

「表面物理」「表面物理特論」

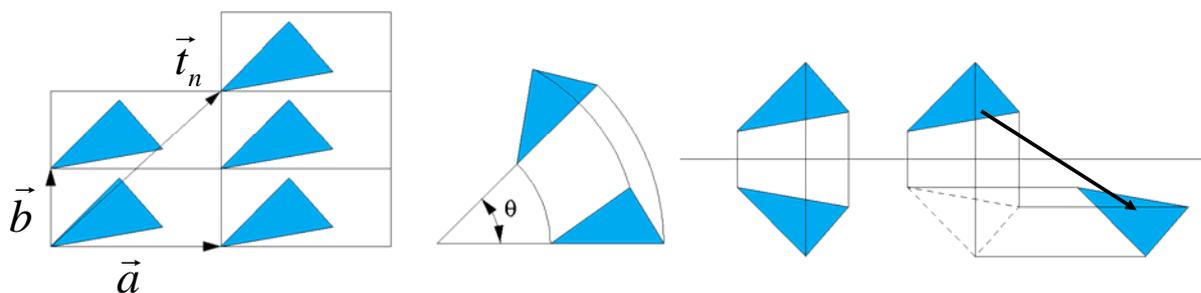
二次元空間群

結晶表面の原子配列

- ・緩和, ランプリング, 再構成
 - 再構成の表記法
- ・電子線回折
 - ・電子の散乱, ラウエ関数, 構造因子
原子散乱因子
 - ・表面の逆格子: エワルトの作図
 - ・LEEDとRHEED

2次元における対称操作

- | | |
|----------------------------|------------------------------|
| 1. 恒等操作 (identity) | E |
| 2. 並進操作 (translation) | t |
| 3. 回転操作 (rotation) | C_n $\theta=2\pi/n$ n回回転対称 |
| 4. 鏡映操作 (reflection) | σ 表面に垂直な鏡映面 |
| 5. 映進操作 (glide reflection) | |

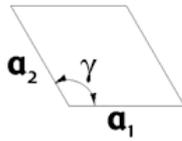


$$\vec{t}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} \quad \vec{a}, \vec{b}: \text{基本格子ベクトル}$$

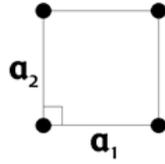
単位胞とブラベー格子

単位胞:

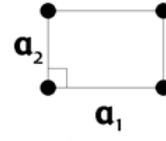
平面を満たすことのできる図形



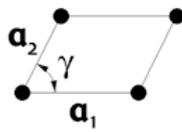
六方格子
hexagonal



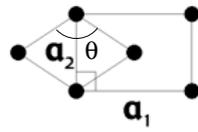
立方格子
square



長方格子
rectangular



斜方格子
oblique



面心長方格子
centered rectangular

・ 二次元の単位胞は

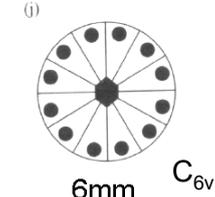
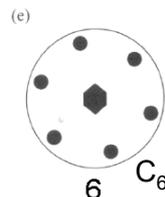
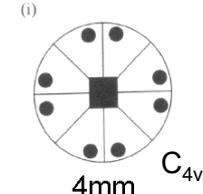
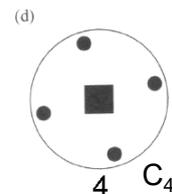
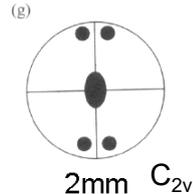
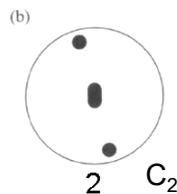
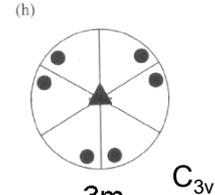
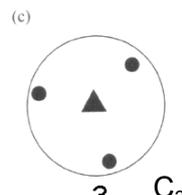
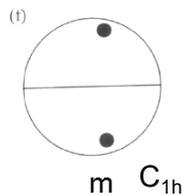
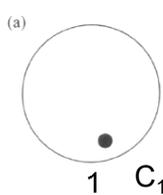
(三次元では14種)

・ ブラベー格子
単位胞を並べて
できる格子

ナノテクノロジーのための表面電子回折法(日本表面科学会編, 丸善, 2003)

点群 (point group)

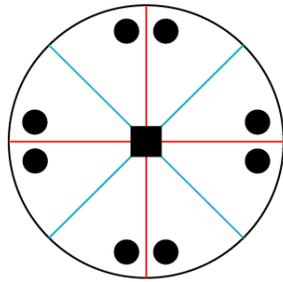
二次元格子における,
(3次元では32)



5回もしくは7回以上の回転対称性
を持つ構造で二次元空間を満たす
ことはできない。

ナノテクノロジーのための表面電子回折法(日本表面科学会編, 丸善, 2003)

点群記号の説明



- ▲ ■ ◆ : 回転対称性
- : 鏡映面
- : 対称な点

表記法

・国際(Hermann-Mauguin)記号



・Schönflies記号 C_{4v}

- C_n : n 回の回転対称性を持つ
- v : 回転軸を含む鏡映面を持つ
- H : 回転軸を含まない鏡映面を持つ

二次元空間群 (2D space group)

- ・結晶を不変に保つ対称操作 ()の作る群
- ・5通りのブラベ格子と10通りの点群の組み合わせ:

格子型 点群 国際記号	example	symmetry	の二次元空間群 (三次元では230)		
No.1 oblique 1 p1			No.7 rectangular 2 p2mg		No.13 hexagonal 3 p3
No.2 oblique 2 p2			No.8 centered rectangular 2 p2gg		No.14 hexagonal 3m p3m1
No.3 rectangular m pm			No.9 centered rectangular 2mm c2mm		No.15 hexagonal 3m p31m
No.4 rectangular 1 pg			No.10 square 4 p4		No.16 hexagonal 6 p6
No.5 rectangular m cm			No.11 square 4mm p4mm		No.17 hexagonal 6mm p6mm
No.6 rectangular 2mm p2mm			No.12 square 4 p4gm		

