

「表面物理」「表面物理特論」

(電子線) 回折で知っておくとよいこと

- ・ 消滅測：単位胞内に複数の原子が存在
- ・ 周期的相関と短距離相関の効果：段差を例に
- ・ 散乱強度のフーリエ変換：パターンソン関数
- ・ 構造解析と多重散乱の影響

電子回折で見る構造と相転移

- ・ Au(110)2x1：イジング模型
- ・ Si(001)：ランダムな場の影響
- ・ 不整合相

(前回のスライド)

原子散乱因子と結晶構造因子

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

ポテンシャルのフーリエ変換

結晶の周期性
$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_n} U_{unit}(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad \vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

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

単位胞内の積分

$$U_{unit}(\vec{r}) \approx \sum_j u_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

ラウエ関数

散乱ベクトル = 逆格子

結晶構造因子

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

回折の強度分布と消滅測

結晶構造因子 $F(\vec{K}) = \sum_j f_j \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j)$

単位胞の中の和

回折強度 $\propto |F(\vec{K})|^2$

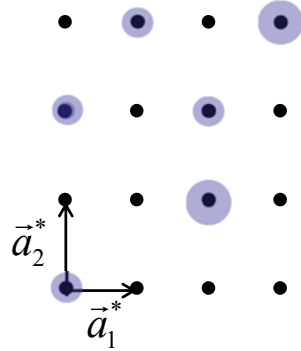
f_j : 原子散乱因子

単位胞の中の構造を反映



回折強度の分布から

を解析できる



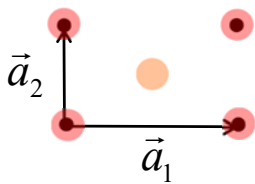
✓ 単位胞内の複数原子 ($j > 1$) の配置

ある \vec{K} で $F(\vec{K}) = 0$ となることがある

c 構造の回折パターン

(長方格子の中心に原子が存在)

実格子

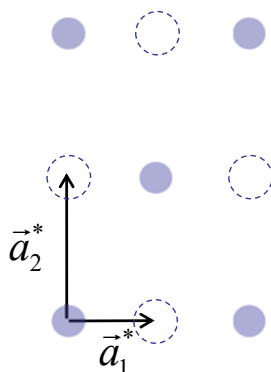


単位胞内に2原子

$$\vec{r}_1, \vec{r}_2 = \vec{r}_1 + \frac{1}{2}\vec{a}_1 + \frac{1}{2}\vec{a}_2$$

回折図形

結晶構造因子 $\vec{k}_{//} = l\vec{a}_1^* + m\vec{a}_2^*$ として

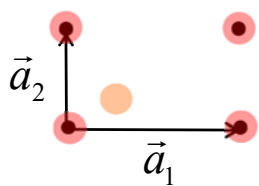


$$(\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij})$$

のとき $|F(\vec{k}_{//})|^2 = 0$

2つ目の原子が別の位置

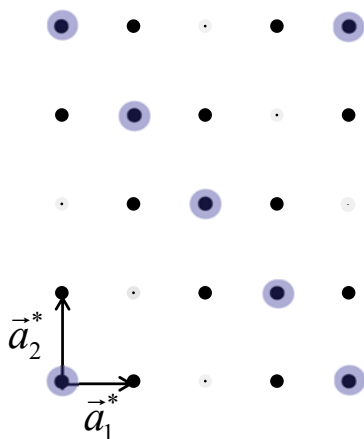
実格子



原子位置 $\vec{r}_1, \vec{r}_2 = \vec{r}_1 + \frac{1}{4}\vec{a}_1 + \frac{1}{4}\vec{a}_2$

結晶構造因子 $\vec{k}_{//} = \ell\vec{a}_1^* + m\vec{a}_2^*$

回折図形

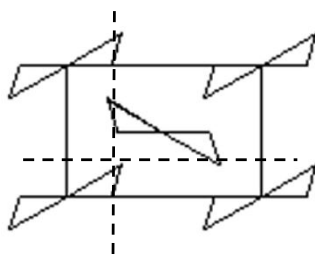


$$|F(\vec{k}_{//})|^2 =$$

映進による消滅則

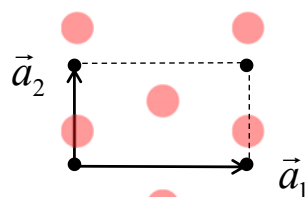
映進操作

半並進 + 鏡映



p2gg

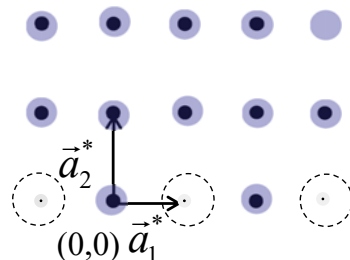
原子位置 $\vec{r}_1 = \beta\vec{a}_2, \vec{r}_2 = \frac{1}{2}\vec{a}_1 - \beta\vec{a}_2$



$$F(\vec{k}_{//}) = \exp[2\pi i(m\beta)] + \exp\left[2\pi i\left(\frac{\ell}{2} - m\beta\right)\right]$$

