

**Н. В. Переломова, М. М. Тагиева**



**КРИСТАЛЛОФИЗИКА  
ЗАДАЧИ И РЕШЕНИЯ**

- **Н. В. Переломова**
- **М. М. Тагиева**
- **КРИСТАЛЛОФИЗИКА**
- **ЗАДАЧИ И РЕШЕНИЯ**

**№ 2323**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков

Н.В. Переломова

М.М. Тагиева

# **Кристаллофизика**

Сборник задач с решениями

Под редакцией профессора Ю.Н. Пархоменко

Допущено учебно-методическим объединением  
по образованию в области металлургии в качестве  
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по направлению Металлургия



Москва 2013

УДК 548  
П27

Рецензент

д-р физ.-мат. наук, зам. директора по научной работе *Д.В. Роизункин*  
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института проблем  
технологии микроэлектроники и особых материалов РАН)

**Переломова, Н.В.**

П27 Кристаллофизика : сб. задач с решениями / Н.В. Переломова,  
М.М. Тагиева ; под ред. Ю.Н. Пархоменко. – 6-е изд., перераб.  
и доп. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2013. – 408 с.  
ISBN 978-5-87623-701-9

Сборник содержит более 400 задач и упражнений по основным разделам физики диэлектрических кристаллов, которые дают возможность уяснить физический смысл различных коэффициентов, характеризующих свойства кристаллов, оценить их значение и степень анизотропии, а также выбрать оптимальные значения коэффициентов в зависимости от конкретных условий практического применения кристаллов различной симметрии. Даны решения типовых задач, а также задач повышенной сложности. В сборник включены теоретические сведения и справочные данные, позволяющие получить наглядное представление о порядках реальных кристаллофизических характеристик и облегчающие решение задач. Представлены задачи, решение которых способствует приобретению практических навыков по эффективному использованию диэлектрических кристаллов при разработке приборов и устройств твердотельной электроники.

Настоящее издание дополнено задачами по свойствам кристаллов, получивших широкое применение в новых приборах твердотельной электроники, а также задачами по компьютерному анализу анизотропии тензорных коэффициентов, определяющих работу монокристаллических элементов в различных режимах.

Сборник предназначен для студентов – бакалавров и магистров, преподавателей вузов, а также инженеров и специалистов-материаловедов, работающих в области физики диэлектрических кристаллов и их практического применения.

УДК 548

ISBN 978-5-87623-701-9

© Н.В. Переломова,  
М.М. Тагиева, 2013

## ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора.....	4
Предисловие к шестому изданию .....	6
Список принятых обозначений .....	8
1. Матричное представление симметрических операций и классов симметрии. Тензорные методы описания физических свойств кристаллов .....	11
2. Принцип симметрии в кристаллофизике. Симметрия физических воздействий. Основные постулаты кристаллофизики ...	26
3. Пирозлектрические и электрокалорические свойства кристаллов .....	42
4. Удельная электропроводность, диэлектрическая проницаемость, тепловое расширение и другие физические свойства кристаллов, описываемые тензором второго ранга.....	57
5. Напряжения и деформации в кристаллах .....	87
6. Пьезоэлектрические свойства кристаллов .....	110
7. Упругие свойства кристаллов. Закон Гука.....	147
8. Пьезорезистивный (тензорезистивный) эффект в полупроводниковых кристаллах .....	178
9. Оптические свойства кристаллов .....	200
10. Пьезооптические и упругооптические свойства кристаллов .....	225
11. Электрооптические свойства кристаллов.....	240
12. Нелинейные оптические свойства кристаллов. Генерация оптических гармоник.....	265
13. Термодинамика равновесных свойств диэлектрических кристаллов .....	287
14. Определение экстремальных значений физических коэффициентов, характеризующих рабочие параметры монокристаллических элементов, в среде Mathcad.....	316
Ответы к задачам .....	350
Библиографический список .....	359
Приложение.....	360
Указатель таблиц, помещенных в приложении .....	406

## От редактора

Современная твердотельная электроника базируется преимущественно на монокристаллах, нашедших широкое применение в пьезотехнике, оптике, акусто- и оптоэлектронике.

В связи с расширением применения диэлектрических и полупроводниковых кристаллов во многих областях современной твердотельной электроники, созданием новых перспективных кристаллов, а также развитием компьютерных методов исследования их физических свойств появилась необходимость выпуска нового переработанного и расширенного издания пособия «Кристаллофизика. Сборник задач с решениями». Предлагаемое пособие, впервые изданное в 1972 г., было практически первым сборником задач по кристаллофизике не только в отечественной, но и в мировой литературе. К тому же, со времени выхода в свет последних изданий этой книги на русском и английском языках в 1982 и 1983 гг. они стали библиографической редкостью.

В настоящее время, наряду с широким объемом теоретической и экспериментальной литературы в виде монографий, оригинальных работ, журнальных статей, отмечается явная нехватка и относительная недоступность учебных пособий по кристаллофизике, особенно в плане выявления соответствия свойств кристаллов функциональному назначению приборов и устройств на основе кристаллов, а также заметна недостаточная привязка таких изданий к практическим и инженерным вопросам.

Настоящее издание существенно расширено и дополнено. В него включены дополнительные разделы, а также новые задачи, составленные на основе сведений, содержащихся в учебной литературе, специальных монографиях и журнальных статьях, способствующие приобретению навыков применения тензорных методов, идей симметрии для анализа вариантов практического применения современных кристаллов, а также выбора кристаллов с оптимальными характеристиками для конкретных научных или инженерных решений.

Особое значение для оптимизации характеристик монокристаллических элементов устройств современной твердотельной электроники представляет исследование анизотропии тех физических коэффициентов, которые определяют их работу в конкретных схемах.

Для специалистов материаловедческого профиля важно уметь не только выбрать кристалл для реализации поставленной инженерной

задачи, но и, используя его анизотропию, уметь определить ориентацию элемента на основе этого кристалла с экстремальным значением его рабочей характеристики. В связи с этим в настоящее издание вошли экстремальные задачи, реализуемые как аналитическими, так и численными методами с использованием пакета программ Mathcad. Исследования, проводимые такими методами, позволяют избежать дорогостоящих экспериментов, улучшить характеристики монокристаллических элементов только за счет их анизотропии.

Настоящее пособие, по сути, представляет собой практический курс кристаллофизики анизотропных диэлектриков; однако общие подходы могут с успехом применяться и в исследованиях других анизотропных материалов.

Как авторы, так и редактор будут признательны за любые критические замечания и предложения.

Ю.Н. Пархоменко

## Предисловие к шестому изданию

Предлагаемый сборник задач является частью методической работы кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС» по совершенствованию преподавания базового курса «Кристаллофизика». Изучение данного курса всегда вызывает у студентов некоторые трудности, связанные как с необходимостью изучения широкого спектра физических эффектов, наблюдаемых в кристаллах, и освоения тензорных методов их описания, так и с недостатком учебной литературы практической направленности.

Следует отметить, что концепция курса «Кристаллофизика» для студентов инженерных специальностей была сформирована на семинарах, проводимых в 1960-е годы в МИСиС и МГУ замечательными учеными и педагогами, авторами фундаментального курса «Основы кристаллофизики», доцентом МГУ Ю.И. Сиротиним и профессором МИСиС М.П. Шаскольской. Основными положениями этой концепции являлись идеи симметрии при анализе тензорного описания анизотропии свойств кристаллов, а также их практического применения.

Для успешного усвоения курса «Кристаллофизика» оказалось необходимым ввести в преподавание решение задач, способствующих развитию навыков практического применения теоретических знаний, освоению методов расчета тензорных характеристик монокристаллических элементов, применяемых в современных приборах и устройствах. Задачи, предлагаемые студентам на семинарах, вошли в первые пять изданий сборника «Кристаллофизика. Сборник задач с решениями» Н.В. Переломовой и М.М. Тагиевой; редактором первых его изданий стала профессор М.П. Шаскольская.

Следует отметить, что этот задачник по кристаллофизике на русском и иностранных языках был выпущен в пяти изданиях, в последний раз в 1982–1983 гг. За истекшее время было создано большое число новых перспективных кристаллов, чрезвычайно расширилась сфера применения различных кристаллов в современной твердотельной электронике, разработаны новые методы исследования их физических свойств, включая компьютерные технологии. В связи с этим оказалось необходимым существенно переработать большинство разделов предыдущих изданий, составить новые задачи, упражнения и таблицы, а также ввести дополнительные разделы, способствующие углубленному изучению курса кристаллофизики и развитию навыков практического применения кристаллов.

Настоящее издание сборника «Кристаллофизика. Сборник задач с решениями» переработано и расширено профессором Н.В. Переломовой, большинство разделов дополнено теоретическими сведениями, необходимыми для решения задач, введены задачи по исследованию анизотропии тензорных коэффициентов, а также экстремальные задачи для их определения.

Так как решение практически любой сколько-нибудь сложной задачи в материаловедении анизотропных сред, как правило, приводит к созданию математической модели, требующей ее реализации с использованием численных методов, в пособие введен новый раздел, подготовленный доцентом А.Н. Забелиным, посвященный исследованию анизотропии физических свойств кристаллов с использованием пакета Mathcad (разд. 14).