代表的な二次元空間群

No.3 rectangular
 点群 — m
 国際記号 — pm

No.4 rectangular
 1
 pg

No.6 rectangular
 2mm
 p2mm

No.14 hexagonal
 3m
 p3m1

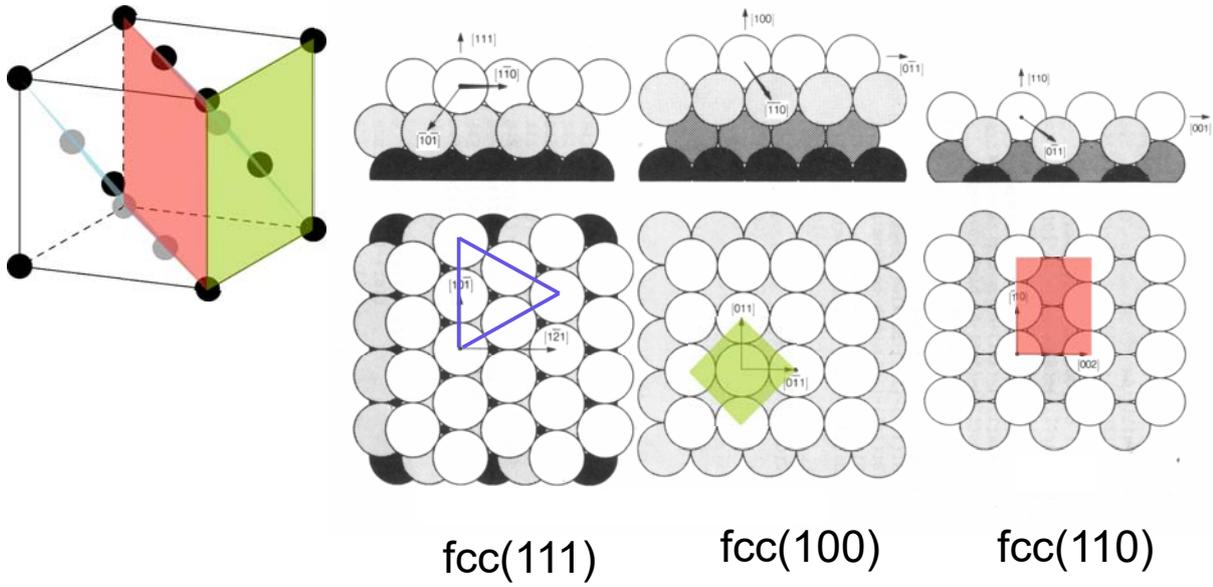
No.15 hexagonal
 3m
 p31m

● 2回回転対称軸
 ▲ 3回回転対称軸
 fcc,bcc(111)面など

空間群の決定

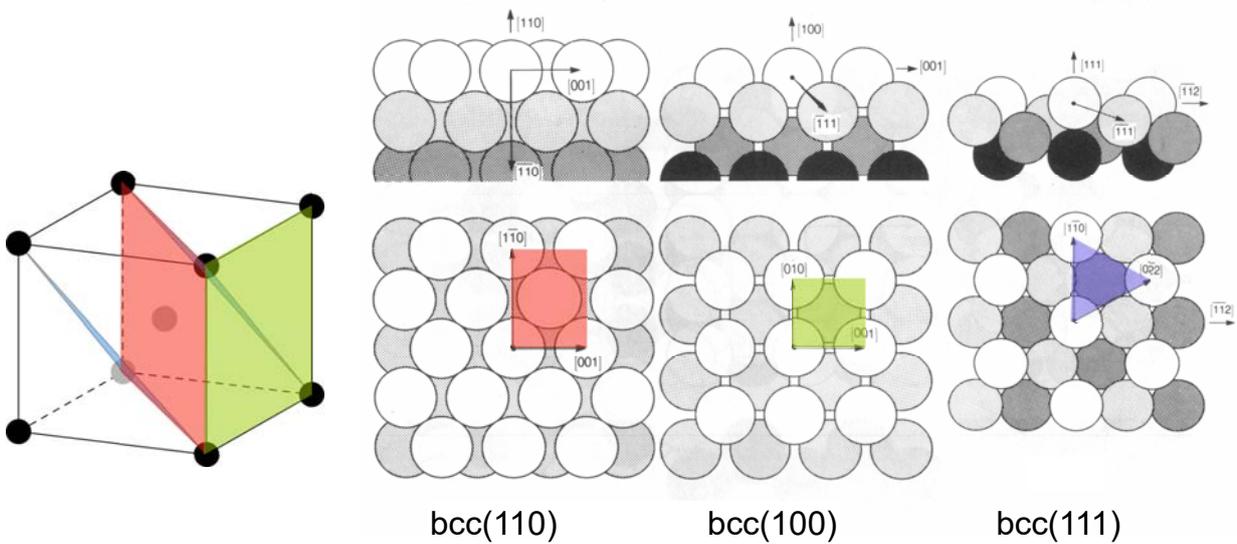
1. 最高 回転対称性	2. 鏡映面の有無			
	Yes		No	
6-fold	p6mm		p6	
4-fold	45° 鏡映の有無			
	Yes: p4mm		No: p4gm	
3-fold	鏡映面外の回転中心の有無			
	Yes: p31m		No: p3m1	
2-fold	直交する鏡映の有無			
	Yes		No	
	鏡映面外の回転中心の有無		p2mg	映進の有無
Yes: c2mm	No: p2mm	Yes: p2gg		No: p2
none	鏡映面外の映進軸			
	Yes: cm		No: pm	
			Yes: pg	No: p1

面心立方(fcc)格子の理想表面



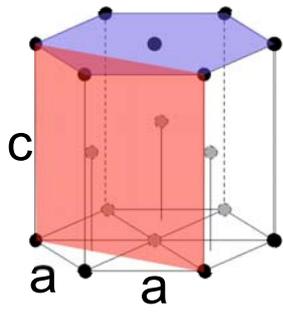
体心立方(bcc)格子の理想表面

bcc(body-centered-cubic) lattice

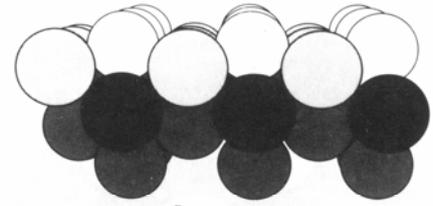
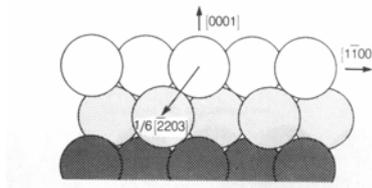
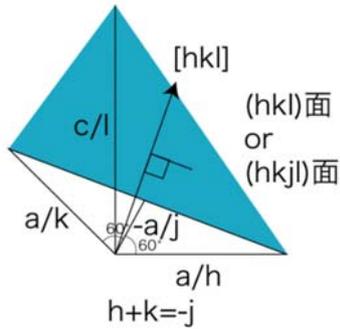


六方最密(hcp)格子の理想表面

hcp(hexagonal close-packed) lattice

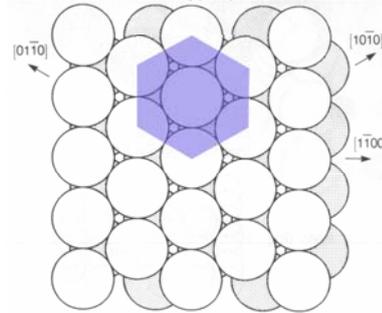


ミラー指数



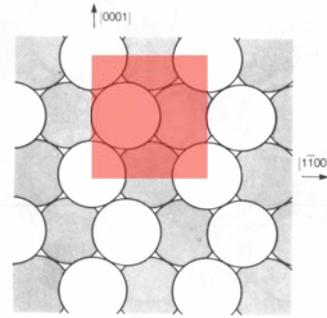
hcp $(10\bar{1}0)$ smooth termination

Figure S16



hcp (0001)

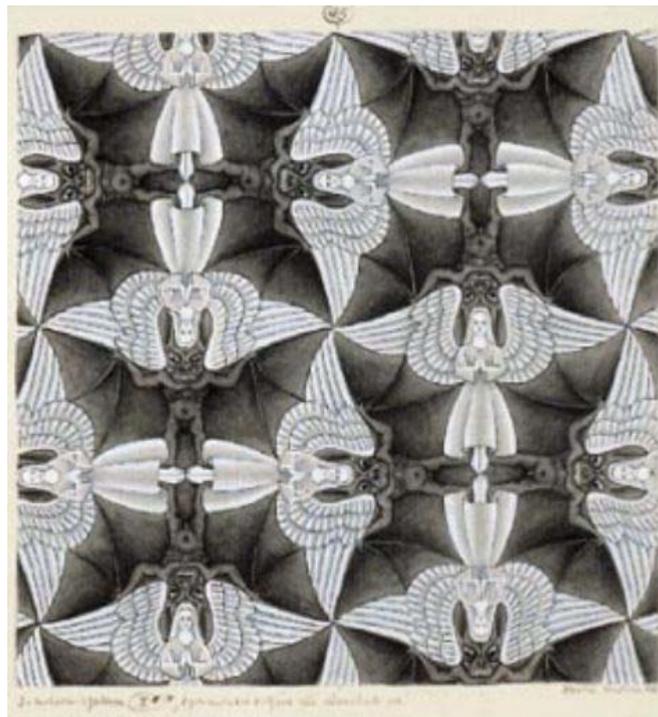
hcp (0001)



hcp $(11\bar{2}0)$

hcp $(11\bar{2}0)$

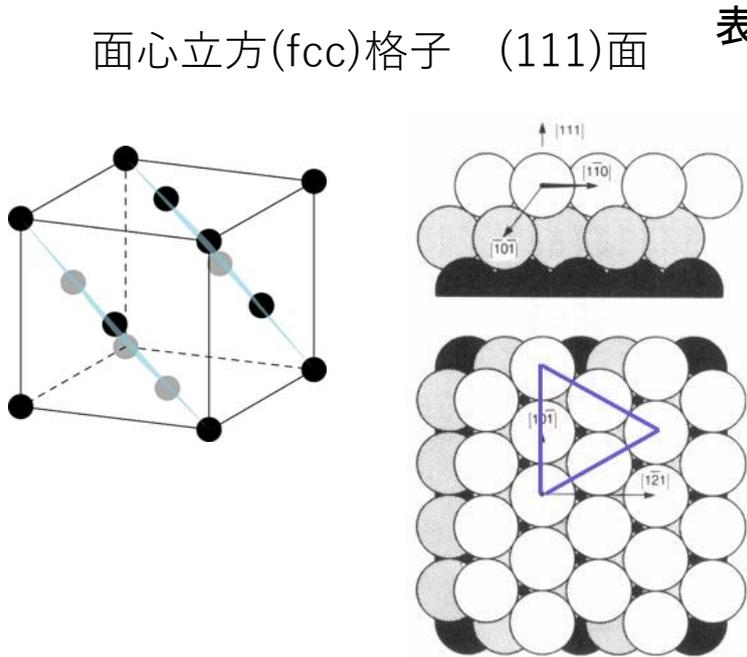
どの2次元空間群に属するか？



By M.C. Escher

結晶の表面構造

理想表面 バルクを切断した時に現われる表面



表面の構造はそのまま？

表面エネルギーを

下げようとする

表面平行方向の

・対称性を維持

(垂直方向に変位)

・対称性が変化

緩和(relaxation)