$m = 0$ のとき $|F(\vec{k}_{//})|^2 = |1 + \exp(\pi i \ell)|^2$

回折図形

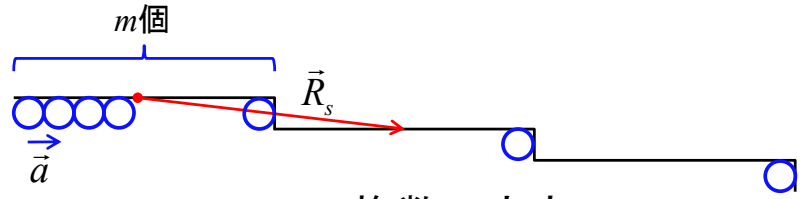


回折点の形状 1 : ステップ表面

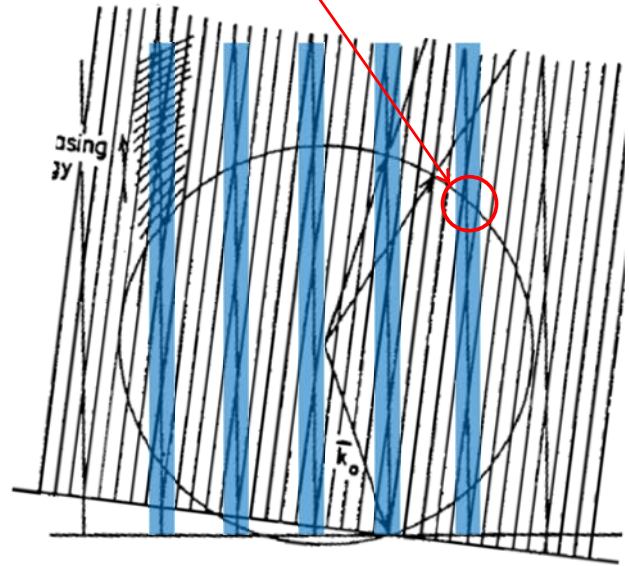
周期的な段差:

$$f(\vec{r}) = \sum_{n=1}^m \delta(\vec{r} - n\vec{a})$$

$$g(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \delta(\vec{r} - n\vec{R}_s)$$



複数の交点



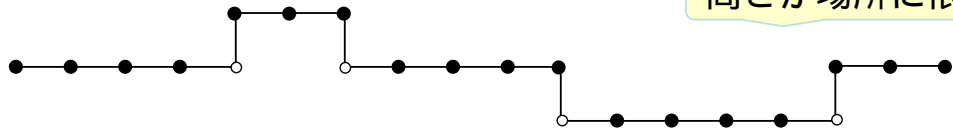
フーリエ変換

$$|F(f)|^2 = \frac{\sin^2(m\vec{K} \cdot \vec{a} / 2)}{\sin^2(\vec{K} \cdot \vec{a} / 2)}$$

回折点の形状 2 : 非周期的段差がある表面

簡単のため、表面層からのみの散乱を考慮

高さが場所に依存



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

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

$$n_3(n_1, n_2) \quad (n_3 \text{ は } n_1 \text{ と } n_2 \text{ の関数})$$

$$\vec{k}_{//} = \ell\vec{a}_1^* + m\vec{a}_2^*$$

$$\text{散乱強度 } |F(\vec{k}_{//})|^2 = \sum_{n_1, n_2} \sum_{n'_1, n'_2} \exp\left[i\vec{k}_{//} \cdot (\vec{r}_{n_1 n_2} - \vec{r}_{n'_1 n'_2})\right] \exp\left[i\vec{k}_{\perp} \cdot \vec{a}_3 (n_3(\vec{r}_{n_1 n_2}) - n_3(\vec{r}_{n'_1 n'_2}))\right]$$

$$= \sum_{\lambda\mu} \exp(i\vec{k}_{//} \cdot \vec{\rho}_{\lambda\mu}) \sum_{n_1, n_2} \exp\left[i\vec{k}_{\perp} \cdot \vec{a}_3 (n_3(\vec{r}_{n_1 n_2}) - n_3(\vec{r}_{n_1 n_2} + \vec{\rho}_{\lambda\mu}))\right]$$

$$\begin{aligned}
&= \int d\vec{r} \sum_{\lambda\mu} \delta(\vec{r} - \vec{\rho}_{\lambda\mu}) \exp(i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}) \sum_{n_1, n_2} \exp\left[i\vec{k}_{\perp} \cdot \vec{a}_3(n_3(\vec{r}_{n_1 n_2}) - n_3(\vec{r}_{n_1 n_2} + \vec{r}))\right] \\
&\propto \int d\vec{r} \sum_{hk} \exp(-i\vec{G}_{hk} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}) \sum_{n_1, n_2} \exp\left[i\vec{k}_{\perp} \cdot \vec{a}_3(n_3(\vec{r}_{n_1 n_2}) - n_3(\vec{r}_{n_1 n_2} + \vec{r}))\right]
\end{aligned}$$

ポアソンの和公式
ある関数列の無限和 = その関数のフーリエ変換の無限和

したがって

$$|F(\vec{k}_{\parallel})|^2 = \sum_{hk} I(\vec{k}_{\parallel} - \vec{G}_{hk})$$

$$\begin{aligned}
I(\vec{k}) &\propto \int d\vec{r} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_{n_1, n_2} \exp\left[i\vec{k}_{\perp} \cdot \vec{a}_3(n_3(\vec{r}_{n_1 n_2}) - n_3(\vec{r}_{n_1 n_2} + \vec{r}))\right] \\
&= c(\vec{k}_{\perp}, \vec{r}) \text{ とする}
\end{aligned}$$

各逆格子ロッド

の強度分布

$$n_3(\vec{r}_{n_1 n_2}) = 1 \text{ or } 0$$



r 離れた位置で、元の位置と同じレベルである確率

(ξ : 相関長.)

$$r = 0 \text{ で } 1, \quad r = \infty \text{ で } 1/2$$

r 離れた位置と元の位置の高さの関係:

$$c(\vec{k}_{\perp}, \vec{r}) = 2 \frac{1 + \exp(-r/\xi)}{2} + \frac{1 - \exp(-r/\xi)}{2} (\exp(i\vec{k}_{\perp} \cdot \vec{a}_3) + \exp(-i\vec{k}_{\perp} \cdot \vec{a}_3))$$

