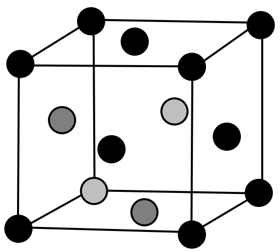
固体電子工学

第5回　結晶構造と対称性

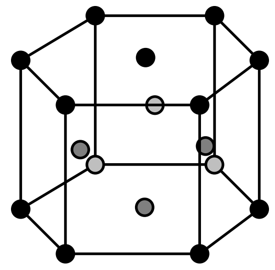
名古屋大学工学部電気電子・情報工学科
中里　和郎、新津　葵一

主な結晶構造

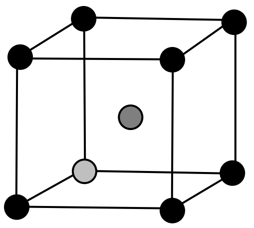
面心立方格子
(fcc : face centered cubic)



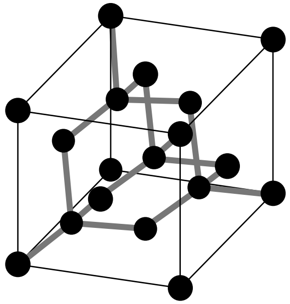
六方最密構造
（hcp : hexagonal closed-packed)



体心立方格子
(bcc : body centered cubic)