・2次元対称性は維持: 原子の垂直方向の変位

表面では

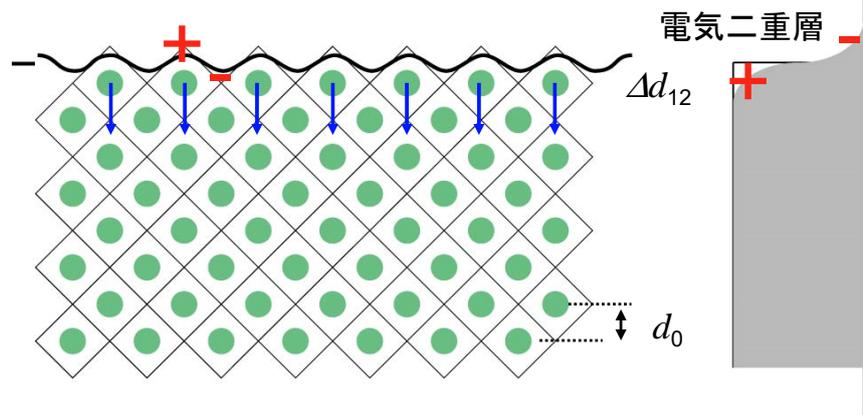
電子の分布が

→影響を受けて、原子が垂直方向に動く

配位数が

→下層との結合が強くなる

*電子密度の急な変化
→運動エネルギーの
増大

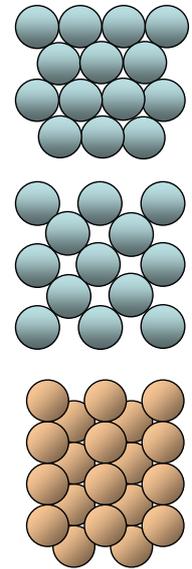


緩和の例

ほとんどの金属では緩和が起こる

- 延びるか縮むかは金属の種類と面指数に依存
- 表面の隙間が大きいほど大きく縮む傾向

結晶形と面指数	金属種	緩和率 (ϵ) ($\Delta d_{12}/d_0$)%	表面空隙率 ($1-A/S$)
fcc(111)	Al	2.1	0.093
	Pt	1.0	
	Ir	-0.45	
fcc(001)	Al	0	0.215
	Cu	-1.2, -2.4	
fcc(110)	Al	-8.5	0.445
	Ni	-5.0	
	Ir	-9.9	



A: 球の断面積の和、S: 表面積

イオン結晶表面: ランプリング

負イオンの緩和率: ϵ_-

電場

正イオンの緩和率: ϵ_+



表面緩和率:



ランプリング:



1. 表面では: 電場が存在 →

(緩和率)

2. 電場により: イオンが分極 → 分極による

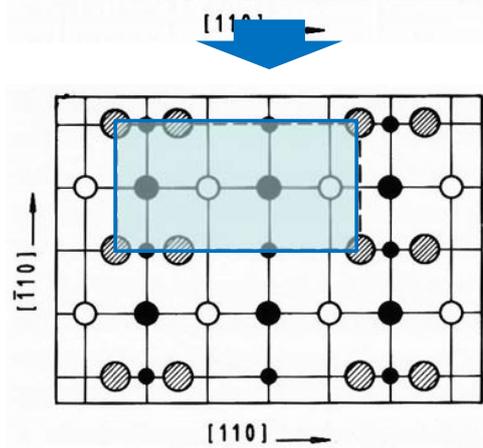
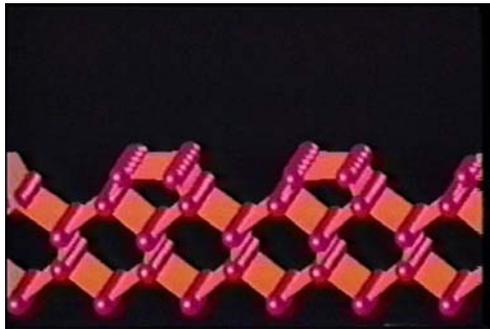
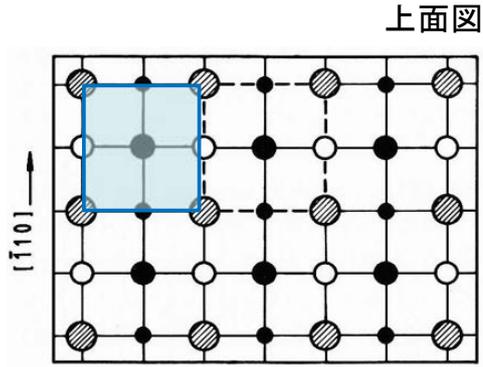
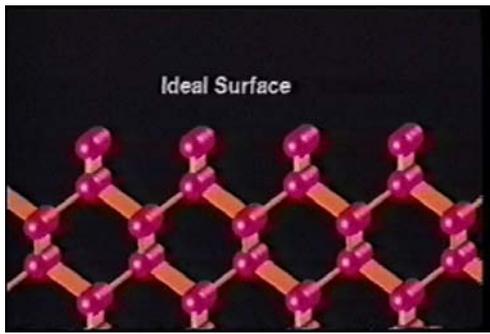
相互作用



	NaF	NaCl	NaBr	NaI
表面緩和率	-2.8	-3.0	-2.8	-2.1
ランプリング	0.69	5.2	5.7	7.0
	(%)			

*分極率: 負イオンの方が大きい

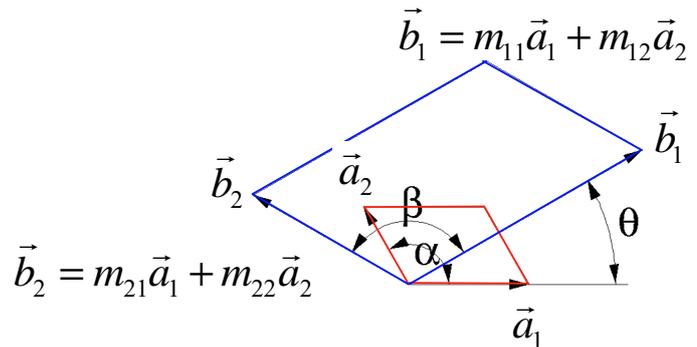
再構成(reconstruction)



(寺倉清之氏のご厚意による)

表面超構造の表記法

・行列表示



・Woodの表記法

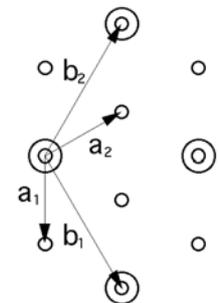
$\alpha = \beta$ の時は簡単に表せ

\vec{a}_1, \vec{a}_2 : 基板の基本格子ベクトル

\vec{b}_1, \vec{b}_2 : 超構造の基本格子ベクトル

$$A(hkl) - \frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} R\theta - B$$

$$A(hkl) - c \left(\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) - B$$



共有結合性結晶表面の再構成

切断された原子間結合（ダングリングボンド）

エネルギー的に不安定

再構成により安定化

多くの表面が再構成

Si(111)-7x7, 2x1

Si(001)-c(4x2), 2x1

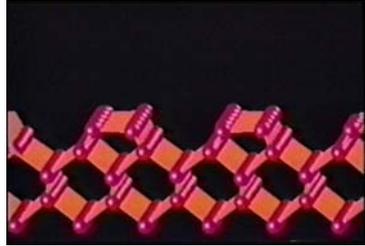
Si(111)-4x1, 8x2-In

Ge(111)-c(2x8)

Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 3x3-Pb

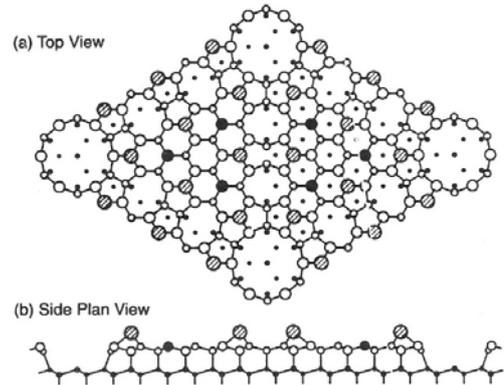
...