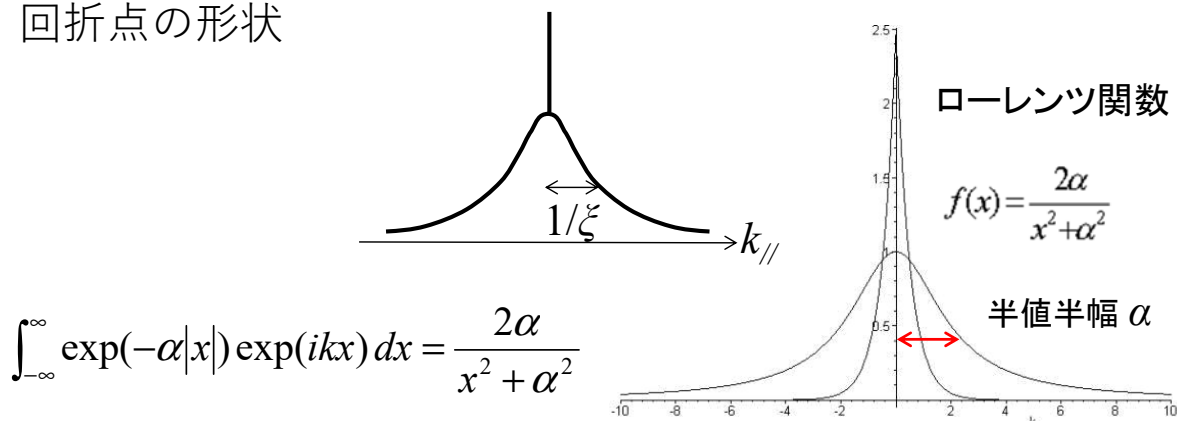
$$I_1(\vec{k}) \propto \int d\vec{r} \exp(i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}) c(\vec{k}_{\perp}, \vec{r})$$

$$\propto \int d\vec{r} \exp(i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}) \left[1 + \cos \vec{k}_{\perp} \cdot \vec{a}_3 + (1 - \cos \vec{k}_{\perp} \cdot \vec{a}_3) \exp(-r/\xi) \right]$$

フーリエ変換

$$\propto (1 + \cos \vec{k}_{\perp} \cdot \vec{a}_3) \delta(\vec{k}_{\parallel}) + (1 - \cos \vec{k}_{\perp} \cdot \vec{a}_3) \frac{2/\xi}{k_{\parallel}^2 + (1/\xi^2)}$$

回折点の形状

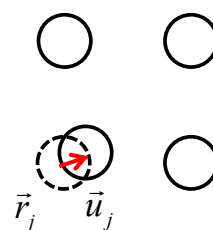


温度依存性：デバイワラー因子

原子の変位

$$F(\vec{K}) = \sum_j f_j \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j) \quad \vec{r}_j \rightarrow \vec{r}_j + \vec{u}_j$$

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



$$\langle \exp(i\vec{K} \cdot \vec{u}) \rangle = 1 + i \langle \vec{K} \cdot \vec{u} \rangle - \frac{1}{2} \langle (\vec{K} \cdot \vec{u})^2 \rangle +$$

$$\langle (\vec{K} \cdot \vec{u})^2 \rangle = K^2 \langle u^2 \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} K^2 \langle u^2 \rangle$$

$$\frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

3つの自由度の
振動エネルギー

回折強度：温度とともに指数関数的に減衰

回折強度の逆フーリエ変換

回折波の振幅 $F(\vec{K}) = \int_{\text{unit cell}} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ フーリエ変換
 単位胞 $\rho(\vec{r})$: 原子位置関数

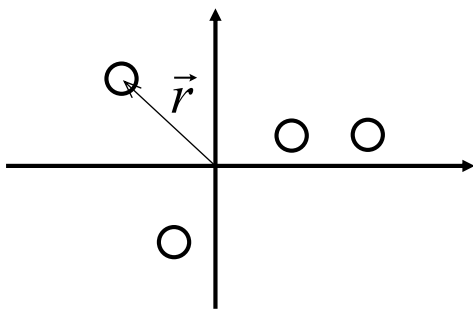
回折強度のフーリエ変換 →

回折波の強度

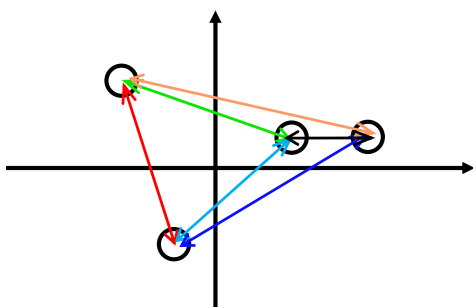
$$I(\vec{K}) = |F(\vec{K})|^2 = \iint \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \exp(i\vec{K} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')) d\vec{r} d\vec{r}'$$

* 散乱強度 = 散乱振幅の2乗 (は計測されない)
 (波数 k の波: $\sin kx$ なのか $\cos kx$ なのか不明)

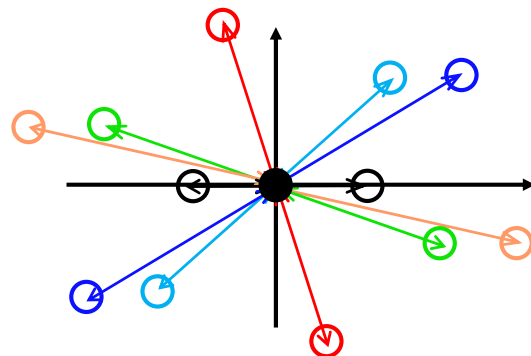
原子位置: 原点からのベクトル



自己相関: 原子間ベクトル



回折強度のフーリエ変換
 パターソン関数



電子線回折による構造解析

電子の散乱 $\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \int G(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}'$
 $\exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}')$



結晶構造因子

原子散乱因子

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

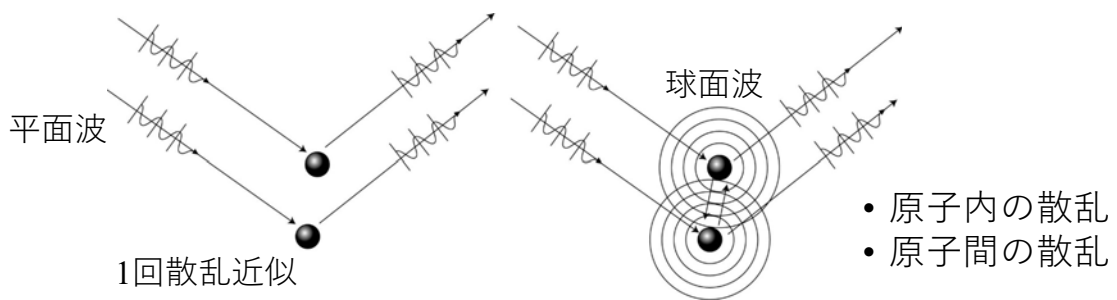
$$f_j(\vec{K}) = \int u_j(\vec{r}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