Сборник содержит задачи различной сложности, а также решения типовых задач; приведены ответы к задачам и приложение, в которое вошли данные, необходимые для решения задач, а также сведения о широко применяемых кристаллах. Данные для решения многих задач взяты из статей, опубликованных в научных журналах и монографиях, в которых использовалась система единиц СГСЭ; эта система применена при решении задач. При необходимости перехода к системе СИ следует пользоваться табл. П16 приложения. Задачи, для которых не приведены решения и ответы, можно использовать для индивидуальных домашних заданий, контрольных работ, а задачи повышенной сложности (включая задачи по расчету анизотропии различных тензорных коэффициентов) – для курсовых работ и спецкурсов. Предлагаемое издание учитывает особенности перехода образования на двухуровневую систему подготовки «бакалавр – магистр».

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность научному редактору пособия, заведующему кафедрой материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС» профессору Ю.Н. Пархоменко за постоянную поддержку, обсуждение и советы при подготовке рукописи, способствовавшие переработке сборника в свете современных требований к учебным курсам, читаемым на кафедре МПид. Выражаем сердечную признательность всем преподавателям и сотрудникам кафедры, а также с.н.с. М.В. Вороновой за ценные предложения и замечания. Особая благодарность доценту А.Н. Забелину за его активное участие в подготовке новых материалов и оформлении рукописи.

## СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Обозначения классов элементов симметрии точечных групп приведены в прил., табл. П1, П4. Обозначения элементов симметрии – в табл. П2. Символы Миллера направлений заключаются в прямые скобки [...], символы пучка симметрически эквивалентных направлений – в угловые скобки <...>, символы плоскостей – в круглые скобки (...), символы набора симметрически эквивалентных плоскостей – в фигурные скобки {...}.

$X, Y, Z$  – оси кристаллографической системы координат;

$X_1, X_2, X_3$  – оси кристаллофизической системы координат;

$(C_{ij})$  – матрица преобразования кристаллофизической системы координат (матрица косинусов);

$C$  – теплоемкость на единицу объема;

$c_{ijkl}(c_{\lambda\mu})$  – тензор коэффициентов упругой жесткости;

$\mathbf{D}$  – вектор индукции электрического поля;

$d_{ijk}(d_{\lambda\mu})$  – тензор пьезоэлектрических модулей;

$\bar{d}_{ijkpq}$  – тензор нелинейных пьезоэлектрических модулей;

$e_{ijk}$  – тензор пьезоэлектрических постоянных;

$e_{ijkpq}$  – тензор нелинейных пьезоэлектрических постоянных;

$E$  – модуль Юнга;

$\mathbf{E}$  – вектор напряженности электрического поля;

$f_a$  – антирезонансная частота пьезоэлектрического резонатора;

$f_r$  – резонансная частота пьезоэлектрического резонатора;

$\left. \begin{matrix} F_{ijkl} \\ R_{ijkl} \\ \Psi_{ijkl} \end{matrix} \right\}$  – коэффициенты квадратичного электрооптического эффекта;

фекта;

$G$  – модуль сдвига;

$\mathbf{H}$  – вектор напряженности магнитного поля;

$\mathbf{j}$  – вектор плотности электрического тока;

$K$  – объемная сжимаемость;

$\mathbf{m}$  – единичный вектор волновой нормали;

$m_{ijkl}(m_{\lambda\mu})$  – тензор эласторезистивных коэффициентов;

$\mathbf{n}$  – единичный вектор нормали;

$N_o, N_e$  – главные показатели преломления обыкновенной и не-  
обыкновенной волн для одноосных кристаллов;

$N_g, N_m, N_p$  – или  $n_1, n_2, n_3$  – показатели преломления двуосных кристаллов вдоль главных осей;

$n'_1, n'_2$  – показатели преломления для произвольного направления распространения света;

$\mathbf{P}$  – вектор поляризации;

$p_{ijkl}(p_{\lambda\mu})$  – тензор упругооптических коэффициентов;

$Q_{ijkl}(Q_{\lambda\mu})$   
 $L_{ijkl}(L_{\lambda\mu})$  } – тензоры коэффициентов электрострикции;

$r_{ijk}(r_{\lambda k})$  – тензор электрооптических коэффициентов;

$R_{ijkl}(R_{\lambda\mu})$   
 $M_{ijkl}(M_{\lambda\mu})$  } – тензоры коэффициентов квадратичного электрооптического эффекта;

$r_{ij}$  – тензор малых деформаций;

$\mathbf{s}$  – единичный вектор луча;

$S$  – энтропия на единицу объема;

$s_{ijkl}(s_{\lambda\mu})$  – тензор коэффициентов упругой податливости;

$s_{ijklmn}$  – тензор нелинейных коэффициентов упругой податливости;

$T$  – температура;

$Tf$  – температурный коэффициент частоты;

$t_{ij}$  – тензор механических напряжений;

$Ts$   
 $Tc$  } – температурные коэффициенты упругих податливостей и

упругих жесткостей;

$T_C$  – температура Кюри;

$\mathbf{u}$  – вектор смещения;

$U$  – внутренняя энергия на единицу объема;

$\alpha_{ij}$  – тензор теплового расширения;

$\delta_{ij}$  – символ Кронекера;

$\gamma_i$  – пирозлектрические коэффициенты;

$\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума;

$\epsilon_{ij}$  – тензор диэлектрической проницаемости;

$\epsilon_{ijk}$  – тензор нелинейной диэлектрической проницаемости;

$\eta_{ij}$  – тензор диэлектрической непроницаемости (тензор поляризационных констант);

$\theta_{ijkl}$  – тензор кубической диэлектрической восприимчивости;

$\theta$  – угол синхронизма;

$\lambda_{ij}$  – тензор теплопроводности;

$\nu$  – коэффициент Пуассона;

$\Pi_{ijkl}$  ( $\Pi_{\lambda\mu}$ ) – тензор пьезорезистивных коэффициентов;

$\pi_{ijkl}$  ( $\pi_{\lambda\mu}$ ) – тензор пьезооптических коэффициентов;

$\rho$  – плотность;

$\rho_{ij}$  – тензор удельного сопротивления;

$\sigma_{ij}$  – тензор удельной проводимости;

$\Phi$  – термодинамический потенциал на единицу объема;

$\chi_{ij}$  – тензор коэффициентов поляризуемости;

$\chi_{ijk}$  – тензор квадратичной диэлектрической восприимчивости;

$\chi_{ijkl}$  – тензор кубичной поляризации;

$\omega_{ij}$  – тензор малых вращений;

$\subset$  – символ включения подгруппы в группу;

$\cap$  – символ пересечения групп.

Индексы:

$i, j, k, l = 1, 2, 3$  соответствуют декартовой (обычно кристаллофизической) системе координат;

$\lambda, \mu, \nu = 1, \dots, 6$  позволяют заменить два тензорных индекса одним.

Случаи, когда индексы употребляются в другом смысле или принимают другие значения, оговорены в тексте.

# 1. МАТРИЧНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СИММЕТРИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ И КЛАССОВ СИММЕТРИИ. ТЕНЗОРНЫЕ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ

Специфические особенности кристаллов связаны с симметрией и анизотропией кристаллической среды.

Симметрия кристаллического пространства определяется как свойство такого пространства совмещаться с самим собой путем некоторых преобразований, называемых операциями симметрии, или симметрическими преобразованиями.

Различают два типа таких преобразований: операции симметрии I рода (повороты) и операции симметрии II рода (зеркальные отражения). Операции I рода преобразуют правую систему координат, связанную с кристаллом, в правую, левую – в левую, а операции II рода приводят к замене правой координатной системы на левую (и наоборот).

Возможные сочетания симметрических операций кристаллических многогранников образуют 32 точечные группы, или 32 класса симметрии (см. прил., табл. П1, П2). Точечными эти группы названы потому, что входящие в них симметрические преобразования оставляют неподвижной хотя бы одну точку кристаллического пространства (начало координат).

Искусственные анизотропные среды – текстуры и керамики – характеризуются так называемыми *предельными* группами симметрии, содержащими оси бесконечного порядка. Таких групп пять:  $\infty$ ,  $\infty t$ ,  $\infty 2$ ,  $\infty/m$ ,  $\infty/mn$ .

**Стандартные кристаллографические и кристаллофизические координатные системы.** Для однозначного описания направлений и плоскостей кристаллов служат кристаллографические координатные оси  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ; стандартные правила их выбора приведены в прил., табл. П3. Для описания физических свойств кристаллов, а также для аналитического представления их точечных групп симметрии в кристаллах выбираются ортогональные кристаллофизические оси  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ; стандартные правила ориентировки этих осей приведены в прил., табл. П4, П4а, П4б. Кристаллографические и кристаллофизические

координатные системы обычно выбираются правыми, а углы между положительными направлениями соответствующих кристаллографических и кристаллофизических осей меньшими  $90^\circ$ . Положительному направлению кристаллографической оси соответствует положительное направление кристаллофизической оси. Для кубической, тетрагональной и ромбической сингоний направления осей в кристаллофизической и кристаллографической системах координат совпадают.

Лишь в особых случаях при рассмотрении левых энантиоморфных форм кристаллов – такие кристаллы принадлежат к примитивным и аксиальным классам – используют левую кристаллофизическую систему координат.