Si(001)2x1



Si(111)7x7 : DAS 構造

(Dimer Adatom Stacking-fault)



金属表面の再構成

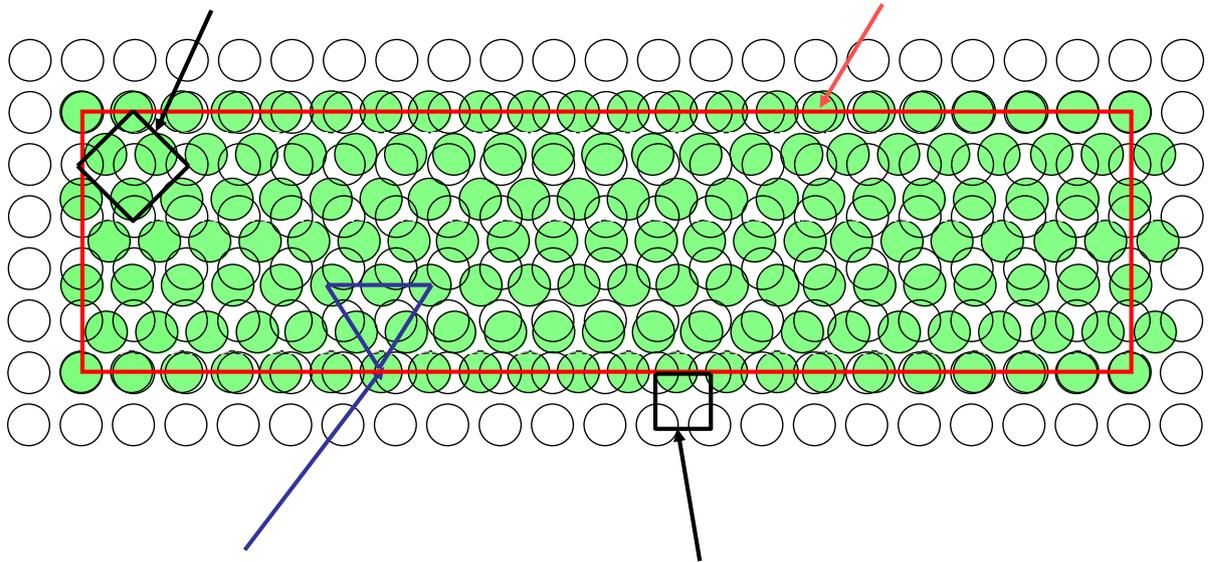
金属	(001)	(111)	(110)
モリブデン (Mo) タングステン (W)	$c(7\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ $c(2 \times 2)$		
パラジウム (Pd) イリジウム (Ir) プラチナ (Pt) 金 (Au)	5×1 5×20 $5 \times 20, c(26 \times 68)$	$\sqrt{3} \times 22$	2×1 2×1 2×1 2×1

面心立方格子（最密充填）：原子～球（結合の方向性　　）

体心立方格子（Mo, W）：結合の方向性

Pt(001)面の再構成

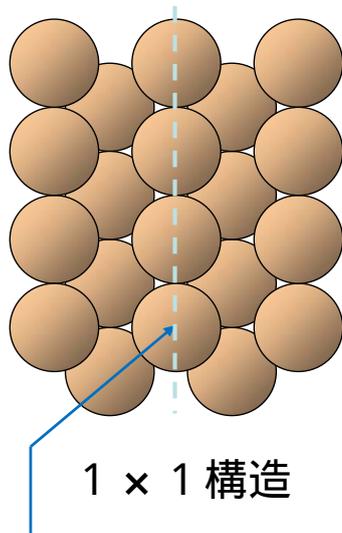
面心立方格子の(001)面



表面のすぐ下の層：
結晶内部と同じ原子配列

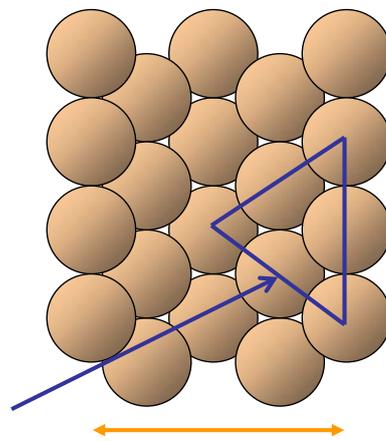
fcc金属：(110)表面の再構成

理想表面

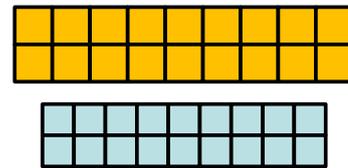


1 × 1 構造

実際の表面



吸着層の構造



表面の格子定数 \neq 吸着層の格子定数

吸着原子間相互作用 vs. 吸着原子-表面相互作用

$$V_{a-a}$$

$$V_{S-a}$$

$$V_{a-a} \ll V_{S-a}$$

分子性物質 \rightarrow

$$V_{a-a} \gg V_{S-a}$$

物理吸着層, 不活性表面上の層状物質

\rightarrow

$$V_{a-a} \sim V_{S-a}$$

格子整合とミスフィット転位

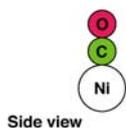
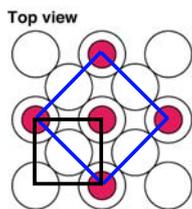
単純な分子の吸着層

吸着分子間: 反発相互作用

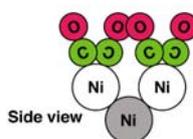
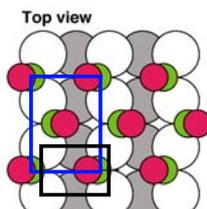
$$V_{a-a} < 0$$

種々の超周期構造

CO/Ni(100)



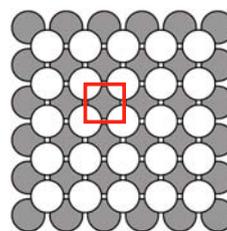
CO/Ni(110)



$p(2 \times 1)$

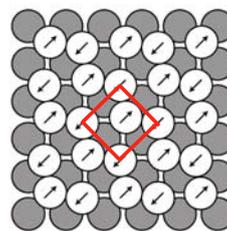
Clean W(100)

Ideal Surface



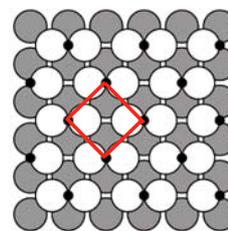
1×1

Reconstructed Surface

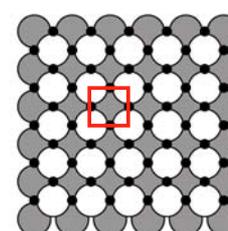


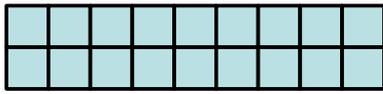
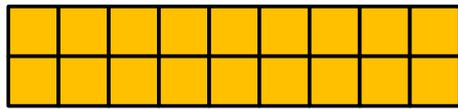
H/W(100)

$\theta = 0.5$

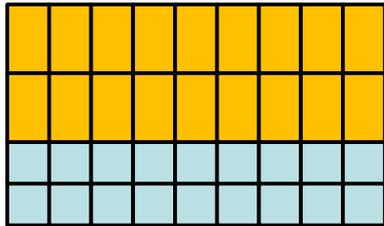


$\theta = 2$





格子整合



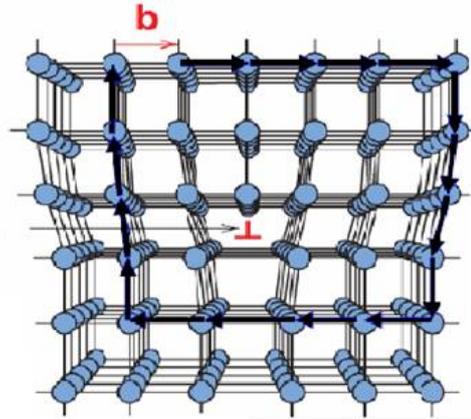
ポアソン比 $\nu = -\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}}$

膜厚大

歪のエネルギー 大



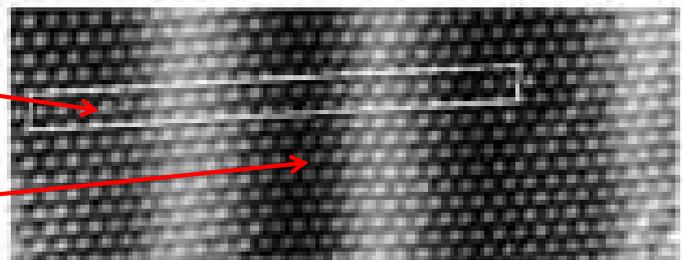
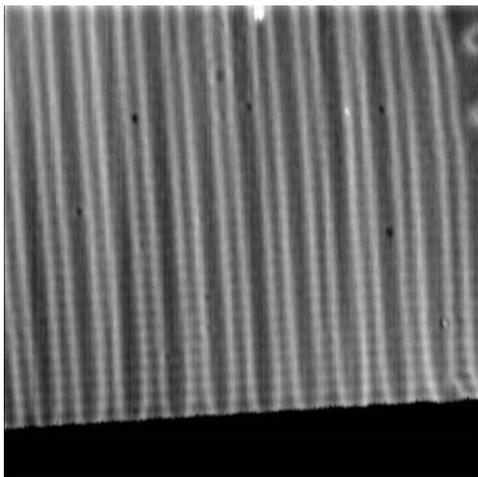
Burgers vector



Edge dislocation line

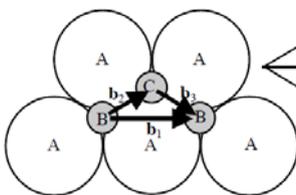
刃状転位 (edge dislocation)