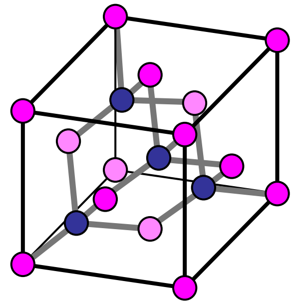


ダイヤモンド構造



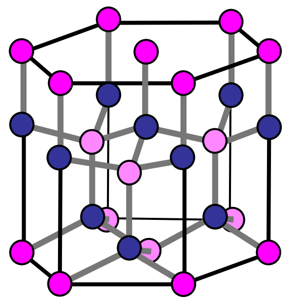
主な結晶構造（イオン結合）

ZnS 構造
閉亜鉛鉱型



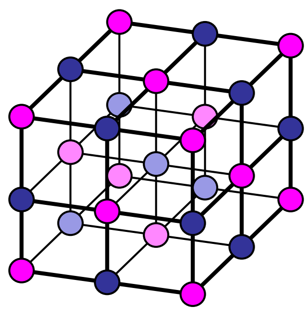
ダイヤモンド構造で
陽イオンと陰イオンが
交互に配置

ZnO 構造
ウルツ鉱型



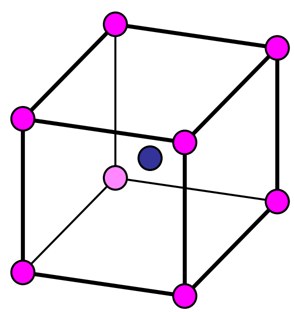
六方最密構造で
構成ブロックが
陽イオンと陰イオン

NaCl 構造
塩化ナトリウム型



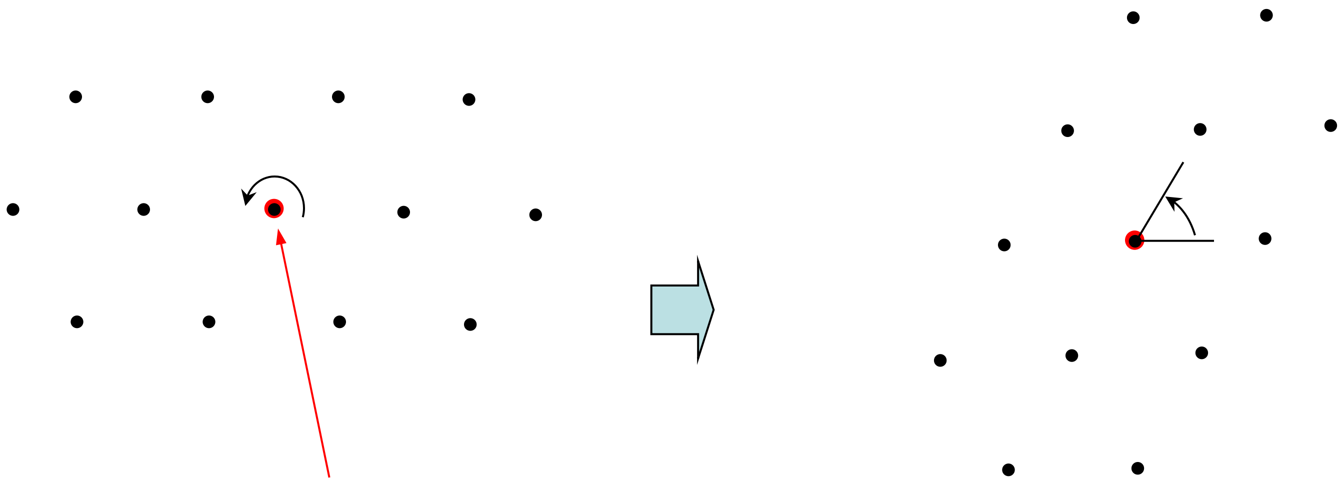
面心立方格子で
構成ブロックが
陽イオンと陰イオン

CsCl 構造
塩化セシウム型



体心立方格子で
陽イオンと陰イオンが
交互に配置

結晶構造と対称性



ここを垂直に通る軸で
回転してみる

60°の回転で元の結晶と
重なる

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。

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

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

並進操作

回転・反転・鏡映操作

点対称性

（原点が不変）

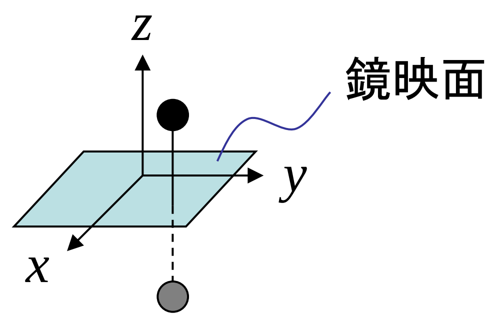
$$\vec{u} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

u, v, w：整数

点対称性

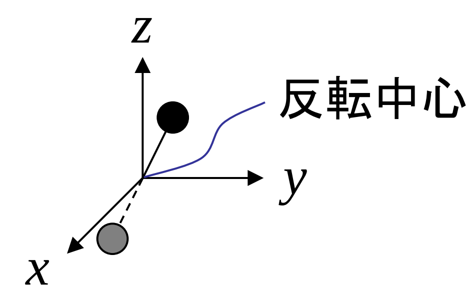
鏡映　*m*

z 面での鏡映　$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$



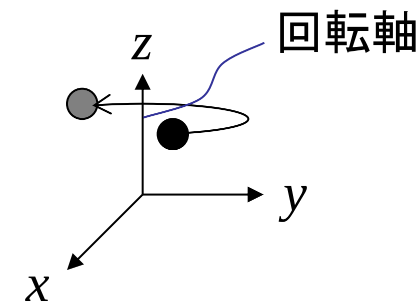
反転　$\bar{1}$

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



回転　*n*

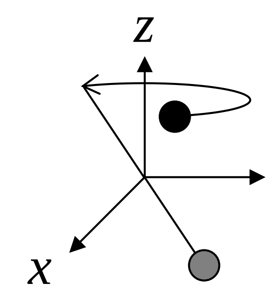
z 軸での回転　$A = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$