**Матричное представление операций симметрии.** Операции симметрии могут быть описаны аналитически как операции преобразования координатных осей. Точку пространства, остающуюся неподвижной при всех симметрических операциях точечной группы, принимают за начало ортогональной кристаллофизической системы координат  $X_1X_2X_3$ . Любая симметрическая операция кристаллографического класса переведет оси  $X_1, X_2, X_3$  в новые положения  $X'_1, X'_2, X'_3$  (рис. 1.1 – 1.3).

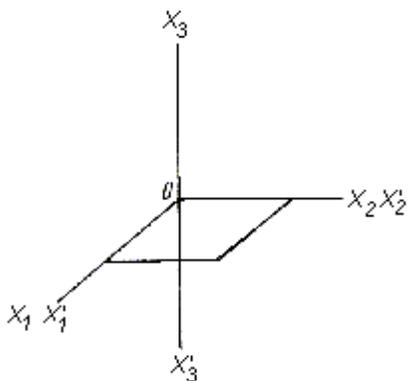


Рис. 1.1. Преобразование кристаллофизических осей координат плоскостью симметрии, перпендикулярной оси  $X_3$

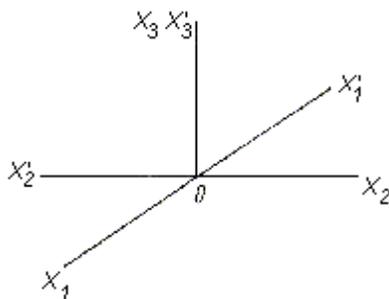


Рис. 1.2. Преобразование кристаллофизических осей координат осью симметрии второго порядка, совпадающей с осью  $X_3$

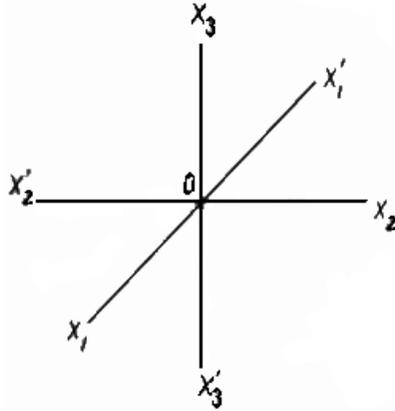


Рис. 1.3. Преобразование кристаллофизических осей и координат центром инверсии

Углы между «новыми» ( $X'_1, X'_2, X'_3$ ) и «старыми» ( $X_1, X_2, X_3$ ) осями определяются матрицей направляющих косинусов:

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

Первый индекс при символе  $C_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) относится к новым, штрихованным осям, второй – к исходным. Например,  $C_{23}$  – косинус угла между осями  $X'_2$  и  $X_3$ .

Таким образом, любому симметрическому преобразованию можно поставить в соответствие свою матрицу направляющих косинусов ( $C_{ij}$ ), т.е. записать это преобразование в матричном представлении. 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.

Девять коэффициентов  $C_{ij}$  не являются независимыми. Поскольку каждая строка матрицы ( $C_{ij}$ ) представляет собой направляющие косинусы штрихованной оси координат по отношению к нештрихованным осям  $X_1, X_2, X_3$ , то

$$C_{ik}C_{jk} = 1 \text{ при } i = j. \quad (1.1)$$

Так как каждая пара строк матрицы ( $C_{ij}$ ) является направляющими косинусами двух взаимно перпендикулярных направлений, то

$$C_{ik}C_{jk} = 0 \text{ при } i \neq j. \quad (1.2)$$

Уравнения (1.1) и (1.2) называют *соотношениями ортогональности*; они могут быть кратко записаны в виде

$$C_{ik}C_{jk} = \delta_{ij},$$

где  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера, определяемый следующим образом:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{при } i = j; \\ 0 & \text{при } i \neq j. \end{cases}$$

Для преобразований I рода, при которых правая система координат остается правой, левая – левой, определитель матрицы направляющих косинусов  $|C_{ij}| = +1$ . Для преобразований II рода  $|C_{ij}| = -1$ .

**Кристаллографические группы (классы симметрии).** Множество операций симметрии идеального кристаллического многогранника, т.е. множество преобразований, в результате действия которых этот многогранник совмещается «с собой», образует его *точечную группу симметрии*, или класс симметрии, являющийся *математической группой*, т.е. подчиняющийся следующим постулатам.

1. Произведение двух симметрических операций  $A$  и  $B$ , входящих в группу симметрии, эквивалентно симметрической операции  $C$ , входящей в ту же группу:  $AB = C$ .

Произведению симметрических преобразований относительно системы осей, жестко связанных с кристаллом, соответствует произведение матриц (в смысле обычного матричного умножения).

Результат двух последовательных симметрических преобразований может зависеть от порядка проведения операций, поэтому необходимо следить за порядком записи соответствующих матриц.

2. Умножение операций ассоциативно:  $(AB)C = A(BC)$ .

3. Среди операций симметрии существует такая операция отождествления  $E$ , что  $AE = EA = A$  для любой из операций группы. Операцию  $E$  в этом случае называют *единичной*.

Для симметрических преобразований единичной операцией является поворот на  $360^\circ$  вокруг произвольного направления в кристалле (ось симметрии первого порядка).

4. Для каждой операции  $A$  существует обратная операция  $A^{-1}$ , входящая в группу симметрии и удовлетворяющая соотношению

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E.$$

Например, если  $A$  – поворот на угол  $\varphi$  по часовой стрелке, то  $A^{-1}$  – такой же поворот против часовой стрелки.

Совокупность матриц  $(C_{ij})$ , построенную для всех неэквивалентных симметрических операций, входящих в конкретную точечную группу симметрии, называют *матричным представлением этой группы*, а число неэквивалентных операций, образующих группу симметрии, – *порядком группы*.

Симметрические операции считают эквивалентными, если они приводят к одной и той же перегруппировке частей фигуры. Например, эквивалентными являются операции поворота на  $60^\circ$  по часовой стрелке и на  $300^\circ$  против часовой стрелки.

Если некоторая операция преобразует кристаллический многогранник в себя, то он будет преобразовываться в себя и при повторениях этой операции. Результат последовательных повторений операций симметрии обозначается как степень этой операции. Например,  $6^1$ ,  $6^2$ ,  $6^3$  означает поворот вокруг оси вращения на  $60$ ,  $120$  и  $180^\circ$  соответственно. Таким образом, в группу вместе с любой операцией входят и все возможные ее степени.

Группы, порожденные одним элементом симметрии, т.е. состоящие из степеней единственной операции, называют *циклическими* и обозначают символами порождающих их элементов симметрии:  $1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ .

Некоторую систему операций симметрии, входящих в рассматриваемую группу, называют *системой образующих* (генераторов), если эти операции при перемножении всеми способами дают все операции, входящие в эту группу (см. прил., табл. П5).

**Квадрат Кейли.** Групповая таблица умножения (так называемый квадрат Кейли) позволяет наглядно отобразить все операции симметрии точечной группы, а также операции, эквивалентные произведению двух любых операций симметрии данной группы. В клетках первой строки и первого столбца квадрата Кейли записываются операции симметрии; на пересечении строк и столбцов записываются операции симметрии, получающиеся в результате перемножения операций из первого столбца на операции из первой строки.

**Антисимметрия.** Антисимметрия, по определению А.В. Шубникова, – свойство многих материальных объектов совмещаться с собой путем некоторых операций, названных операциями *антиотождествления*.

Всякая операция антиотождествления (антисимметрии) состоит из какой-либо операции *обычной симметрии в сочетании* с операцией *перемены знака* объекта, обозначаемой как  $\underline{1}$ . Очевидно, в этом случае операции антиповоротов, к примеру, на  $180^\circ$  и  $90^\circ$  будут представлять собой результаты произведения операций  $2 \cdot \underline{1}$  и  $4 \cdot \underline{1}$ , которые принято обозначать как  $\underline{2}$  и  $\underline{4}$  соответственно.

Физический смысл понятия перемены знака объекта может быть различным: перемена знака заряда (плюс – минус), знака деформаций (растяжение – сжатие), замена черного цвета на белый.

Операциями антисимметрии являются антиповороты и зеркальные антиповороты на углы  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  и  $180^\circ$ , антиотражения в плоскости, антиинверсия и т.д.

Операции антисимметрии вместе с операциями симметрии образуют математические группы.

В кристаллофизике антисимметрию используют для описания векторных и тензорных поверхностей (см. разд. 3, 14), для объяснения магнитных свойств кристаллов, в рентгеноструктурном анализе, в атомной и теоретической физике.

**Тензорное представление физических свойств кристаллов.** Для описания физических свойств кристаллов применяют тензорный подход. В кристаллофизике величины, характеризующие физические свойства кристаллов, классифицируют согласно законам преобразования их компонент при переходе из одной ортогональной системы координат  $X_1 X_2 X_3$ , связанной с кристаллом, в другую ортогональную систему –  $X'_1 X'_2 X'_3$  – с тем же началом координат.

При таких преобразованиях законы изменения компонент физических свойств кристаллов, описываемых полярными тензорами первого, второго и третьего ранга соответственно, имеют следующий вид:

$$T'_i = C_{ij} T_j ; \quad (1.3)$$

$$T'_{ij} = C_{ik} C_{jl} T_{kl} ; \quad (1.4)$$

$$T'_{ijk} = C_{im} C_{jn} C_{kp} T_{mnp} ; \quad (1.5)$$

где  $i, j, k, l, m, n, p = 1, 2, 3$ .