Au(111)- $\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ 再構成

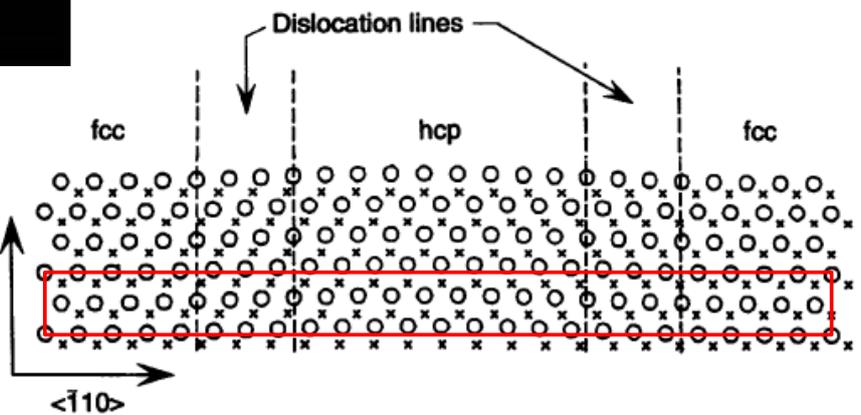


表面層がバルクに比べ

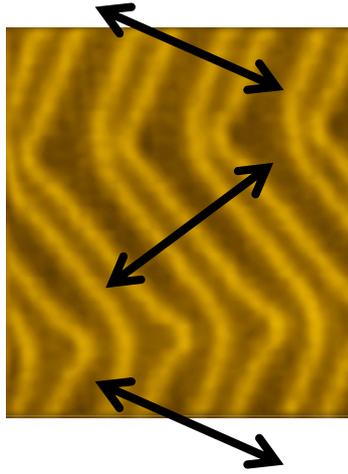
$$\begin{pmatrix} 23 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$$



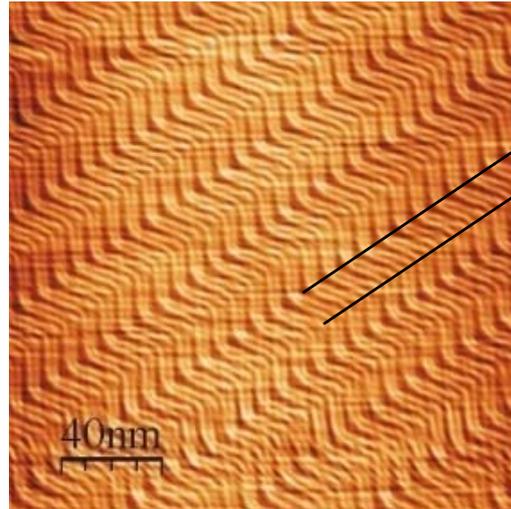
$[11\bar{2}]$
 $[101]$
 $[\bar{2}11]$



ヘリングボーン構造



矢印の方向に歪緩和



l が大きくなると、弾性エネルギーが増加
”ドメイン境界どうしには引力が働く”

ドメイン境界生成エネルギーとの兼ね合い

Narasimhan and Vanderbilt, PRL 69, 1564 (1992)

表面の原子配列構造を調べる

電子線回折

電子の波長(ドブロイ波長)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

h : プランク定数

λ : 波長

p : 運動量

m : 質量

E : エネルギー

$$\lambda(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{150.4}{E(\text{eV})}}$$

- 電子の散乱
- 結晶の周期性: ラウエ関数, 逆格子
- 原子散乱因子
- 結晶構造因子
- 表面の逆格子: 逆格子ロッド

電子の散乱と回折

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) = U(\vec{r}), \quad E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad \text{と} \text{お} \text{い} \text{て}$$

$$[\Delta + k^2] \psi(\vec{r}) = U(\vec{r}) \psi(\vec{r})$$

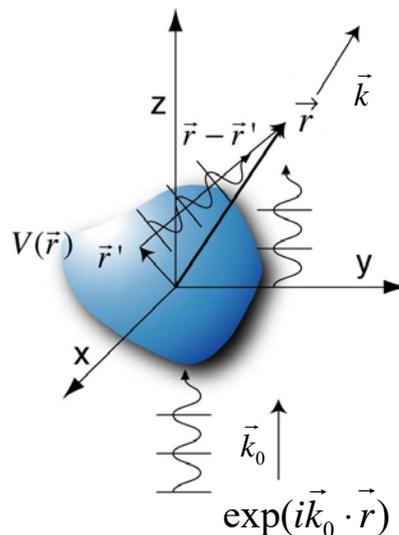
一般解は

$$[\Delta + k^2] G(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

弱い散乱の近似 (第1ボルン近似)

$$\text{十分遠方: } k|\vec{r} - \vec{r}'| \cong k|\vec{r} - (\vec{r}' \cdot \vec{n})\vec{n}| = kr - \vec{k} \cdot \vec{r}'$$



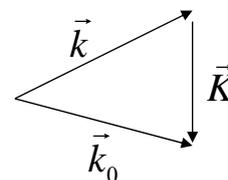
原子散乱因子と結晶構造因子

$$\text{散乱振幅: } \Phi^s = \int \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) U(\vec{r}) d\vec{r}$$

ポテンシャルの

$$\text{結晶の場合 } U(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_n} U_{\text{unit}}(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$



$$\Phi^s = \int \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) U_{\text{unit}}(\vec{r}) d\vec{r} \sum_{n_1 n_2 n_3} \exp(i\vec{K} \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3))$$

$$\text{単位胞内 } U_{\text{unit}}(\vec{r}) \approx \sum_j u_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

$$F(\vec{K}) \approx \sum_j f_j(\vec{K}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j)$$

$$f_j(\vec{K}) = \int u_j(\vec{r}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

$|L(\vec{K})|^2$: ラウエ関数

$$L(\vec{K}) = \sum_{n_1 n_2 n_3} \exp(i\vec{K} \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3))$$

$$\sum_{n_1=1}^N \exp(i\vec{K} \cdot (n_1 \vec{a}_1)) = \frac{e^{i\vec{K} \cdot \vec{a}_1} (1 - e^{iN\vec{K} \cdot \vec{a}_1})}{1 - e^{i\vec{K} \cdot \vec{a}_1}} = e^{i(N+1)\vec{K} \cdot \vec{a}_1 / 2} \frac{\sin(N\vec{K} \cdot \vec{a}_1 / 2)}{\sin(\vec{K} \cdot \vec{a}_1 / 2)}$$

散乱強度

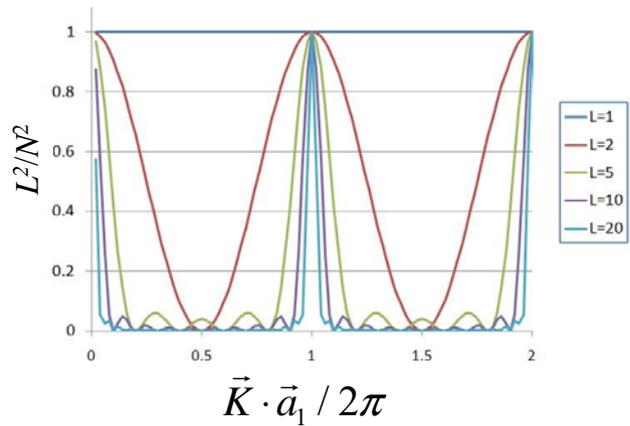
特徴 ・ で極大

・ ピーク値:

・ ピーク幅:

$N \rightarrow \infty$ では、 $N\delta(\vec{K} - \vec{G})$

$N = 2$ では、 $2(1 + \cos(\vec{K} \cdot \vec{a}_1))$



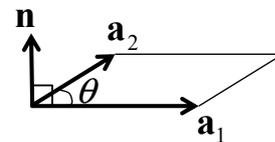
2次元逆格子

逆格子基本ベクトルの定義

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij} \text{ を満たす } \mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*$$

$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n})$ は、
平行六面体の体積

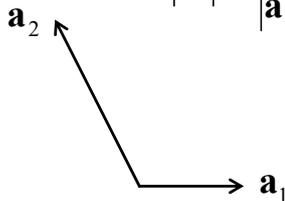
2次元の場合



$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$: 単位格子の基本ベクトル

\mathbf{n} : 表面垂直方向単位ベクトル

$$|\mathbf{a}_i^*| = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_i| \sin \theta}$$



\mathbf{a}_1^* は \mathbf{a}_2 と、 \mathbf{a}_2^* は \mathbf{a}_1 と直交

長さの比は逆転

参考: 3次元の場合
$$\mathbf{a}_i^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)}$$