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

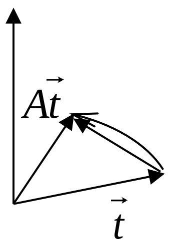
回反　$\bar{n}$

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



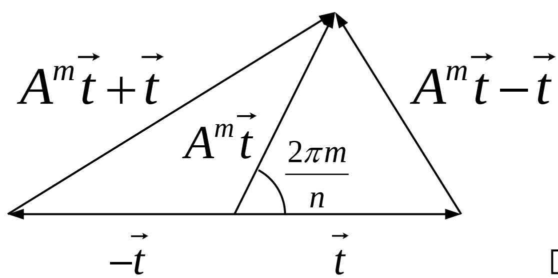
回転操作 *A*

ある格子点ベクトルを $\vec{t}$

回転操作後の点 $A\vec{t}$ も格子点

$A\vec{t}-\vec{t}$ 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。



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

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

⇨

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

が *m* = 1, …, *n* のすべてで成り立たなければならない

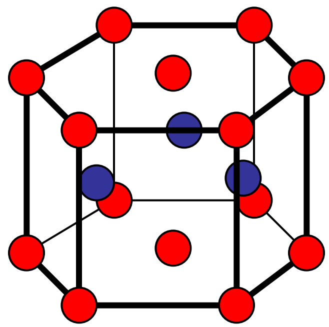
n = 2, 3, 4, 6 の時にこの条件は満たされる

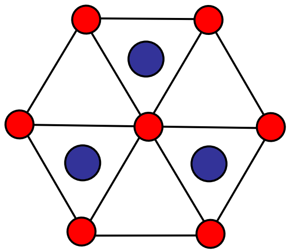
n = 5 の時には *m* = 2, 3 がこの条件を満たさない

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



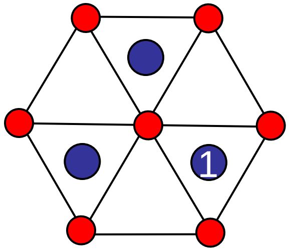


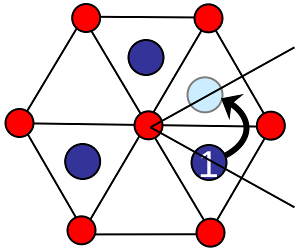
上から見た図

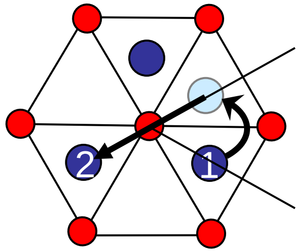
この対称性は？

$\bar{6}$

60°=360°/6 回転　　反転







結晶の対称操作

鏡映・反転・回転・回反を最大3つの軸に対し行う

必ずしも直交する必要は無い

結晶の対称性に対する国際記法

① $n_1\ n_2\ n_3$

3番目の軸

2番目の軸

主軸に対する回転の次数
（最も対称性の高い軸）

例）４２２　主軸：４回軸
２番目の軸：２回軸
３番目の軸：２回軸

② 軸に垂直な鏡映面がある場合には $\frac{n}{m}$ と記す

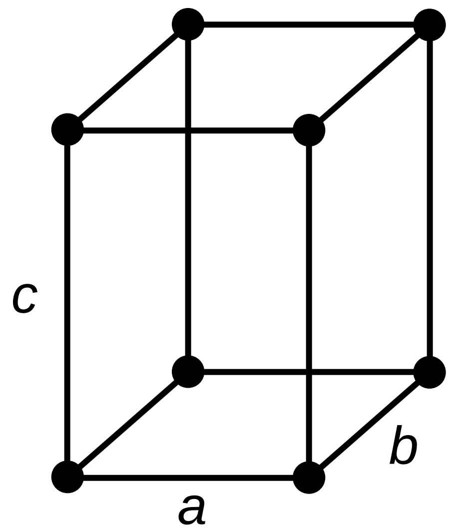
例）$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$