<フーリエ変換>

運動学的回折理論

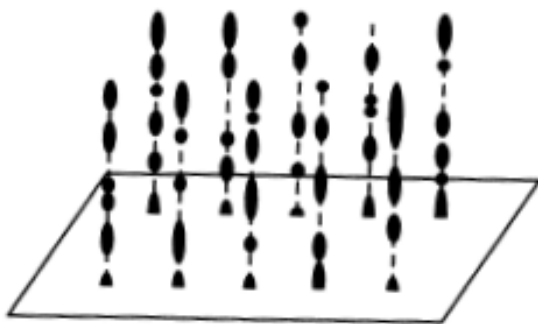
✓ 電子の原子散乱因子：大

動力的回折理論



構造解析の方法：単位胞内の構造を知る

表面の逆格子ロッド



$I(\vec{K}_{\parallel}, \vec{K}_{\perp})$ を測定

LEEDの場合：I-V曲線

\vec{K}_{\perp} の変化

RHEEDの場合：ロッキング曲線

\vec{K}_{\perp} の変化

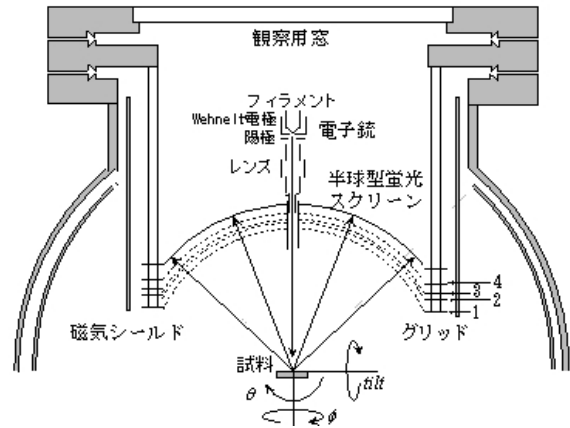
• 原子配置モデルを仮定→動力的回折理論により

• 回折強度が再現する原子配置を探索

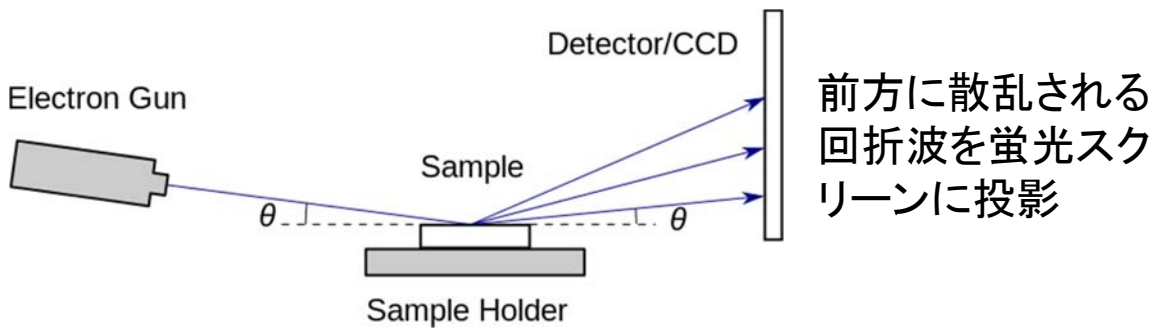
測定値と計算値の差：R因子を最小にする構造

実験の方法

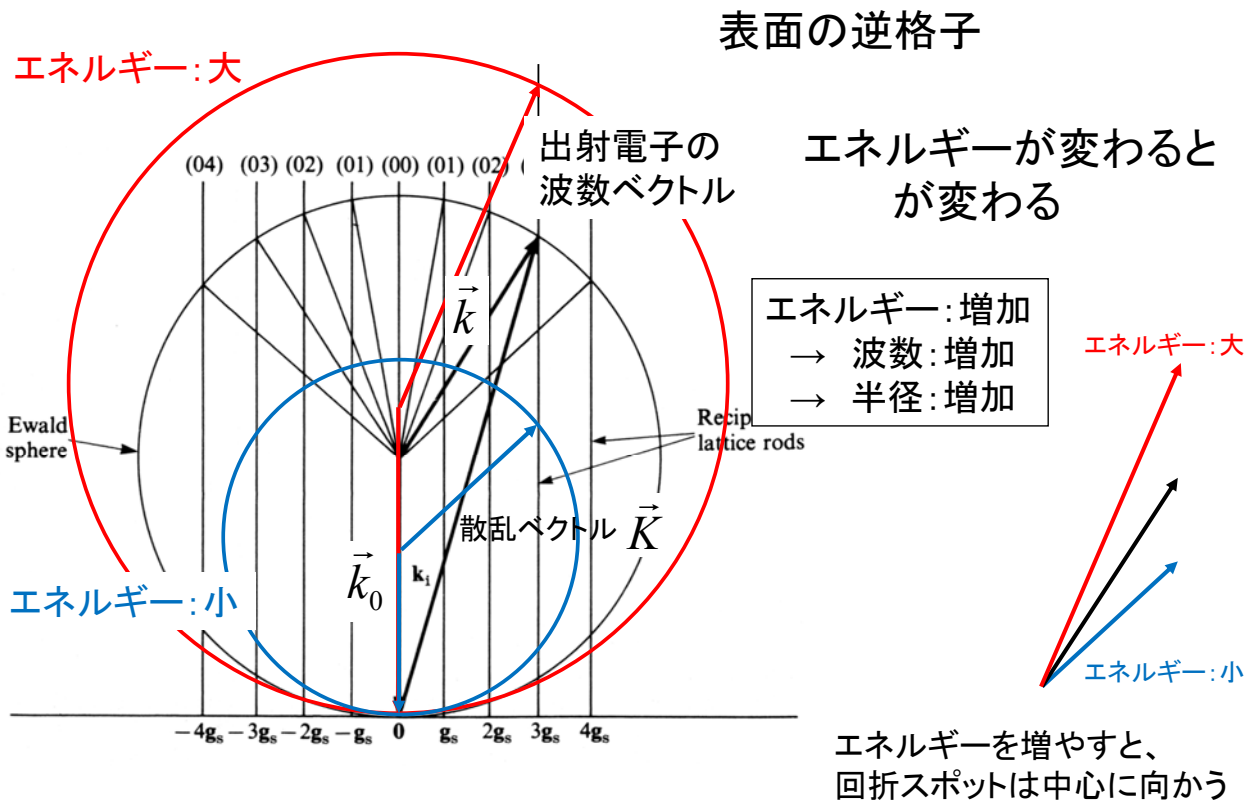
- 低速電子線回折：LEED
Low-energy electron diffraction