超構造の逆格子

実空間と逆格子空間での超構造の行列表示

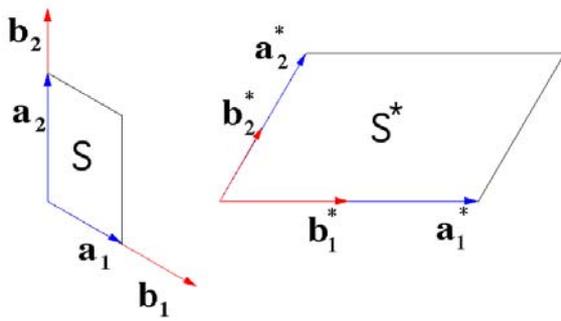
$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix}$$

行列の関係

$$\mathbf{M}^* = \tilde{\mathbf{M}}^{-1} \text{ 逆に } \mathbf{M} = \tilde{\mathbf{M}}^{*-1} \text{ も成立}$$

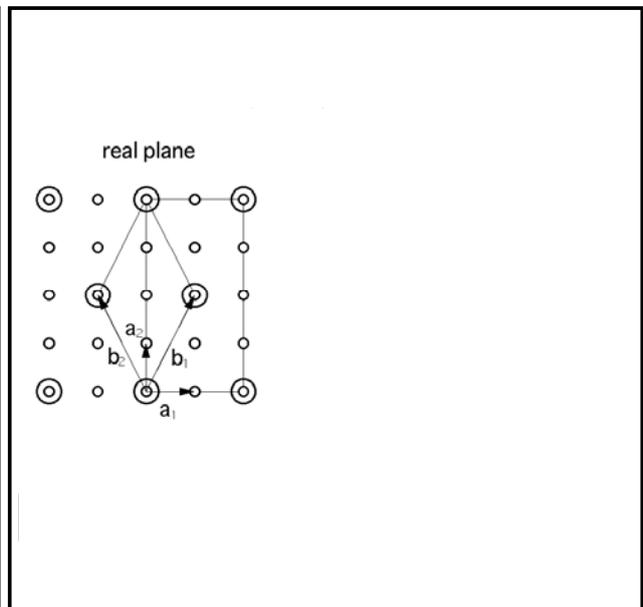
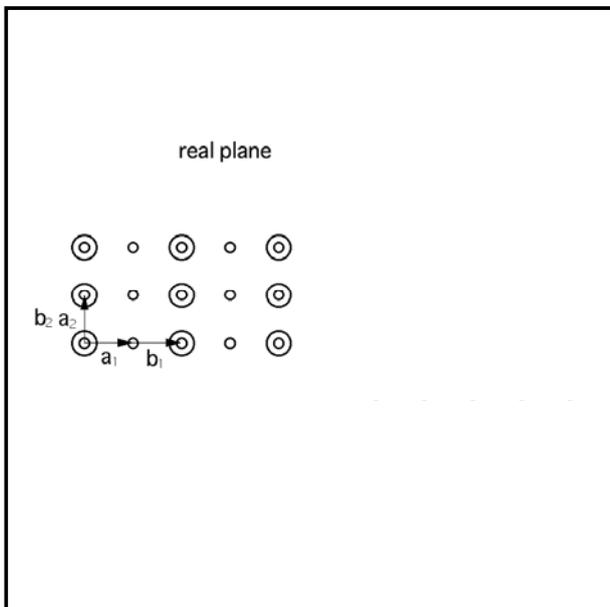
~は転置行列を示す

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 3/2 \end{pmatrix} \text{ ならば}$$



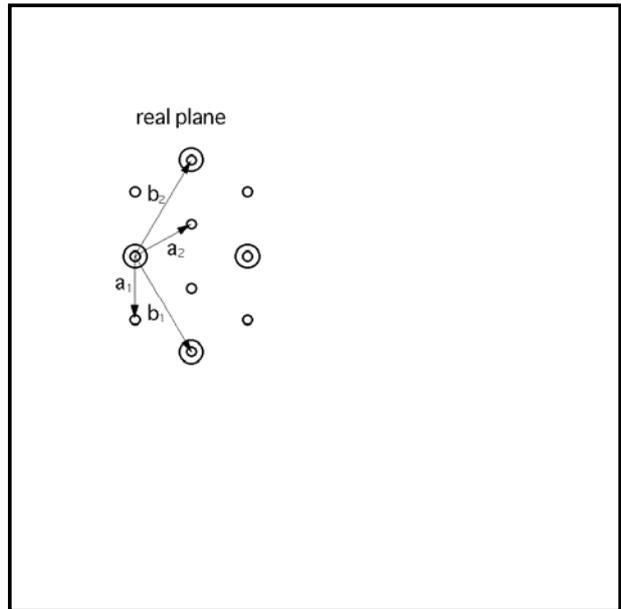
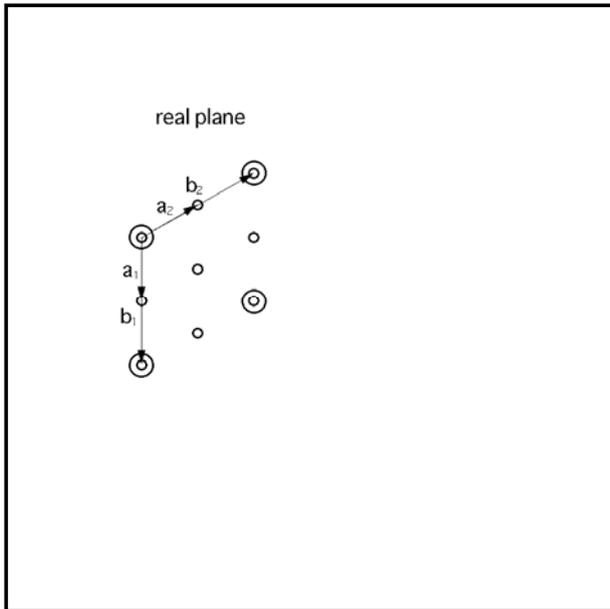
超構造とその逆格子(1)

Rectangular lattice



超構造とその逆格子(2)

Hexagonal Lattice



エワルドの作図: 逆格子とエワルド球

散乱ベクトル $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}$ が系の逆格子ベクトルと等しくなる
条件を求める方法

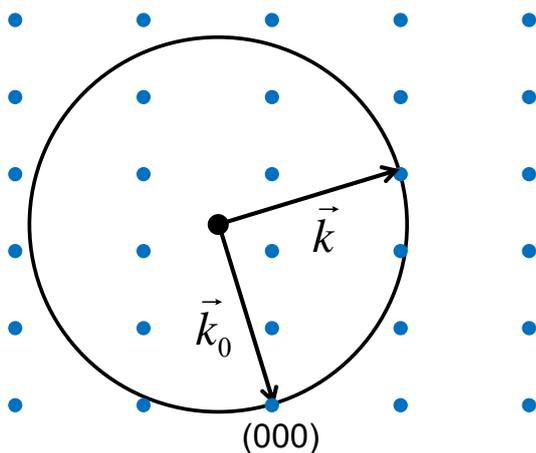
$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

① \vec{k}_0 の始点を中心に

② \vec{k}_0 の終点を逆格子の

中心から逆格子点を結ぶベクトル
= 回折波

*エネルギーを変えると波長が変化し、
エワルド球の半径も変化



1原子層・2原子層の逆格子

$$L(\vec{K}) = \sum_{n_1 n_2 n_3} \exp(i\vec{K} \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3))$$

$n_1, n_2 : -\infty \sim +\infty$

$$\vec{K} = \vec{K}_{\parallel} + \vec{K}_{\perp}$$

面内成分と面直成分

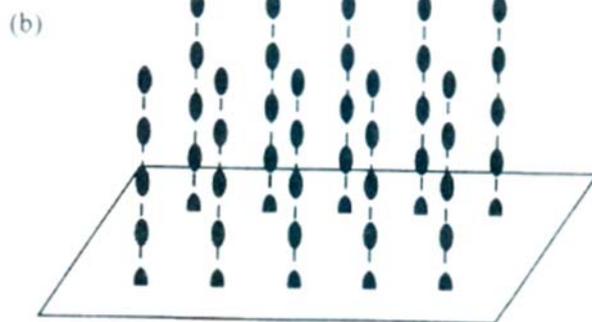
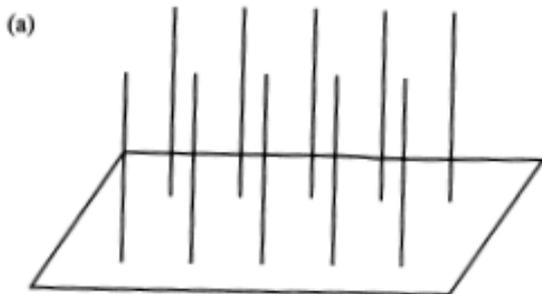
(a) 1原子層: $n_3=1$