③ $\frac{1}{m}=\bar{2}$ を m と記す

例）$\bar{4}\,3\,m$

例

正方晶

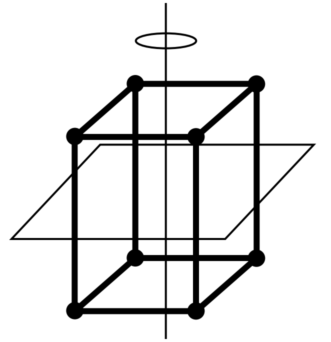


$a = b \neq c$

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

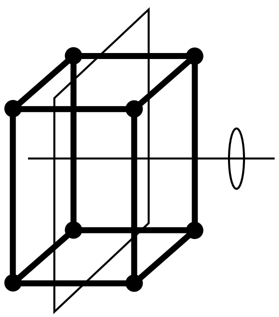
対称性

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



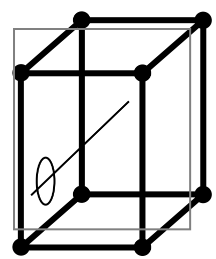
主軸の周りに4回軸
主軸に垂直な鏡映面

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



2番目の軸の周りに2回軸
2番目の軸に垂直な鏡映面

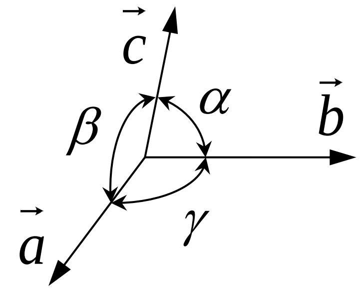
$$\frac{2}{m}$$



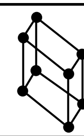
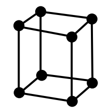
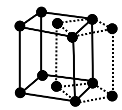
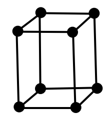
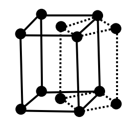
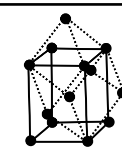
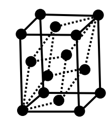
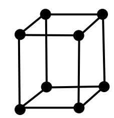
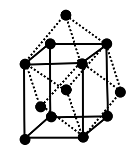
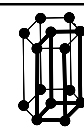
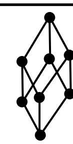
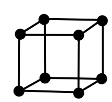
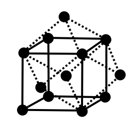
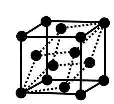
3番目の軸の周りに2回軸
3番目の軸に垂直な鏡映面

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

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≠b≠c ≠a* α, β, γ≠90°					$\bar{1}$
単斜 monoclinic	*a≠b ≠c ≠a* α＝γ＝90°, β≠90°					$\frac{2}{m}$
斜方（直方） orthorhombic	*a≠b ≠c ≠a* α＝β＝γ＝90°					$\frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$
正方 tetragonal	*a＝b≠c* α＝β＝γ＝90°					$\frac{4}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$
六方 hexagonal	*a＝b≠c* α＝β＝90°, γ＝120°					$\frac{6}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$
菱面体（三方） rhombohedral	*a＝b ＝c* α＝β＝γ≠90°					$\bar{3}\ \frac{2}{m}$
立方（等軸） cubic	*a＝b＝c* α＝β＝γ＝90°					$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$

*それぞれの結晶系で最も対称性の高いもの

３２点群 (point group)
結晶の回転対称性

群

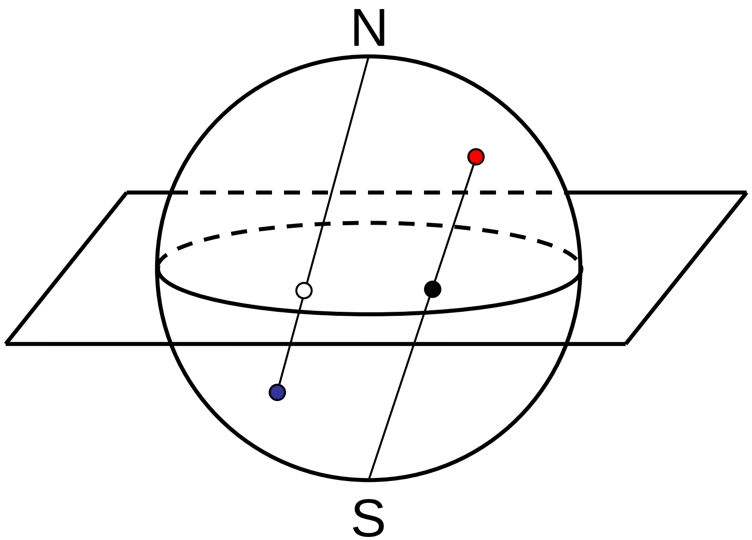
集合であって
(1) 集合の要素 a, b に対し、積 $a \cdot b$ が集合に属する
(2) 結合則が成り立つ $(a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c)$
(3) 単位元が存在する $a \cdot e = e \cdot a = a$
(4) 逆元が一意に定まる $a^{-1} \cdot a = a \cdot a^{-1} = e$

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）

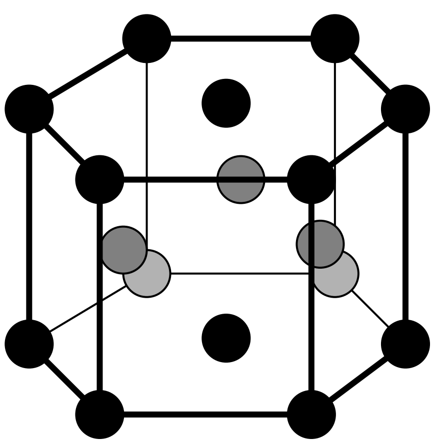


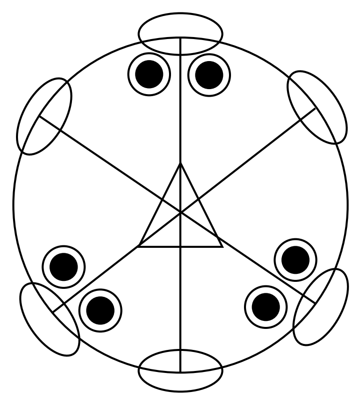
北半球の点：南極(S)と平面との交点　●
南半球の点：北極(N)と平面との交点　○