В соотношениях (1.3) – (1.5) величины  $T$  заданы в исходной системе координат  $X_1X_2X_3$ , штрихованные величины  $T'$  – в системе  $X'_1 X'_2 X'_3$ ;  $C_{ij}, \dots, C_{kp}$  – компоненты матрицы  $(C_{ij})$ , связывающей эти координатные системы.

Уравнения (1.3) – (1.5) представляют собой сокращенную форму записи тензорных соотношений, примененную в соответствии с правилом суммирования Эйнштейна: если при одном и том же члене уравнения индекс повторяется дважды, то автоматически подразумевается суммирование по этому индексу.

Соотношение (1.3) – это система трех уравнений ( $i = 1, 2, 3$ ), правая часть которых содержит три слагаемых ( $j = 1, 2, 3$ ); индекс « $j$ » – индекс суммирования, или «немой» индекс; индекс « $i$ » – «свободный». Таким образом, тензор первого ранга характеризуется тремя компонентами  $T_1, T_2, T_3$ , которые преобразуются по закону (1.3). Этот закон является также законом преобразования компонент вектора и характеризует такие физические свойства кристалла, как поляризация, пьезоэлектрический и электрокалорический эффекты (см. разд. 3).

Соотношения (1.4) – это система девяти уравнений, в правой части которых содержится девять слагаемых. Следовательно, физические свойства кристаллов, описываемые тензором второго ранга, характеризуются девятью компонентами  $T_{ij}$ . Эти компоненты принято записывать в виде таблицы, заключенной в квадратные скобки:

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

Тензором второго ранга описывается достаточно обширный класс физических свойств кристаллов, в том числе удельная электропроводность и удельное сопротивление, диэлектрическая проницаемость и поляризуемость и т.п. (см. разд. 4) и кроме того такие физические поля, как поле напряжений и деформаций (см. разд. 5).

Для характеристики физических свойств кристаллов, описываемых тензором третьего ранга, например пьезоэлектрических свойств, как это следует из выражения (1.5), в общем случае необходимо уже 27 компонент этого тензора, так называемых пьезомодулей (см. разд. 6).

Соотношения (1.3) – (1.5), определяющие тензоры соответственно первого, второго и третьего ранга, вытекают из общего определения тензора ранга  $N$ :

$$T'_{\underbrace{ijk\dots l}_N} = \underbrace{C_{im}C_{jn}C_{kp}\dots C_{lg}}_N T_{\underbrace{mnp\dots g}_N}. \quad (1.6)$$

Обратное преобразование, выражающее «старые» компоненты через «новые», имеет аналогичный вид, но порядок индексов при  $C$  обратный:

$$T_{ijk\dots l} = C_{mi}C_{nj}C_{pk}\dots C_{gl}T'_{mnp\dots g}. \quad (1.7)$$

В общем случае тензором ранга  $N$  называется  $3^N$  компонент, имеющих  $N$  индексов, которые при изменении системы координат преобразуются по закону (1.6).

В случае  $N = 0$ , согласно соотношению (1.6),  $T' = T$ . Следовательно, тензор нулевого ранга – это скаляр, величина, не зависящая от выбора системы координат; такие физические свойства кристаллов, как температура, плотность, теплоемкость и ряд других представляют собой тензор нулевого ранга.

Тензорами высших рангов – четвертого, пятого и т.п. – описываются многие физические свойства кристаллов: упругие, пьезооптические, пьезорезистивные, а также другие линейные и нелинейные свойства (см. разд. 7, 8, 10, 11, 13).

**Аксиальные тензоры (псевдотензоры).** Псевдотензор отличается от полярного тензора ранга  $N$  лишь тем, что при преобразованиях его компонент дополнительно к определению (1.6) проводят умножение на детерминант  $\Delta = |C_{ij}|$ . Определение псевдотензора задается соотношением

$$T'_{\underbrace{ijk\dots l}_N} = \Delta \underbrace{C_{im}C_{jn}C_{kp}\dots C_{lg}}_N T_{\underbrace{mnp\dots g}_N}. \quad (1.8)$$

Из соотношения (1.8) следует, что при преобразованиях I рода ( $\Delta = +1$ ) псевдотензор ведет себя как обычный тензор; при преобразованиях II рода ( $\Delta = -1$ ) компоненты псевдотензора изменяют знак.

Псевдотензором нулевого ранга – псевдоскаляром – является удельное оптическое вращение; псевдотензором первого ранга, т.е. аксиальным вектором, – напряженность магнитного поля, намагниченность; псевдотензором второго ранга – тензор гирации, описывающий оптическую активность кристаллов.

## Примеры задач с решениями

**1.1.** Записать матричное представление всех операций симметрии, входящих в точечную группу симметрии  $mmm$ .

*Решение.* В точечную группу симметрии  $mmm$  входят восемь операций симметрии: три отражения в координатных плоскостях симметрии, три поворота на  $180^\circ$  вокруг координатных осей, а также поворот на  $360^\circ$  и инверсия в точке  $O$ .

Систему координатных осей, получаемую из исходной действием операций симметрии, обозначим через  $X'_1 X'_2 X'_3$ .

Матричное представление операции отражения в плоскости  $X_1 X_2$  (или, сокращенно,  $m \perp X_3$ ) (см. рис. 1.1) имеет вид

$$C_{ij}(m \perp X_3) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Аналогично для  $(m \perp X_2)$  и  $(m \perp X_1)$  получим следующие выражения:

$$C_{ij}(m \perp X_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad C_{ij}(m \perp X_1) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Определитель  $|C_{ij}(m \perp X_i)| = -1$ ; следовательно, операция отражения в плоскости симметрии – операция  $\Pi$  рода.

Матричное представление операции поворота на  $180^\circ$  вокруг оси  $X_3$  (см. рис. 1.2) имеет вид

$$C_{ij}(X_3, 180^\circ) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Аналогично для  $(X_2, 180^\circ)$  и  $(X_1, 180^\circ)$

$$C_{ij}(X_2, 180^\circ) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad C_{ij}(X_1, 180^\circ) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Матрица поворота на  $360^\circ$  вокруг любого направления в кристалле, например вокруг оси  $X_3$  ( $X_3, 360^\circ$ ), имеет вид

$$C_{ij}(X_3, 360^\circ) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Определитель  $|C_{ij}(X_i, 180^\circ)|$ , как и определитель  $|C_{ij}(X_i, 360^\circ)|$ , равен 1, т.е. симметрические операции поворота на  $180$  и  $360^\circ$  являются операциями I рода.

И, наконец, матричное представление операции инверсии ( $\bar{1}$ ) (см. рис. 1.3) примет вид

$$C_{ij}(\bar{1}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

где  $|C_{ij}(\bar{1})| = -1$ , т.е. это операция II рода.

**1.2.** Найти матричное представление и порядок группы симметрии низкотемпературной модификации кварца  $\alpha\text{-SiO}_2$  (класс симметрии 32).

*Решение.* В соответствии с правилами выбора кристаллофизических осей (см. прил., табл. П4) оси  $X_1, X_2, X_3$  точечной группы симметрии 32 ориентированы так, как показано на рис. 1.4.

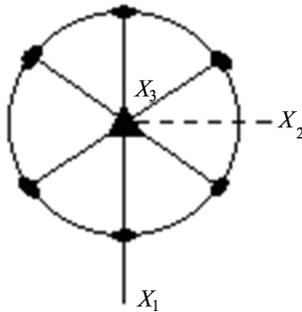


Рис. 1.4. Выбор кристаллофизических осей для точечной группы симметрии 32

Матрицы, соответствующие операциям поворота вокруг оси  $X_3$  на углы  $120, 240$  и  $360^\circ$  (повороты на эти углы содержит ось симметрии третьего порядка), т.е. операциям  $3^1, 3^2, 3^3$ , записывают следующим образом:

$$C_{ij}(X_3, 120^\circ) = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$C_{ij}(X_3, 240^\circ) = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$C_{ij}(X_3, 360^\circ) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Матрицы операций поворота на  $180^\circ$  вокруг осей второго порядка имеют такой вид:

$$C_{ij}(2 \parallel X_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

$$C_{ij}(2 \text{ под углом } 60^\circ \text{ к } X_1) = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

$$C_{ij}(2 \text{ под углом } 30^\circ \text{ к } X_2) = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Шесть неэквивалентных матриц ( $C_{ij}$ ), соответствующих различным операциям симметрии, входящим в группу 32, являются матричным представлением группы симметрии кристаллов  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Порядок группы равен шести.

**1.3.** По теореме Эйлера равнодействующей двух пересекающихся осей симметрии является третья ось симметрии, проходящая через точку пересечения первых двух. Пользуясь матричным представлением элементов симметрии, проиллюстрировать теорему Эйлера на примере класса 422.

*Решение.* Согласно правилам выбора кристаллофизической системы координат, ось  $X_3$  направим по оси четвертого порядка, ось  $X_1$  – по оси второго порядка, а ось  $X_2$  выберем, исходя из условия ортогональности координатной системы (см. прил., табл. П4). За исходные элементы симметрии примем ось четвертого порядка, в которую входят операции поворота на  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$  и  $360^\circ$  вокруг оси  $X_3$ , и ось второго порядка  $2 \parallel X_1$  (рис. 1.5).