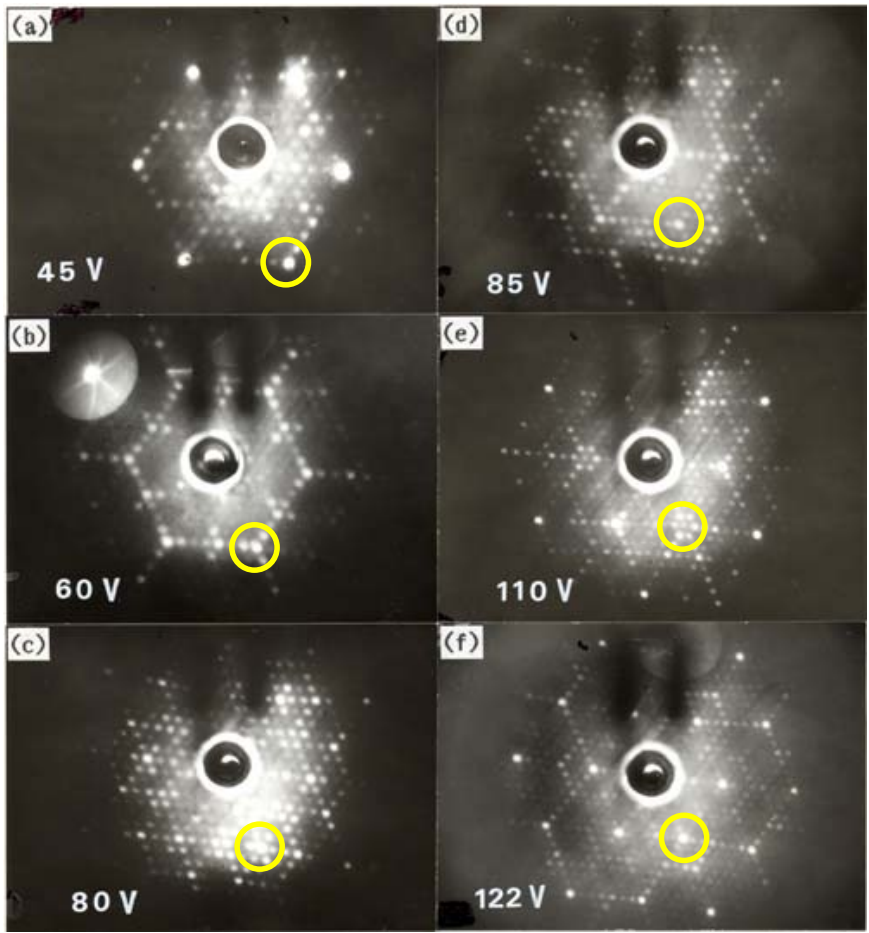


- 反射高速電子線回折：RHEED
Reflection high-energy electron diffraction



エワルドの作図 (LEEDの場合)