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)





$\bar{6}m2$

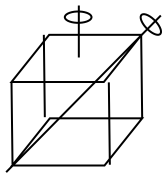
シェンフリース(Schoenflies)の記法

C_j　(j = 2, 3, 4, 6)　j 次の回転軸　Cyclic

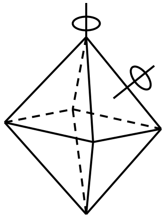
S_j　j 次の回転軸＋回転軸に垂直な鏡映　Spiegel (mirror)

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

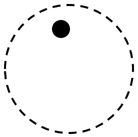
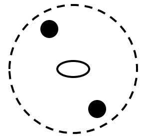
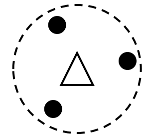
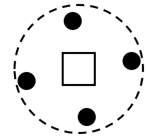
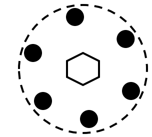
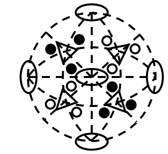
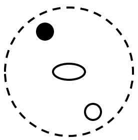
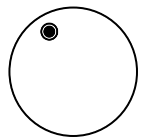
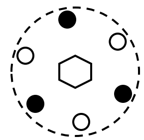
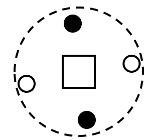
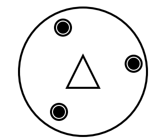
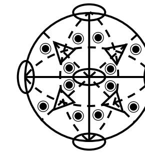
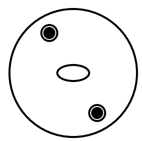
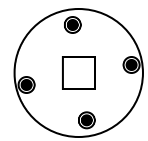
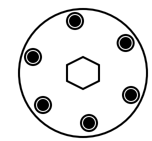
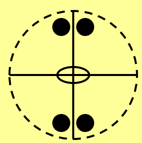
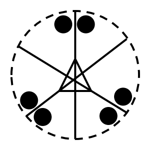
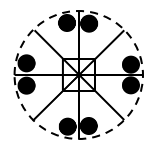
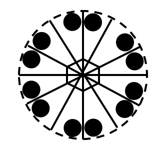
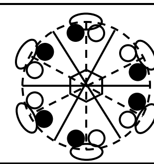
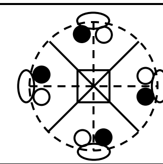
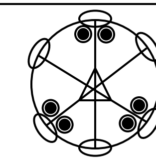
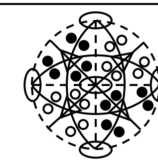
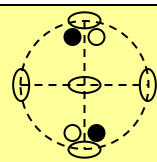
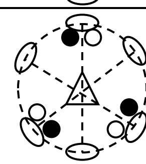
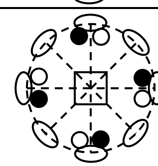
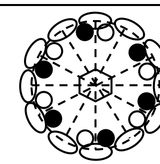
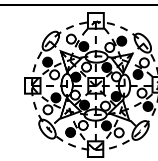
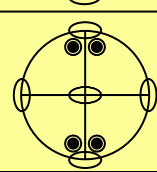
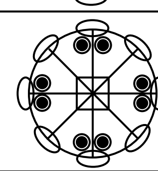
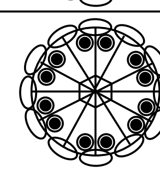
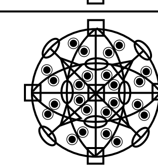
<u>鏡映面に対する付加的な記号</u>