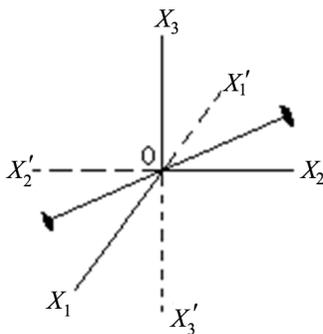


Рис. 1.5. Преобразование осей координат осью симметрии второго порядка, составляющей угол  $45^\circ$  с координатными осями  $X_1$  и  $X_2$

Запишем матрицу, соответствующую повороту на  $90^\circ$  вокруг оси  $X_3$ :

$$C_{ij}(X_3, 90^\circ) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Матрица, соответствующая повороту на  $180^\circ$  вокруг оси  $X_1$ , имеет вид

$$C_{ij}(X_1, 180^\circ) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Пусть  $C_{ij}(X_3, 90^\circ) = A$ ,  $C_{ij}(X_1, 180^\circ) = B$ . Воспользовавшись первым свойством математической группы ( $AB = C$ ), найдем матричное представление элемента  $C$ , равнодействующего элементам  $A$  и  $B$ :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Следовательно, элемент  $C$  – это такая симметрическая операция, которая переводит ось  $X_1$  в  $-X_2$ , ось  $X_2$  в  $-X_1$ , а ось  $X_3$  в  $-X_3$ .

Таким элементом симметрии является ось второго порядка, располагающаяся под углом  $45^\circ$  к осям  $X_1$  и  $X_2$  и проходящая перпендикулярно оси  $X_3$  (см. рис. 1.5). Аналогично, взяв поочередно произведения всех матриц, соответствующих поворотам на  $90$ ,  $180$ ,  $270$  и  $360^\circ$  вокруг оси  $X_3$ , на матрицу, соответствующую повороту на  $180^\circ$  вокруг оси  $X_1$  ( $2 \parallel X_1$ ), получим, что перпендикулярно к оси четвертого порядка будут располагаться четыре оси второго порядка.

**1.4.** Симметрия искусственной пьезоэлектрической среды – пьезокерамики на основе системы  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  (так называемой системы ЦТС, или PZT) характеризуется предельной группой симметрии  $\infty m$ . Записать матричное представление группы симметрии такой керамики.

*Решение.* Генераторами группы  $\infty m$  является ось симметрии бесконечного порядка и плоскость симметрии, проходящая через нее. Согласно правилам выбора кристаллофизических осей в средах с предельными группами симметрии, для группы  $\infty m$  ось  $X_3$  совмещается с осью бесконечного порядка (см. прил., табл. П4б). В соответствии с этим матрицы представления генераторов группы  $\infty m$  имеют следующий вид:

$$C_{ij}(\infty \parallel X_3) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad C_{ij}(m \perp X_1) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

где  $\varphi$  может быть сколь угодно малой величиной.

## Задачи и упражнения

**1.5.** Какой системой координат необходимо пользоваться для описания физических свойств кристаллов?

**1.6.** Чем отличается кристаллофизическая система координат  $X_1X_2X_3$  от кристаллографической системы координат  $XYZ$  ( $XYUZ$ )?

**1.7.** Каковы общие правила выбора кристаллофизических осей  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  в соответствии со стандартами выбора кристаллофизических осей? Для каких классов симметрии возможны варианты выбора кристаллофизических осей?

**1.8.** Метрические характеристики какой из семи кристаллографических сингоний совпадают с характеристиками кристаллофизической системы координат  $X_1X_2X_3$ ?

**1.9.** Чем отличаются понятия «операция симметрии» и «элемент симметрии»?

**1.10.** Сколько операций симметрии входит в точечные группы симметрии: а) 2; б)  $m$ ; в)  $2/m$ ? Записать матричное представление этих групп в стандартной установке.

**1.11.** Записать матричное представление операций: а)  $4^1$ ; б)  $\bar{4}^1$ . Определить, какие из этих операций являются операциями I и II рода.

**1.12.** Какая матрица направляющих косинусов ( $C_{ij}$ ) соответствует повороту на  $120^\circ$ : а) вокруг направления  $[111]$  кубических кристаллов; б) вокруг направления  $[0001]$  тригональных кристаллов?

**1.13.** Используя матричное представление операции симметрии, проверить справедливость следующего утверждения: по линии пересечения двух плоскостей симметрии, располагающихся по отношению друг к другу под углом  $\alpha$ , проходит ось симметрии с элементарным углом поворота  $2\alpha$ .

**1.14.** Какому преобразованию соответствуют последовательно выполненные операции отражения в плоскости  $m \perp X_2$  и поворота вокруг оси второго порядка, расположенной в плоскости  $X_1X_2$  под углом  $45^\circ$  к оси  $X_1$ ?

**1.15.** Записать матрицу преобразования системы координат плоскостью симметрии, проходящей через ось  $X_3$  и располагающейся под произвольным углом  $\varphi$  к оси  $X_1$ .

**1.16.** Найти матрицу симметрического преобразования, эквивалентную последовательному действию двух операций симметрии, и определить, какой операции симметрии она соответствует: а)  $4^1 \parallel X_3$  и  $\bar{1}$ ; б)  $2 \parallel X_1$  и  $2 \parallel X_2$ ; в)  $2 \perp X_1$  и  $m \perp X_2$ .

**1.17.** Записать матричное представление генераторов группы симметрии пьезоэлектрической текстуры сегнетовой соли (группа симметрии  $\infty 2$ ).

**1.18.** Записать систему генераторов для кристаллов: а) лангата (класс 32); б) германата висмута (класс 23).

**1.19.** Записать матричное представление операции отражения в координатной и диагональной плоскостях симметрии в кристаллах класса  $4mm$ .

**1.20.** Используя матричное представление операций симметрии, проверить справедливость теоремы: сочетание оси четного порядка и перпендикулярной к ней плоскости симметрии дает центр симметрии.

**1.21.** Пользуясь матричным представлением операций симметрии, проверить справедливость теоремы Эйлера на примере сегнетовой соли (класс 222).

**1.22.** Определить систему генераторов для точечной группы симметрии кальцита  $\text{CaCO}_3$  (класс  $\bar{3}m$ ) и записать их матричное представление.

**1.23.** Записать систему генераторов для группы симметрии кристаллов ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  (класс  $3m$ ) для стандартного выбора кристаллофизических осей.

**1.24.** Дать матричное представление группы симметрии кристаллов триглицинсульфата в парафазе (класс  $2/m$ ) в установках: а)  $2 \parallel X_2$  (обычная ориентация); б)  $2 \parallel X_3$ .

**1.25.** Дать матричное представление точечной группы симметрии кристаллов дигидрофосфата калия (KDP) для стандартного ( $\bar{4}2m$ ) и нестандартного ( $\bar{4}m2$ ) выбора кристаллофизических осей координат.

**1.26.** Записать квадрат Кейли для точечной группы симметрии  $2/m$  и определить порядок этой группы.

**1.27.** Составить квадрат Кейли для точечной группы симметрии кварцеподобных кристаллов (класс 32).

## 2. ПРИНЦИП СИММЕТРИИ В КРИСТАЛЛОФИЗИКЕ. СИММЕТРИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ. ОСНОВНЫЕ ПОСТУЛАТЫ КРИСТАЛЛОФИЗИКИ

**Принцип Неймана.** Симметрия физических свойств кристалла связана с его точечной группой симметрии. Эта связь устанавливается фундаментальным законом кристаллофизики, сформулированным в работах Ф. Неймана и В. Миннигероде, известным в литературе по кристаллофизике под названием принципа Неймана.

*Группа симметрии  $G_{св}$  любого физического свойства, которым обладает кристалл, должна включать в себя все элементы точечной группы симметрии  $K$  кристалла.*

Иными словами, группа  $K$  либо совпадает с группой  $G_{св}$ , либо является ее подгруппой, т.е.

$$K \subseteq G_{св}, \quad (2.1)$$

здесь знак  $\subseteq$  означает включение.

Следует отметить, что принцип Неймана только утверждает возможность существования у кристалла свойств, удовлетворяющих соотношению (2.1), но не требует их обязательного наличия. В то же время невыполнение условия (2.1) является необходимым и достаточным условием отсутствия у кристалла данного свойства.

Симметрия физического свойства кристалла, которое описывается тензором любого ранга, может быть определена как собственная симметрия этого тензора. При этом точечная группа собственной симметрии тензора  $G_T$  – это точечная группа ортогональных преобразований, относительно которой все компоненты тензора, записанные в его главной системе координат, инвариантны. Таким образом, принцип Неймана может быть записан в виде

$$K \subseteq G_{св} \subseteq G_T. \quad (2.1a)$$

В соответствии с принципом Неймана физическое свойство кристалла должно иметь все те элементы симметрии, которыми обладает кристалл. Среди групп симметрии, описывающих физические свойства кристаллов, имеются группы, содержащие операции бесконечно малых поворотов, т.е. оси симметрии бесконечного порядка. Такие группы симметрии называют *предельными*, или *группами Кюри*.

**Предельные точечные группы симметрии – группы Кюри.** Группы Кюри имеют общий элемент симметрии – ось бесконечного порядка, которая всегда совмещается с осью  $X_3$  кристаллофизической системы координат; ее матричное представление задается матрицей

$$C_{ij}(\infty || X_3) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

где угол  $\varphi$  может принимать любое значение.