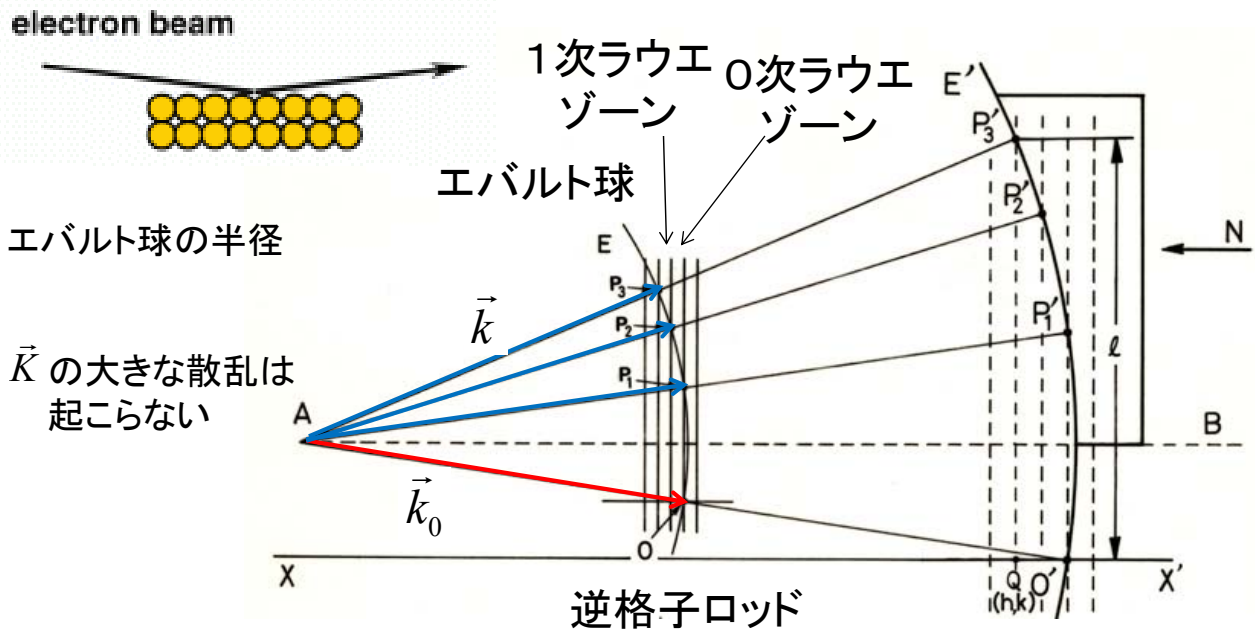


Si(111)-7x7表面の
LEEDパターン

電子線エネルギー依存性

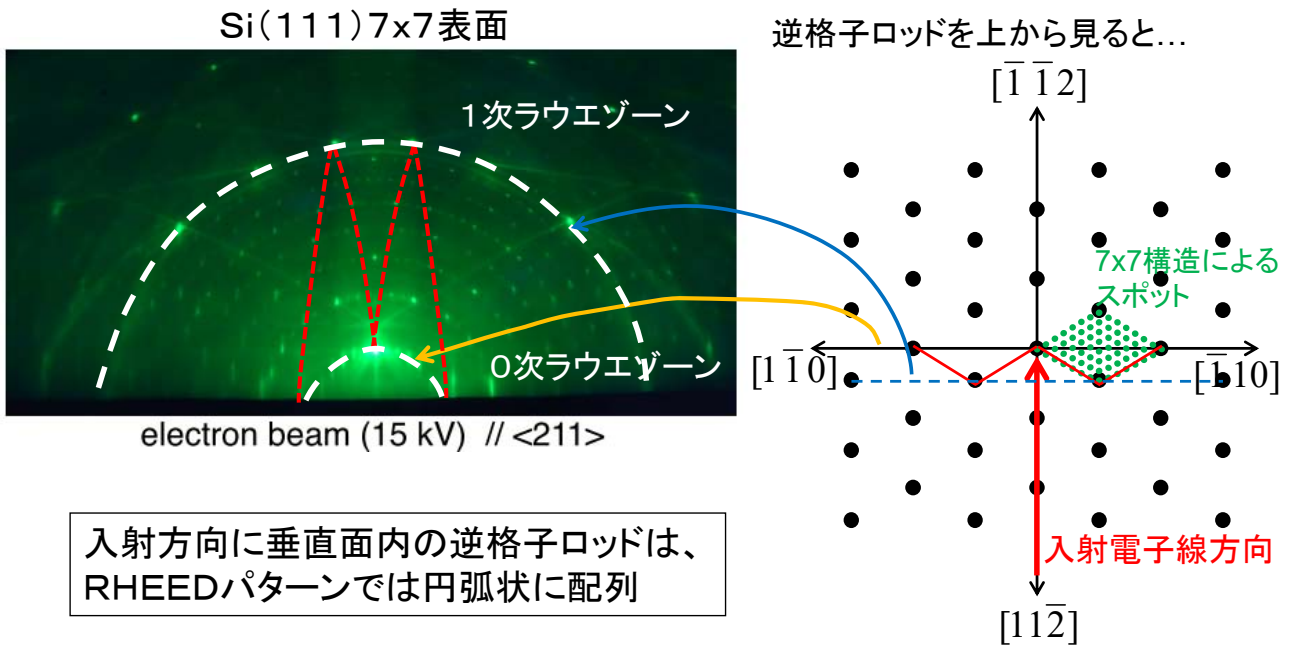
エネルギーを上げると、
回折スポットは中心に向かう

エバルトの作図 (RHEEDの場合)