h　水平　主回転軸に垂直

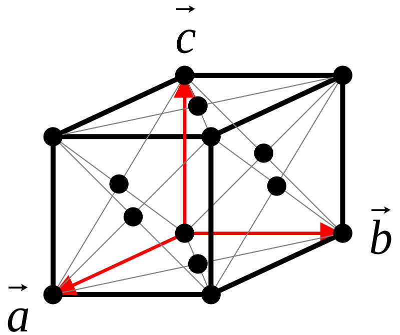
v　垂直　主回転軸に平行

d　対角的　２回軸の２等分面内、主回転軸に平行

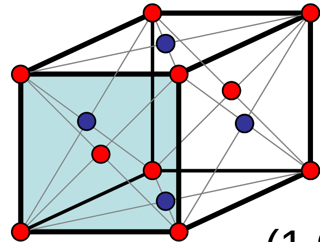
7基底系と32点群

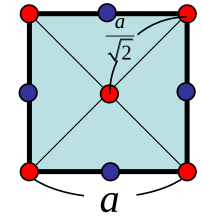
	三斜 $a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	単斜 $a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta\neq 90^\circ$ 斜方 $a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	菱面体 $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	正方 $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	六方 $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ\quad\gamma=120^\circ$	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} 	$\overline{23}=\frac{2}{m}\bar{3}$ $(m3)$ 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 $\bar{n}m$			$\bar{3}\frac{2}{m}$ $(\bar{3}m)$ 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} 		$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ $\left(\frac{4}{mmm}\right)$ D_{4h} 	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ $\left(\frac{6}{mmm}\right)$ D_{6h} 	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ $(m3m)$ O_h 

面心立方晶 (fcc)



(1 0 0)

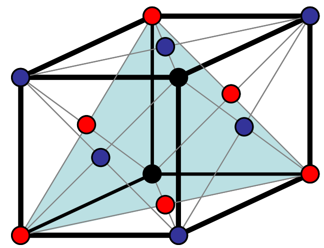


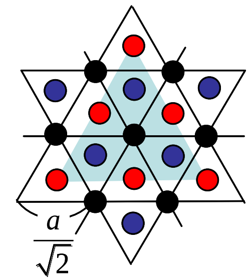


$\frac{4}{m}$

{1 0 0} = (1 0 0)
(0 1 0)
(0 0 1)

(1 1 1)

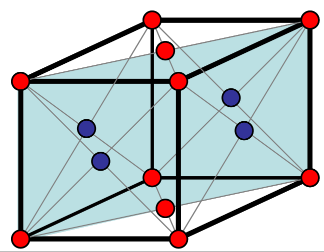


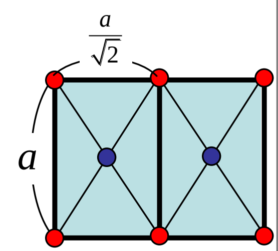


$\bar{3}$

{1 1 1} = $(1\,1\,1)\ (\bar{1}\,1\,1)$
$(1\,\bar{1}\,1)\ (1\,1\,\bar{1})$

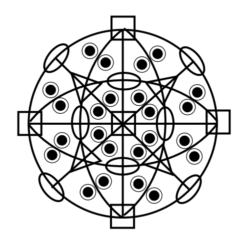
(1 1 0)