Предельные группы симметрии наглядно иллюстрируются геометрическими фигурами (рис. 2.1). С помощью предельных групп

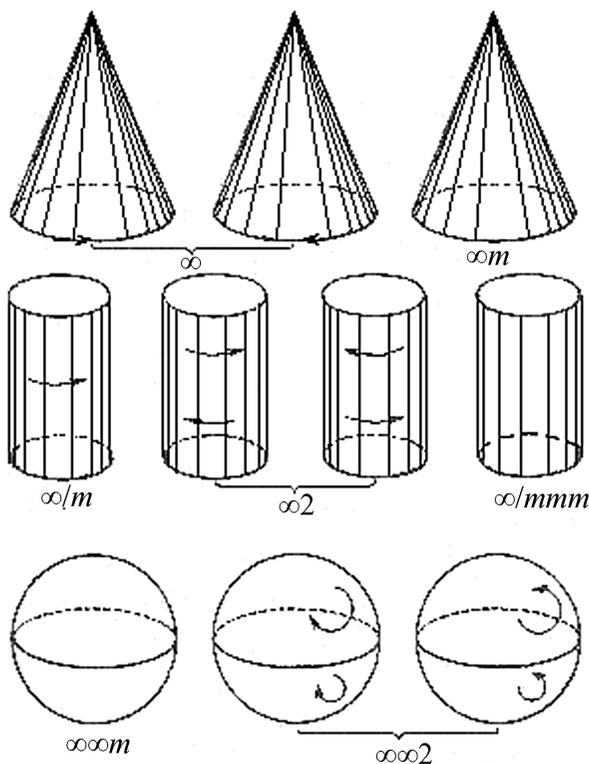


Рис. 2.1. Фигуры, иллюстрирующие предельные группы симметрии: стрелки указывают направления вращения или закручивания фигур

симметрии можно охарактеризовать также и симметрию искусственных анизотропных сред – так называемых текстур и керамик, являющихся поликристаллическими агрегатами, в которых расположение кристаллов упорядочено. Например, симметрия искусственных пьезоэлектриков – керамики титаната бария и текстуры сегнетовой соли – характеризуется группами  $\infty m$  и  $\infty 2$  соответственно.

Некоторыми из предельных групп симметрии можно описывать симметрию физических воздействий. В частности, постоянное однородное электрическое поле можно охарактеризовать предельной точечной группой симметрии  $\infty m$ . Постоянное однородное магнитное поле – группой  $\infty/m$ . Одноосное растягивающее или сжимающее механическое напряжение – группой  $\infty/mmm$ . Механическое напряжение чистого сдвига – группой  $mmm$ . Всестороннее сжатие – группой  $\infty\infty m$ . Явление вращения плоскости поляризации плоскополяризованного монохроматического света (оптическая активность) может быть охарактеризовано группой  $\infty\infty$ .

В соответствии с различием в симметрии напряженность однородных магнитного и электрического полей графически должны изображаться так, как показано на рис. 2.2.

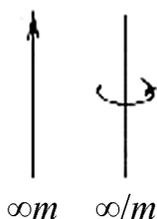


Рис. 2.2. Схематическое изображение векторов напряженности электрического (слева) и магнитного (справа) полей

**Принцип Кюри.** Если кристалл оказывается в поле какого-либо физического воздействия, обладающего определенной симметрией, то симметрия такого кристалла изменяется. Она может быть определена при помощи принципа суперпозиции симметрий, называемого *принципом Кюри*.

*Когда несколько различных явлений природы накладываются друг на друга, образуя одну систему, диссимметрии их складываются. В результате остаются лишь те элементы симметрии, которые являются общими для каждого явления, взятого в отдельности.*

Диссимметрия здесь определяется как отсутствие элементов симметрии.

При этом предполагается, что все элементы симметрии взаимодействующих явлений пересекаются в одной точке. Это означает, что кристалл, находящийся под влиянием внешнего воздействия, будет обладать теми элементами симметрии, которые являются общими для кристалла в отсутствие воздействия и для воздействия в отсутствие кристалла.

При анизотропном воздействии симметрия кристалла изменяется и принцип Кюри позволяет сразу найти это изменение, а следовательно, и изменение симметрии физических свойств кристаллов, так как принцип Неймана по-прежнему должен выполняться. Это дает возможность учесть роль так называемых *морфических эффектов*, т.е. эффектов, вызванных понижением симметрии кристалла.

При обычных измеряемых воздействиях морфические эффекты малы и соответствующее им понижение симметрии можно не учитывать. Однако при достаточно сильных воздействиях их учитывать необходимо.

Для выяснения симметрии результирующего явления важна не только симметрия взаимодействующих явлений, но и взаимное расположение их элементов симметрии. При решении задач такого рода удобно пользоваться стереографическими проекциями точечных групп симметрии кристаллов.

Для иллюстрации принципа Кюри целесообразно рассмотреть ограничения, налагаемые симметрией кристаллов на возможность существования в них пьезоэлектрического эффекта, пьезоэлектрического эффекта и явления поляризации во внешнем электрическом поле (см. разд. 3, 4, 6). Как видно из табл. 2.1, при наложении различных физических полей, обладающих также и различной симметрией, реакция кристалла может оказаться одинаковой.

Поляризованный кристалл, согласно принципу Неймана, должен иметь симметрию одного из 10 полярных классов, так как эти классы имеют единичное полярное направление, вдоль которого располагается вектор поляризации  $\mathbf{P}$ .

В кристаллах может наблюдаться поляризация, если, согласно принципу Кюри, в результате наложения симметрии воздействия на симметрию кристалла останется симметрия одного из 10 полярных классов, причем неважно, будет ли это достигнуто за счет симметрии кристалла при самой высокой симметрии воздействия (пьезоэлектри-

ческий эффект) или, наоборот, за счет полярной симметрии воздействия, когда поляризация может наблюдаться в кристалле любой симметрии и даже в изотропном теле (например, поляризация при действии внешнего электрического поля).

Таблица 2.1

Эффект	Уравнение	Старшие группы симметрии кристаллов и текстур до воздействия	Симметрия воздействия	Симметрия кристаллов, в которых обнаруживается эффект
Пироэлектрический эффект	$\Delta P_i = \gamma_i \Delta T$	$\infty m$	$\infty \infty m$	10 полярных классов. Кристалл сам обеспечивает диссимметрию, необходимую для существования вектора <b>P</b>
Пьезоэлектрический эффект	$P_i = d_{ijk} E_j$	$\infty 2,$ $\infty m,$ $\bar{4}m2, 6m2$	$mmm$	20 нецентросимметричных классов. Диссимметрия кристалла должна уничтожить центросимметричность воздействия
Поляризация во внешнем поле	$P_i = \chi_{ij} E_j$	$\infty \infty m$	$\infty m$	32 точечные группы симметрии. Необходимая полярная симметрия обеспечивается диссимметрией воздействия

Принцип Кюри применим также при определении изменения симметрии кристаллов в случае структурных фазовых переходов (сегнетоэлектрических, ферромагнитных и т.д.), которые сопровождаются возникновением в точке фазового перехода какого-либо макроскопического параметра, например спонтанной поляризации, как это имеет место для сегнетоэлектриков (см. разд. 3). В этом случае такой параметр может рассматриваться как внешнее воздействие.

## Примеры задач с решениями

**2.1.** Известно, что кристаллы кварца являются пьезоэлектрическими, т.е. поляризуются под действием механических напряжений. Применяя принцип Кюри и принцип Неймана, ответьте на следующие вопросы:

а) какие из ориентированных кварцевых пластин – пластины, перпендикулярные оси третьего или второго порядка – следует выбрать в качестве чувствительных элементов пьезоэлектрических датчиков одноосного давления?

б) можно ли кристаллы кварца использовать в качестве датчиков гидростатического давления?

*Решение.* Кристаллы низкотемпературного кварца принадлежат к классу 32.

а) Поляризация кристаллов под действием одноосного сжатия возникает в том случае, если при этом в кристалле появляется единичное направление, являющееся в то же время и полярным. Единичным (особым) направлением называется такое направление, которое не может быть повторено операциями симметрии кристалла. Полярное же направление – это направление в кристалле, два конца которого не могут быть совмещены никакими операциями симметрии данного класса. В классе 32 ось третьего порядка является единичным, но не полярным направлением из-за присутствия перпендикулярных к этой оси осей второго порядка.

Действуя на кристалл кварца сжатием, обладающим группой симметрии  $\infty/mmm$ , вдоль оси третьего порядка, что условно можно записать в виде

$$32 \cap_{\parallel 3} \infty/mmm,$$

где  $\cap$  – знак, обозначающий пересечение групп, получаем, что симметрия кристалла в этом случае не изменяется:

$$32 \cap_{\parallel 3} \infty/mmm = 32.$$

Следовательно, сжимая кварцевую пластину, вырезанную так, что ее рабочие грани перпендикулярны оси третьего порядка (пластину Z-среза; рис. 2.3), мы не обнаружим эффекта поляризации, так как единичное направление – ось третьего порядка – не является полярным,

а любая из полярных осей второго порядка не является *единичным* направлением.