(b) 1原子層: $n_3=1$

$$\vec{K}_{\perp}$$

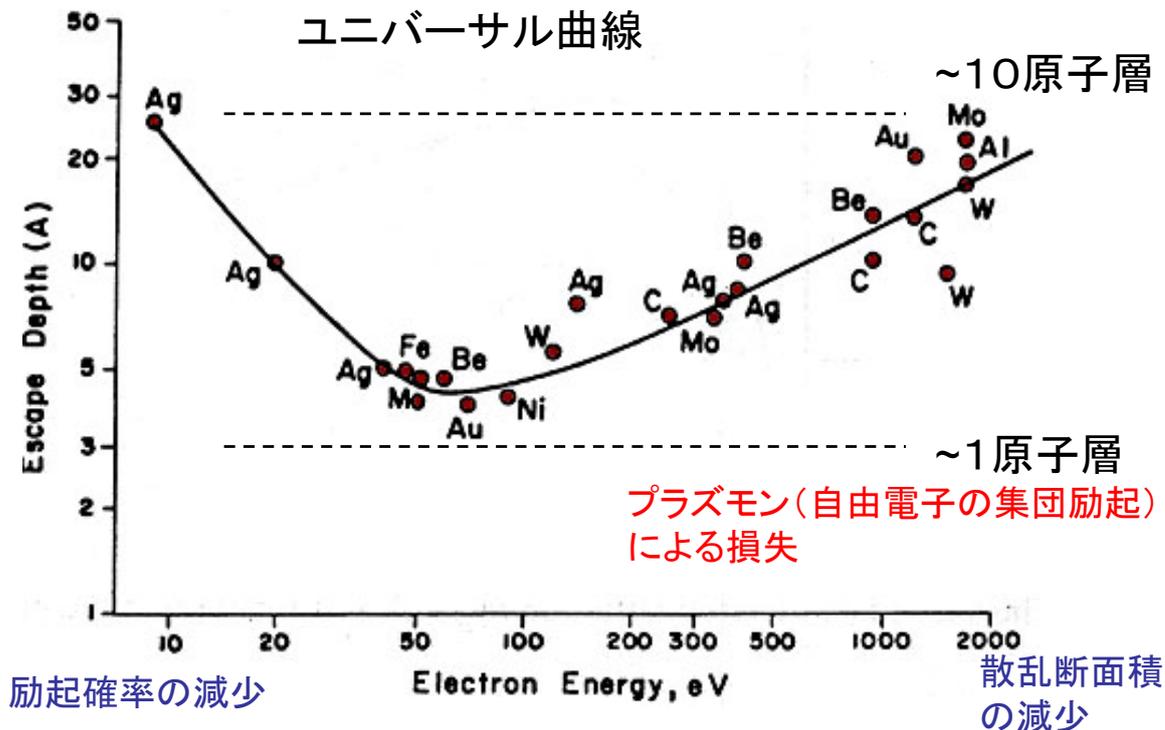
$$\vec{K}_{\perp} \cdot \vec{a}_3 = 2n\pi \text{ で極大}$$

逆格子ロッド



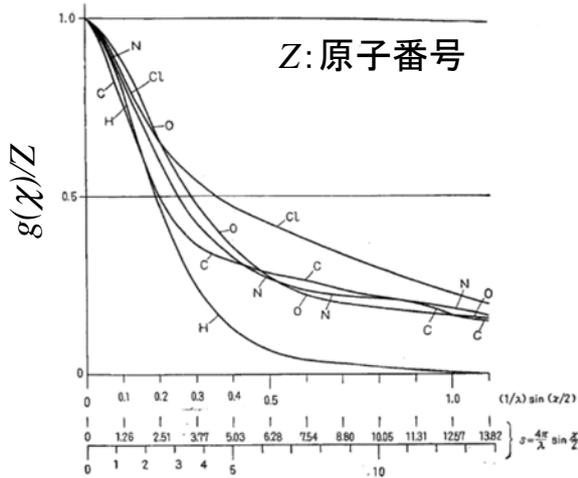
固体中電子の脱出深さ=電子の平均自由行程

電子回折のプローブ厚さ

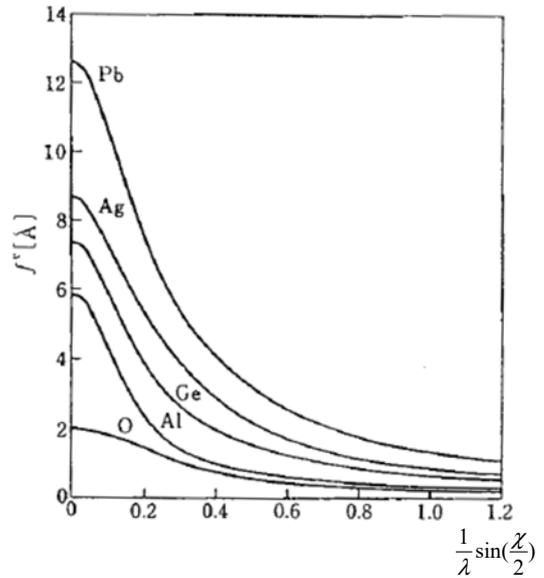


X線回折と電子回折の違い

X線の原子散乱因子



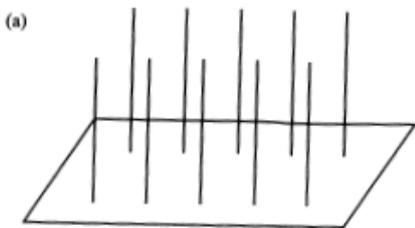
電子の原子散乱因子



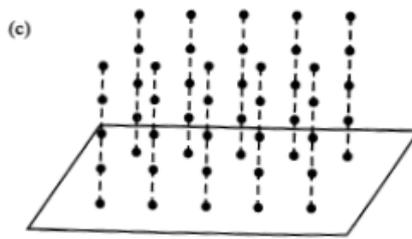
トムソン散乱長

$$f^x \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} g(\chi) \quad \chi: \text{散乱角}$$

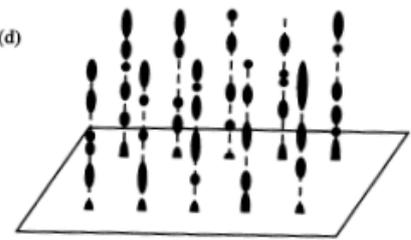
実際の逆格子ロッド



理想的な二次元格子の逆格子ロッド



三次元格子の逆格子点



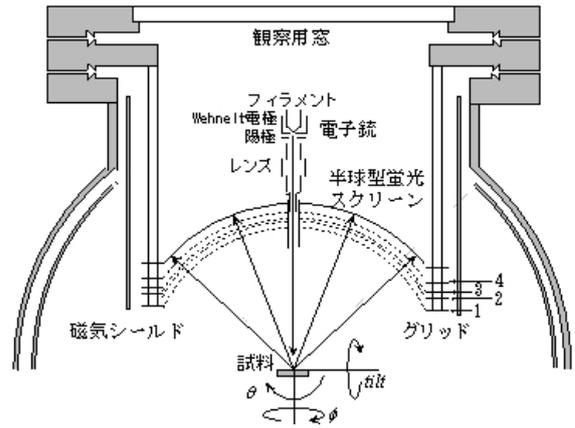
表面での実際の逆格子ロッド

(注: ロッドの太さが変わるのではなく、強度が変わる)

