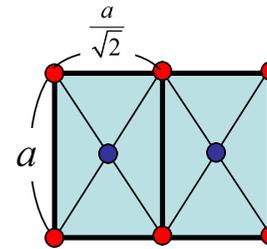
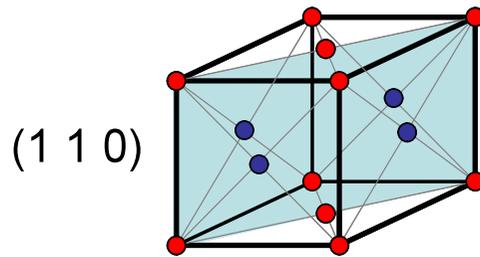


$$\frac{4}{m}$$



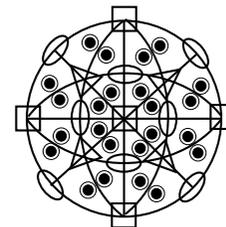
$$\bar{3}$$

$$\{1\ 1\ 1\} = \begin{matrix} (1\ 1\ 1) & (\bar{1}\ 1\ 1) \\ (1\ \bar{1}\ 1) & (1\ 1\ \bar{1}) \end{matrix}$$



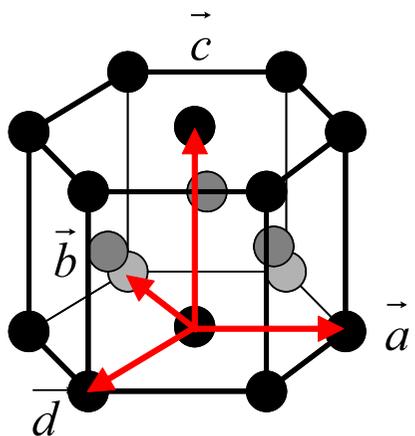
$$\frac{2}{m}$$

$$\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$$

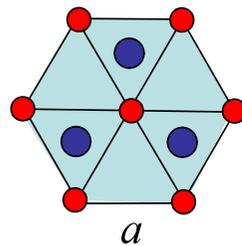
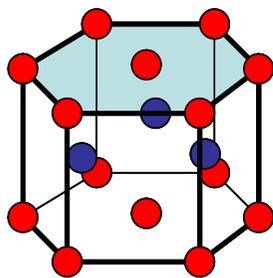


$$O_h$$

六方最密晶 (hcp)

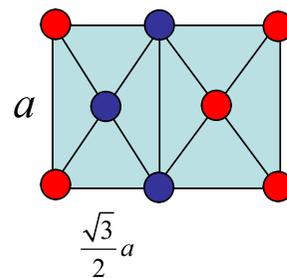
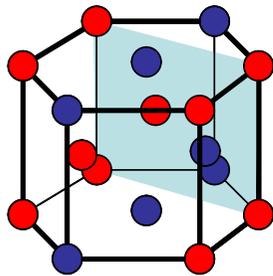


(0001)



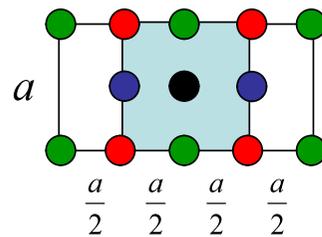
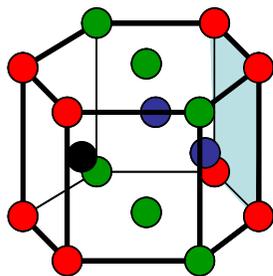
$\bar{6}$

$(11\bar{2}0)$



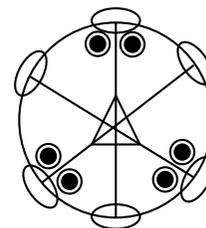
m

$(10\bar{1}0)$



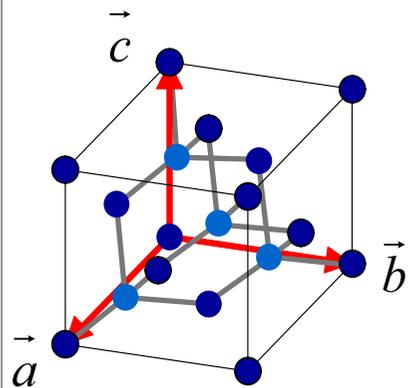
2

$\bar{6}m2$

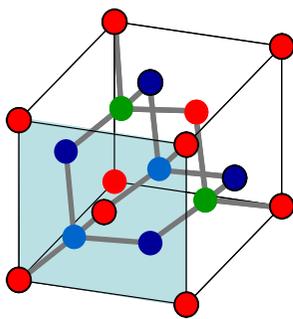


D_{3h}

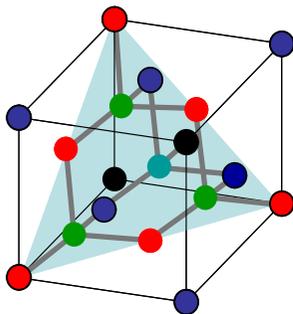
ダイヤモンド構造



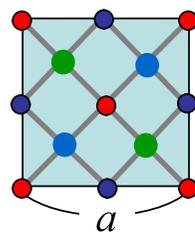
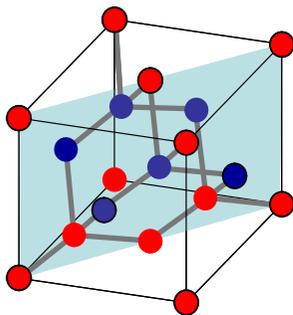
(1 0 0)



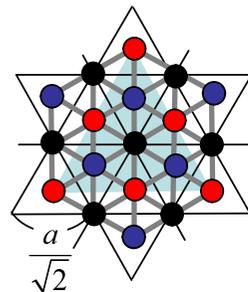
(1 1 1)



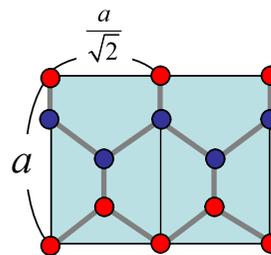
(1 1 0)



$\bar{4}$

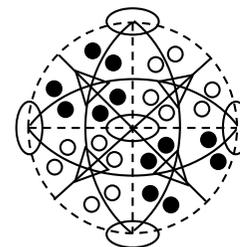


3



m

$\bar{4}3m$



T_d