Попробуем сжать кристалл кварца вдоль одной из осей второго порядка:

$$32 \cap \infty/mmm = 2.$$

В этом случае из всех полярных направлений кристалла, расположенных в плоскости, перпендикулярной оси третьего порядка, выделяется одно. Теперь оно оказывается *единичным* и *полярным*; следовательно, вдоль него и располагается вектор пьезоэлектрической поляризации.

Таким образом, для получения пьезоэлектрического эффекта при действии одноосного сжатия кварцевую пластину следует вырезать так, чтобы ее рабочие грани были перпендикулярны по отношению к одной из осей второго порядка (например, пластина X-среза, см. рис. 2.3).

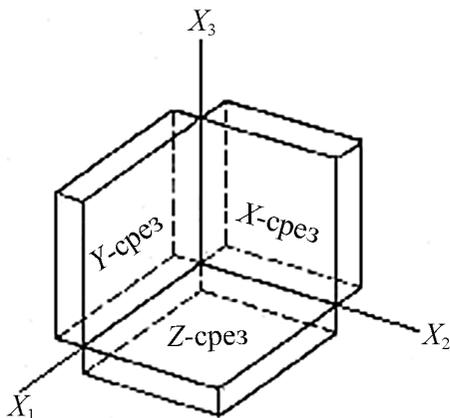


Рис. 2.3. Пластины X-, Y- и Z-срезов

б) В качестве датчиков гидростатического давления, симметрия которого характеризуется группой  $\infty\infty t$  (симметрия сферы), согласно принципу Кюри, могут использоваться только те кристаллы, которые обладают *единичным* и одновременно *полярным* направлением в отсутствие воздействия. Поэтому для датчиков гидростатического давления кристаллы кварца не пригодны.

2.2. Для исследования физических свойств кристаллов сегнетовой соли при температуре выше  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$  (класс симметрии 222) были изготовлены пластины  $X$ -,  $Y$ -,  $Z$ - (см. рис. 2.3) и  $L$ -срезов (рис. 2.4). Будут ли эти пластины поляризоваться при действии одноосного сжатия, приложенного перпендикулярно по отношению к их рабочим граням?

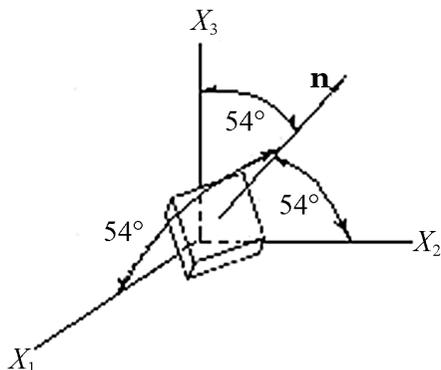


Рис. 2.4. Пластина  $L$ -среза

*Решение.* Кристаллы сегнетовой соли при температуре выше  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$  принадлежат к классу 222, для которого все направления, лежащие в координатных плоскостях, не являются полярными.

Сжатие пластин  $X$ -,  $Y$ - и  $Z$ -срезов (см. рис. 2.3) перпендикулярно по отношению к их рабочим граням означает, что механическое напряжение с симметрией  $\infty/mmm$  поочередно действует вдоль кристаллографических направлений  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$ . Применив принцип Кюри, получим, что при действии одноосного механического напряжения вдоль указанных направлений симметрия кристалла не понижается.

Следовательно, в соответствии с принципом Неймана, такие пластины не могут поляризоваться при действии одноосного сжимающего напряжения, приложенного перпендикулярно по отношению к их рабочим граням.

При действии сжимающего напряжения на пластину  $L$ -среза, одинаково наклоненную к осям симметрии второго порядка, симметрия кристалла понижается до класса 1; у кристалла появляется выделенное полярное направление, совпадающее с направлением действия напряжения, вдоль которого может располагаться вектор пьезоэлектрической поляризации.

Такая пластина может поляризоваться при сжатии, действующем перпендикулярно по отношению к ее рабочим граням, что и подтверждается экспериментально.

**2.3.** К кубическому кристаллу с симметрией  $m\bar{3}m$  приложили одноосное напряжение растяжения. Какой симметрией будет обладать кристалл, если напряжение прикладывается вдоль направлений: а)  $[001]$ ; б)  $[111]$ ; в)  $[110]$ ; г)  $[hk0]$ ?

*Решение.* а) По условию задачи растягивающее усилие, симметрия которого  $\infty/mmm$ , приложили к кристаллу с симметрией  $m\bar{3}m$  вдоль направления  $[001]$ , совпадающего с осью четвертого порядка. В рассматриваемом случае взаимодействуют поле одноосного напряжения с симметрией  $\infty/mmm$  и кристалл с симметрией  $m\bar{3}m$ .

Применяя принцип суперпозиции симметрии, получим, что группа симметрии результирующего явления (в рассматриваемом случае симметрия кристалла в поле одноосного механического напряжения) должна содержать ось четвертого порядка, четыре плоскости, проходящие через нее, и одну перпендикулярную по отношению к ней плоскость, центр инверсии и четыре оси второго порядка. Симметрия кристалла в поле изменяется, становится тетрагональной –  $4/mmm$  (рис. 2.5).

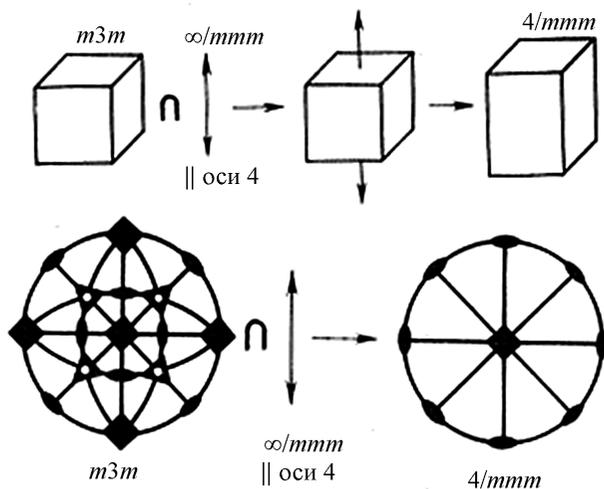


Рис. 2.5. Изменение симметрии кристалла класса  $m\bar{3}m$  при действии одноосного напряжения вдоль направления  $[001]$

б) Растяжение вдоль направления  $[111]$ , совпадающего с осью третьего порядка, приводит к тому, что кристалл сохраняет ось третьего порядка, вдоль которой производится растяжение, три плоскости симметрии, центр инверсии и три оси второго порядка.

Иначе говоря, при таком способе приложения напряжения получаем тригональный кристалл с симметрией ромбоэдра –  $\bar{3}m$  (рис. 2.6).

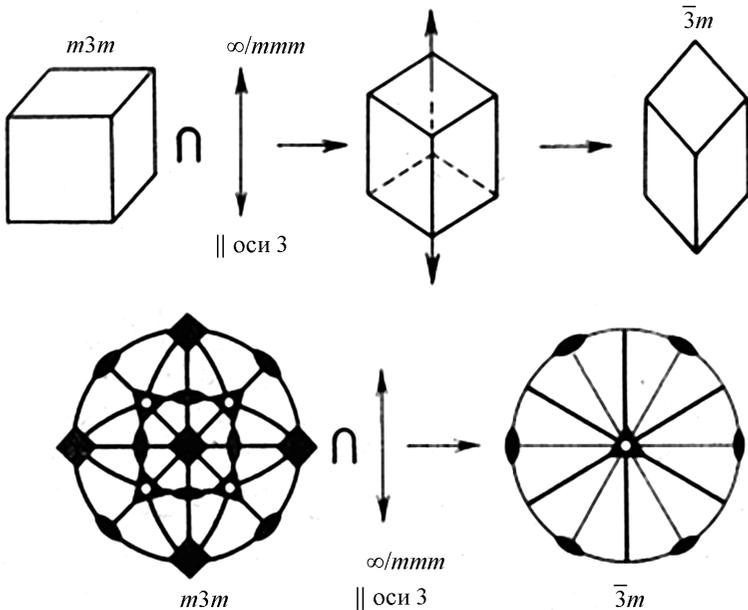


Рис. 2.6. Изменение симметрии кристалла класса  $m\bar{3}m$  при действии одноосного напряжения вдоль направления  $[111]$

в) При растяжении кубического кристалла с симметрией  $m\bar{3}m$  вдоль одной из осей второго порядка у кристалла остается только совокупность элементов симметрии  $mmm$ , характерная для ромбических кристаллов (рис. 2.7).

г) Наконец, прикладывая растягивающее усилие по направлению  $[hk0]$ , т.е. произвольным образом в одной из плоскостей симметрии, например по направлению  $AB$ , получаем, что в этом случае кристалл будет обладать симметрией  $2/m$ ; при таком наложении напряжений кристалл становится моноклинным (рис. 2.8).