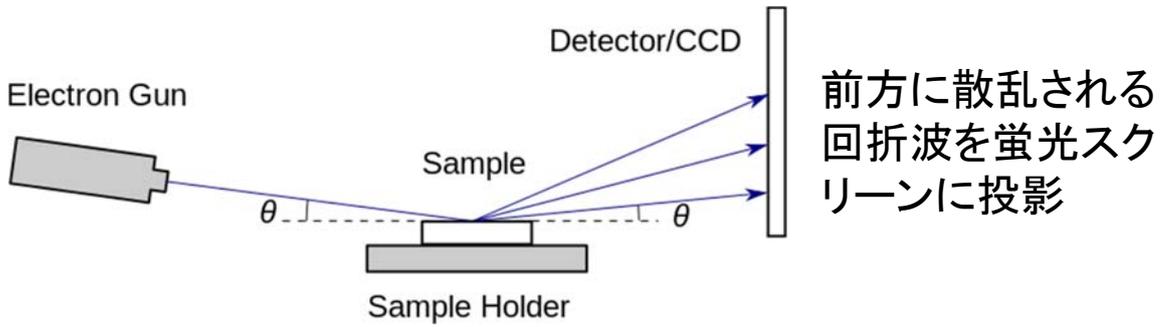
- ・表面数層からの散乱(最外層のみではない)
- ・表面緩和

実験の方法

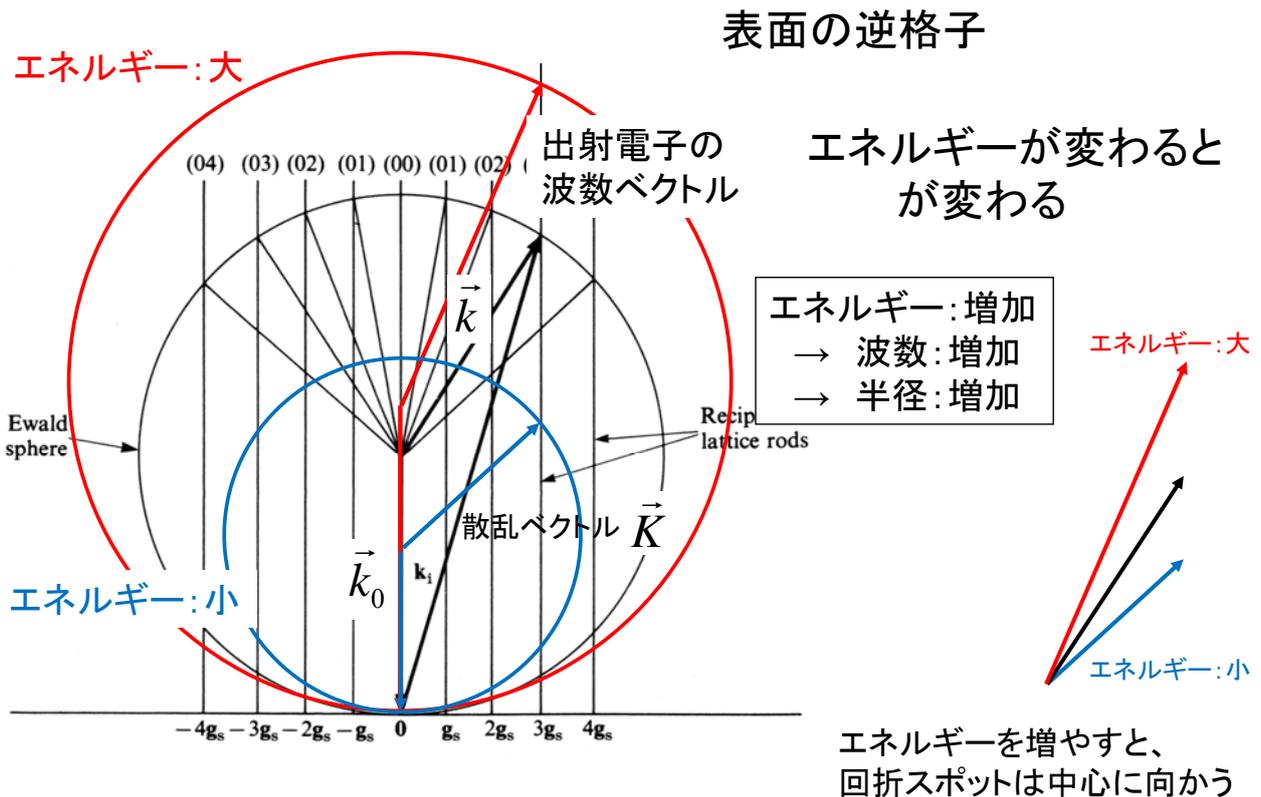
- ・低速電子線回折: LEED
Low-energy electron diffraction

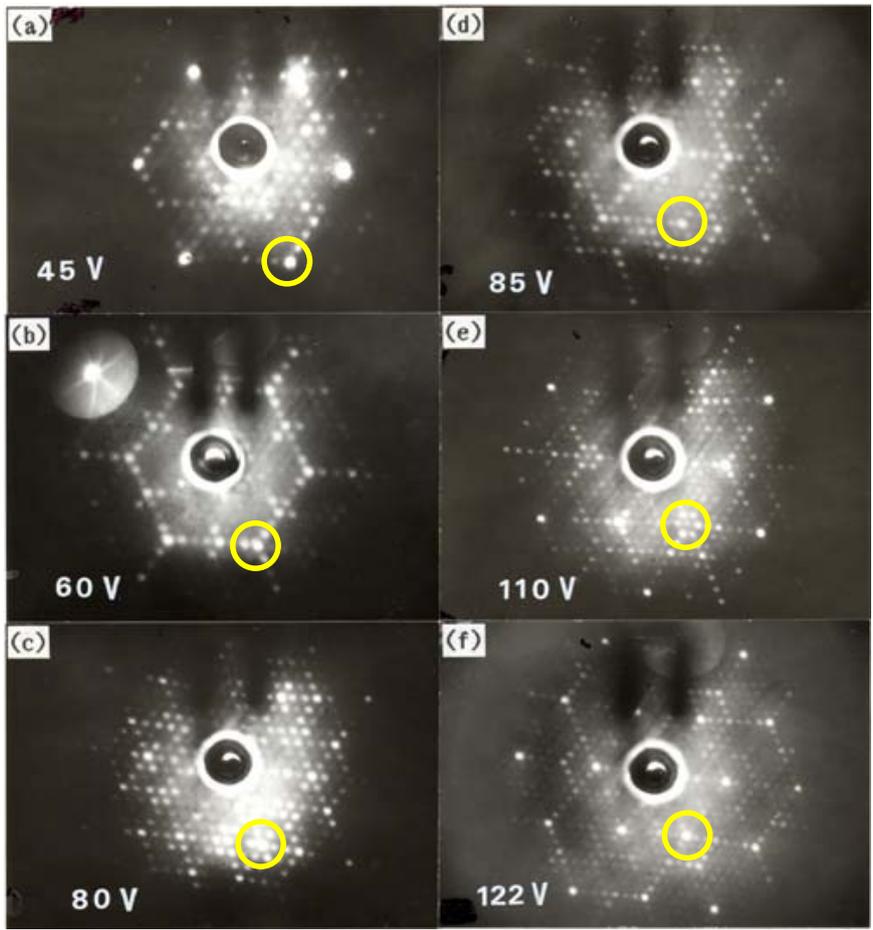


- ・反射高速電子線回折: RHEED
Reflection high-energy electron diffraction



エワルドの作図 (LEEDの場合)



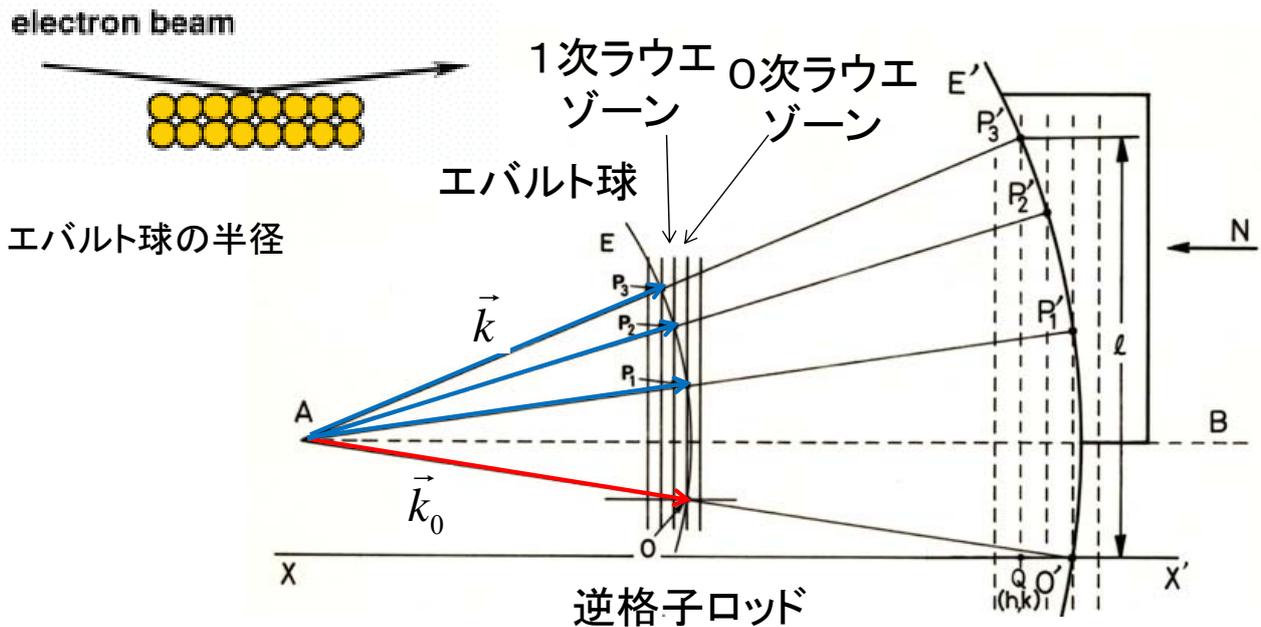


Si(111)-7x7表面の
LEEDパターン

電子線エネルギー依存性

エネルギーを上げると、
回折スポットは中心に向かう

エバルトの作図 (RHEEDの場合)



- ・同心円状のパターン
- ・同じラウエゾーンからの回折スポットは同一円上

RHEEDパターンの例