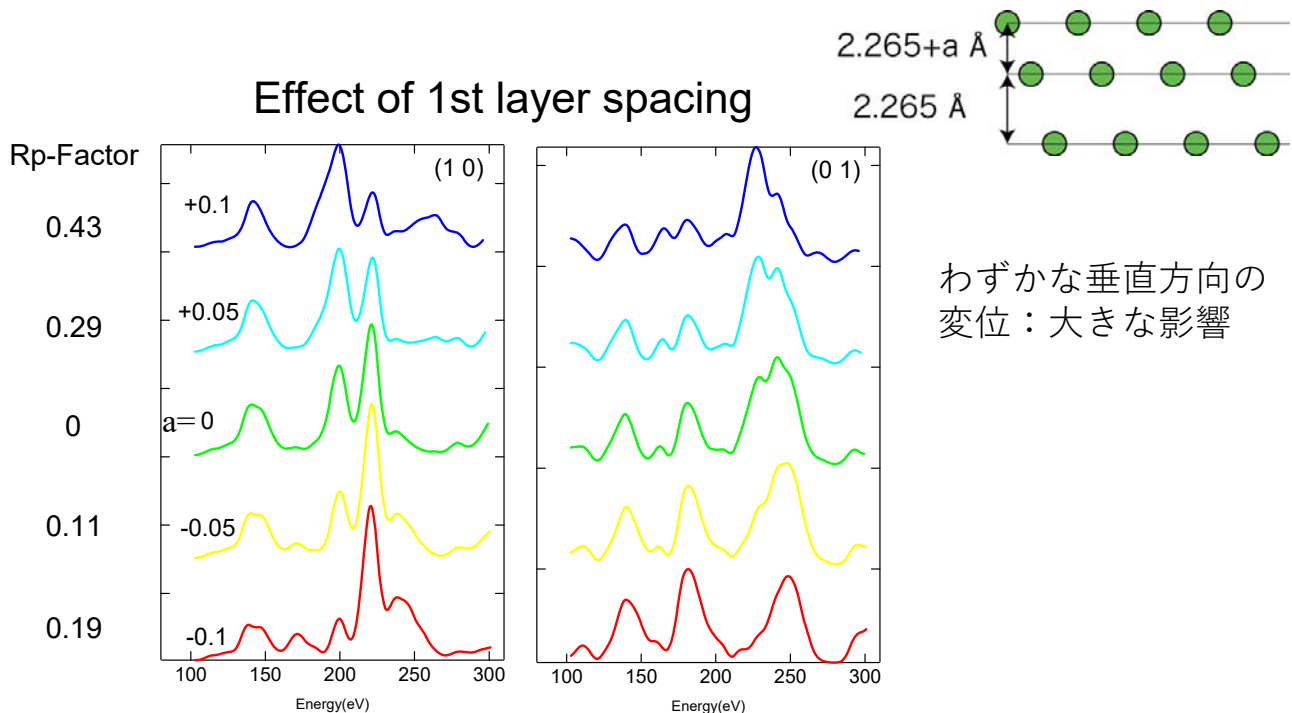
- ・同心円状のパターン
- ・同じラウエゾーンからの回折スポットは同一円上

RHEEDパターンの例

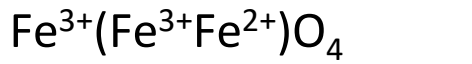


I-V 曲線の例1: Pt(111) 層間距離による変化

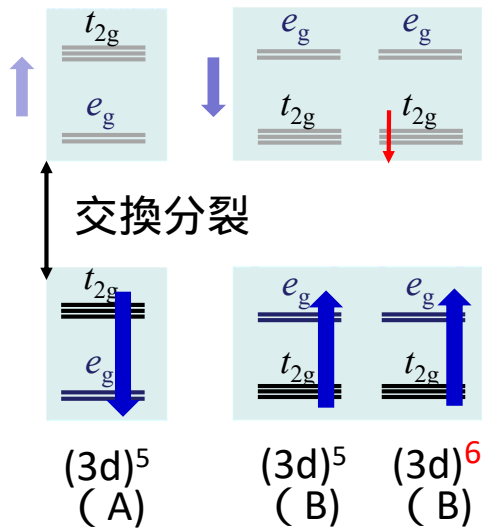
Pt(111)表面が緩和したときのI-V曲線の変化



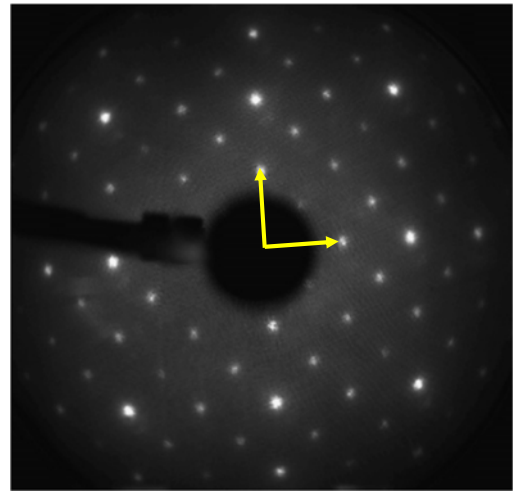
Fe₃O₄(001) 表面の再構成構造



ハーフメタル



LEED

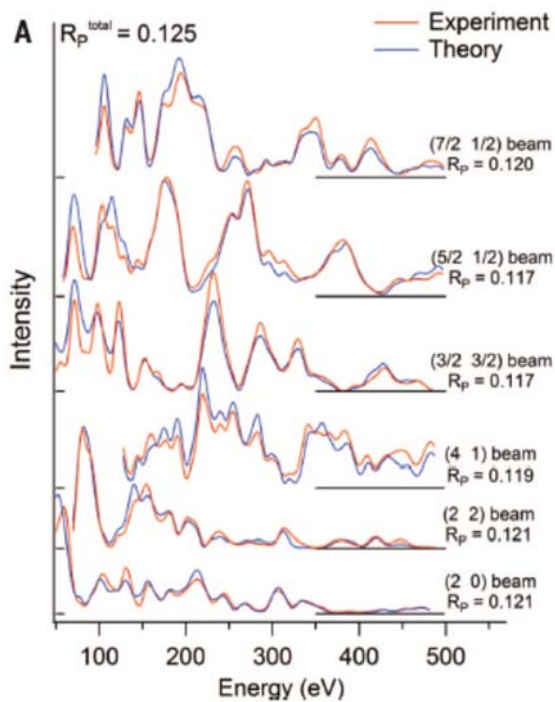


フェリ磁性

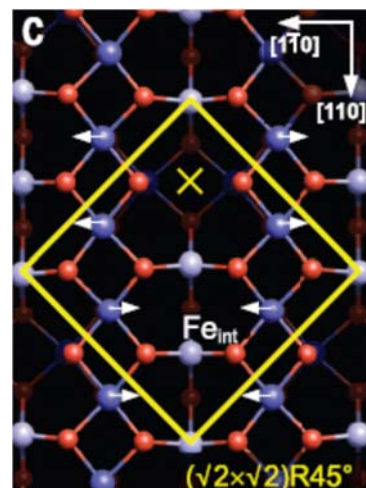
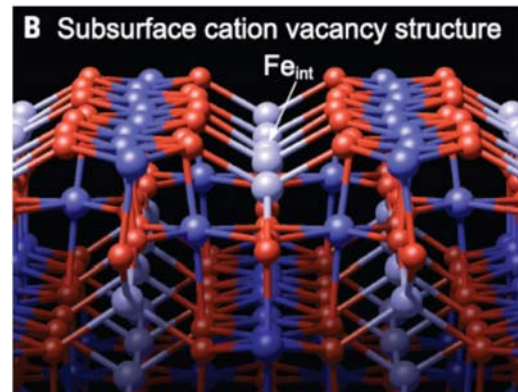
金属-絶縁体転移 (電荷秩序?)

Surf. Sci. 602, 1299 (2008)