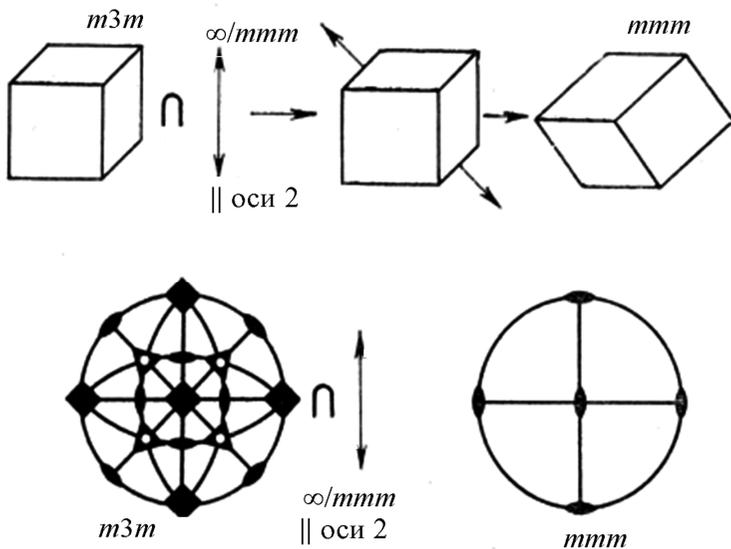


Рис. 2.7. Изменение симметрии кристалла класса  $m\bar{3}m$  при действии одноосного напряжения вдоль направления  $[110]$

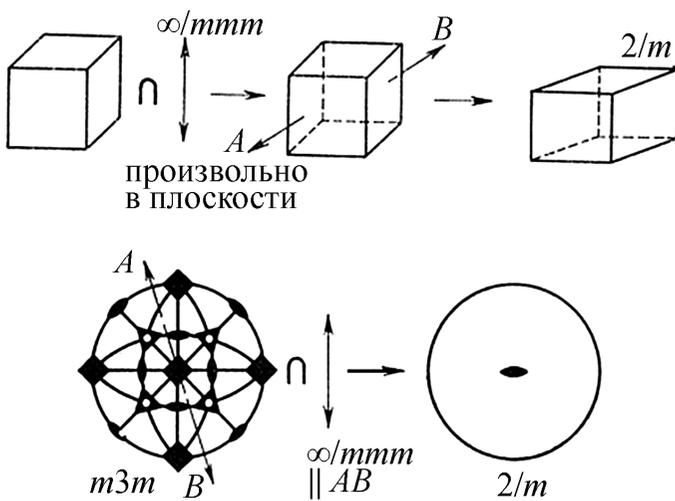


Рис. 2.8. Изменение симметрии кристалла класса  $m\bar{3}m$  при действии одноосного напряжения вдоль направления  $[hk0]$

**2.4.** Из сфалерита (класс  $\bar{4}3m$ ) изготовлена пластинка  $Z$ -среза (см. рис. 2.3). Будет ли такая пластинка поляризоваться при действии: а) напряжения одноосного сжатия, приложенного к ее рабочим граням; б) напряжения чистого сдвига, действующего в плоскости рабочих граней и характеризующегося группой симметрии  $mmm$ ?

*Решение.* а) Сжатие сфалеритовой пластинки  $Z$ -среза означает, что одноосное механическое напряжение, характеризующееся группой симметрии  $\infty/mmm$ , действует на кристалл с симметрией  $\bar{4}3m$  в направлении  $[001]$ . Это приводит к понижению симметрии кристалла до класса  $\bar{4}2m$ . Поскольку в этом случае не появляются выделенные полярные направления, то не может возникнуть и пьезоэлектрическая поляризация.

б) Действие напряжения чистого сдвига, характеризующегося группой симметрии  $mmm$ , понижает симметрию кристалла до класса 2, в котором ось второго порядка является особенным полярным направлением. В этом случае сфалеритовая пластинка  $Z$ -среза может обнаруживать пьезоэлектрический эффект, что и наблюдается экспериментально.

**2.5.** Монокристаллический образец каменной соли в виде куба помещают в однородное постоянное электрическое поле таким образом, что направление вектора напряженности поля  $E$  поочередно совпадает со следующими кристаллографическими направлениями: а)  $[001]$ ; б)  $[111]$ ; в)  $[110]$ ; г)  $[hk0]$ .

Как изменится оптическая индикатриса кристалла в каждом из перечисленных случаев?

*Решение.* а) Согласно принципу Неймана, оптическая индикатриса кубических кристаллов имеет форму сферы; ее симметрия  $\infty\infty m$ , и двойного лучепреломления в таком кристалле нет (см. разд. 9). Симметрия электрического поля  $\infty m$ . Если направление вектора напряженности электрического поля совпадает с кристаллографическим направлением  $[001]$ , т.е. поле прикладывается в направлении оси четвертого порядка, то, согласно принципу суперпозиции симметрии (принципу Кюри), симметрия кубического кристалла  $m\bar{3}m$  понижается до тетрагональной  $4mm$  (рис. 2.9).

Оптическая индикатриса из сферы превращается в эллипсоид вращения.

б) Если поле направлено вдоль  $[111]$ , т.е. в направлении оси симметрии третьего порядка, симметрия кристалла понижается до тригональной,  $3m$  (рис. 2.10).

При наложении электрического поля на кристалл в этом случае оптическая индикатриса кристалла деформируется, также превращаясь из сферы в эллипсоид вращения. В кристалле возникает двойное лучепреломление, кристалл становится оптически одноосным (см. разд. 9).

в) При наложении электрического поля вдоль направления  $[110]$ , т.е. вдоль оси симметрии второго порядка, симметрия кристалла понижается до ромбической,  $mm$  (рис. 2.11).

г) Если же поле накладывается вдоль направлений типа  $[hk0]$ , т.е. по произвольному направлению, но лежащему в плоскости симметрии, то кристалл становится моноклинным с симметрией  $m$  (рис. 2.12).

В последних двух случаях оптическая индикатриса кристалла превращается в трехосный эллипсоид, т.е. кристалл становится оптически двуосным (см. разд. 9).

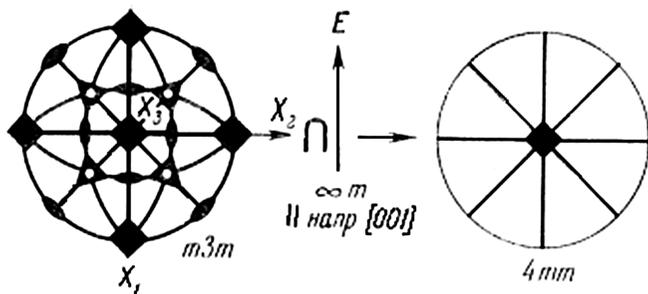


Рис. 2.9. Изменение симметрии кристалла класса  $m3m$  при наложении электрического поля вдоль направления  $[001]$

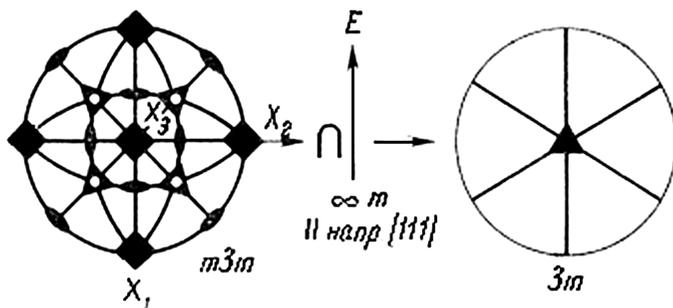


Рис. 2.10. Изменение симметрии кристалла класса  $m3m$  при наложении электрического поля вдоль направления  $[111]$

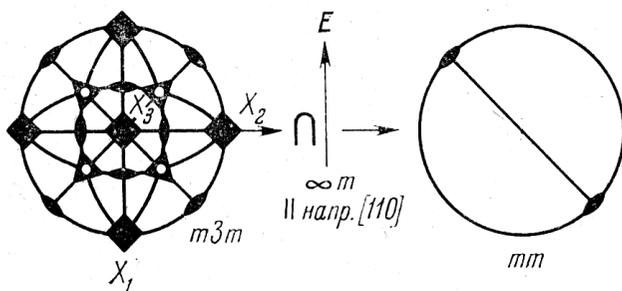


Рис. 2.11. Изменение симметрии кристалла класса  $m\bar{3}m$  при наложении электрического поля вдоль направления  $[110]$

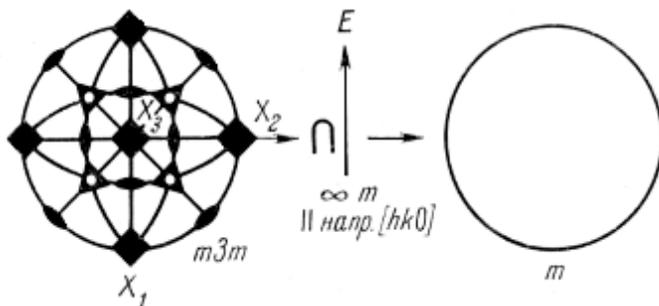


Рис. 2.12. Изменение симметрии кристалла класса  $m\bar{3}m$  при наложении электрического поля вдоль направления  $[hk0]$

## Задачи и упражнения

**2.6.** Как принято определять симметрию физических свойств кристаллов, описываемых тензорами различных рангов?

**2.7.** Как связаны между собой группа симметрии тензорного физического свойства кристалла и его точечная группа симметрии?

**2.8.** Какой из основных постулатов кристаллофизики позволяет определить симметрию кристалла, помещенного в поле с известной симметрией?

**2.9.** Физический принцип создания управляемых монокристаллических элементов в современной технике состоит в том, что при действии управляющих полей изменяются его рабочие характеристики. Какие из физических полей: а) одноосное давление, б) гидростатиче-