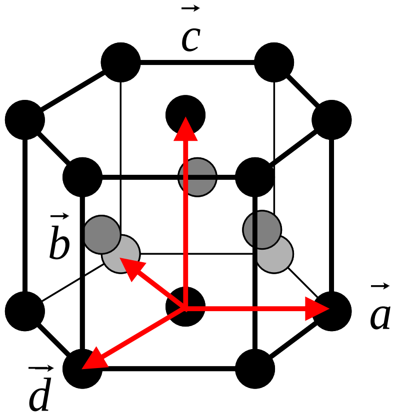
$\frac{2}{m}$

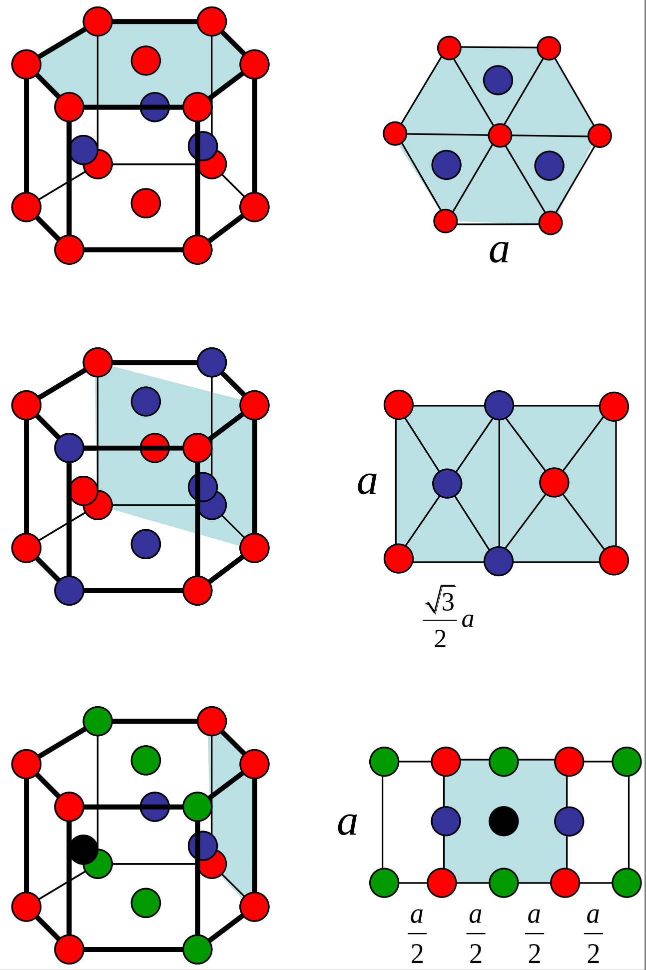
$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$



O_h

六方最密晶 (hcp)



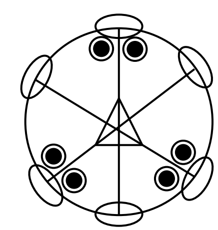


(0 0 0 1) $\bar{6}$

(1 1 $\bar{2}$ 0) m

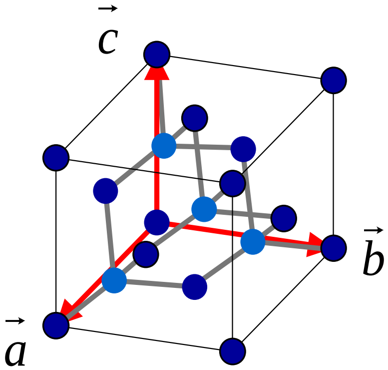
(1 0 $\bar{1}$ 0) 2

$\bar{6}m2$

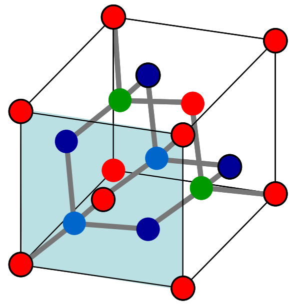


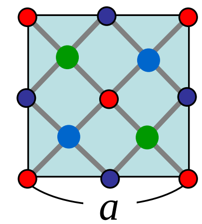
D_{3h}

ダイヤモンド構造



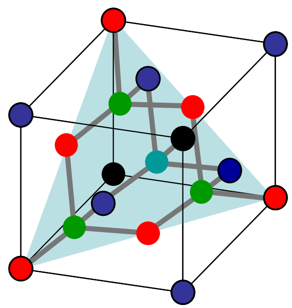
(1 0 0)

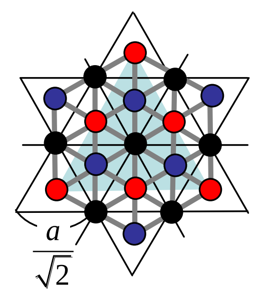




$\bar{4}$

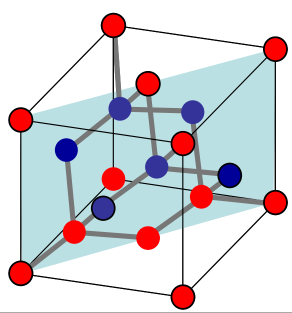
(1 1 1)

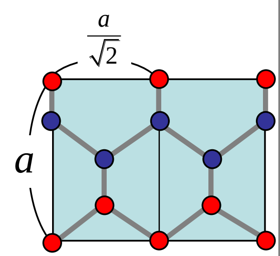




3

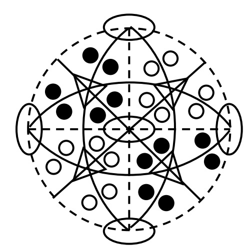
(1 1 0)





m

$\bar{4}3m$



T_d