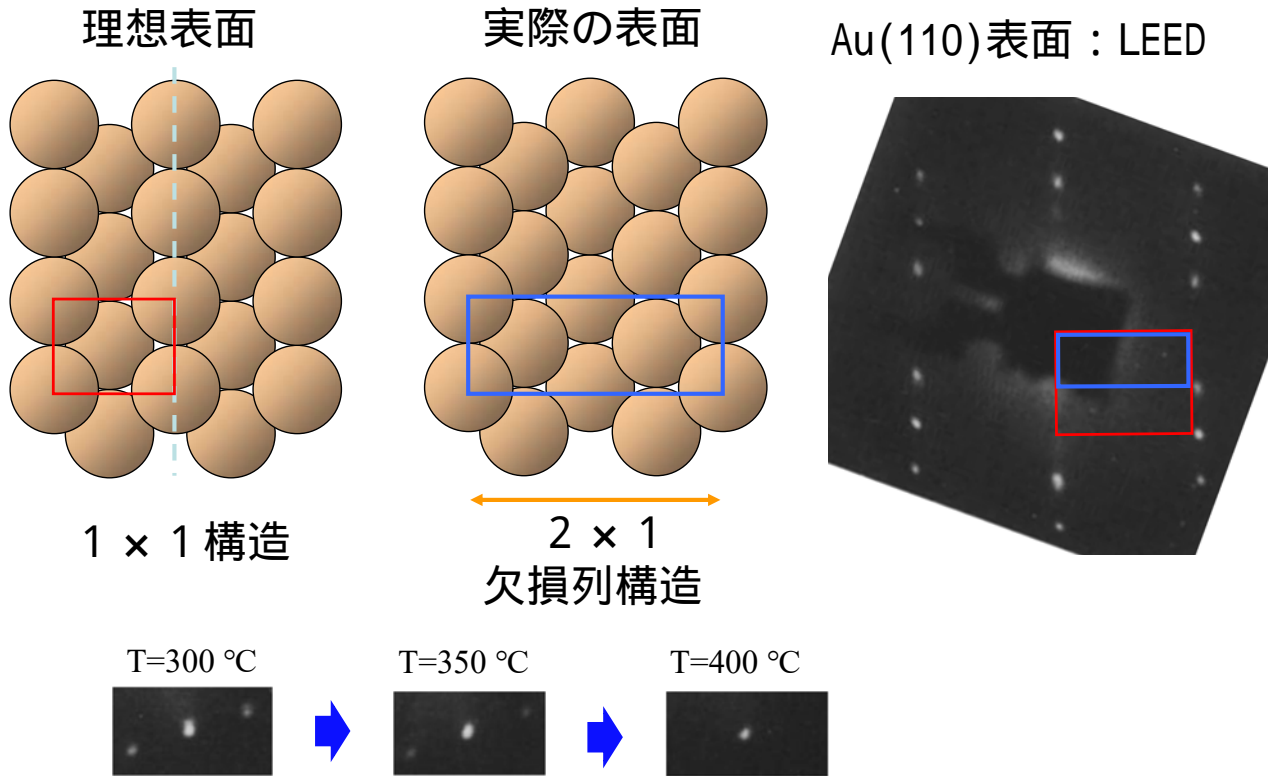
LEED I-V曲線



Science 346, 1215 (2014)



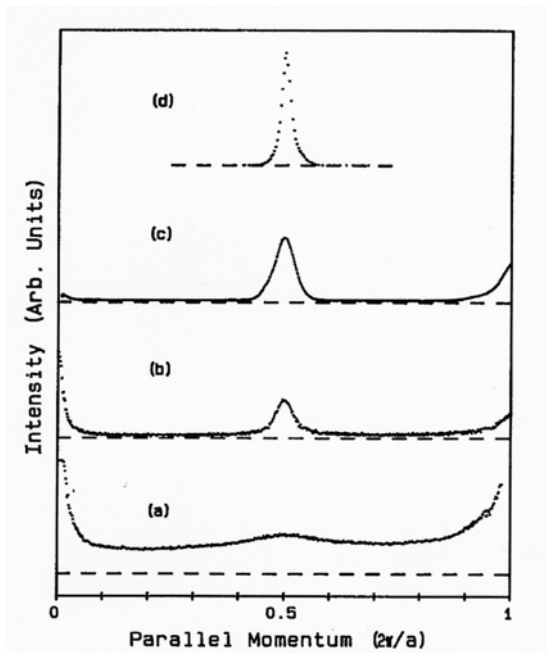
fcc金属：(110)表面の再構成



Surf. Sci. 77, 265

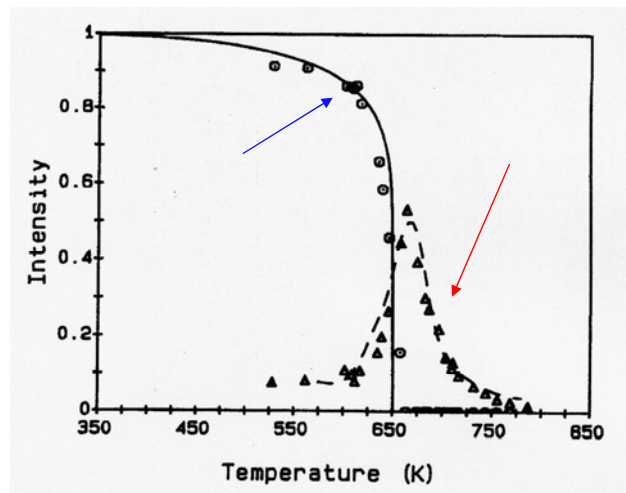
Au(110)2x1

回折スポット形状



PRL 54, 2684

温度依存性



$$S(q) = I_0 \cdot \delta(q - q_0) + I_1 \cdot \frac{1/\ell}{1/\ell^2 + c(q - q_0)^2}$$

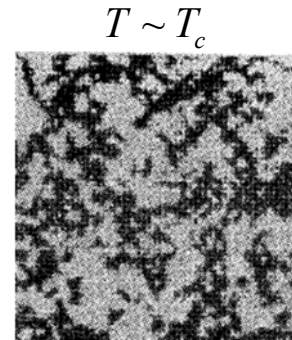
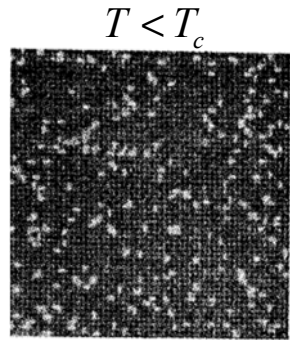
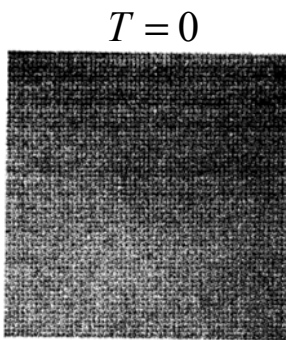
格子気体模型とイジング模型

$$H = -\sum_{i \neq j} \phi_{ij} n_i n_j - (\epsilon + \mu) \sum_i n_i \quad \longleftrightarrow \quad H = -\sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j - H_0 \sum_i S_i + \text{const}$$

格子点での
粒子の有無

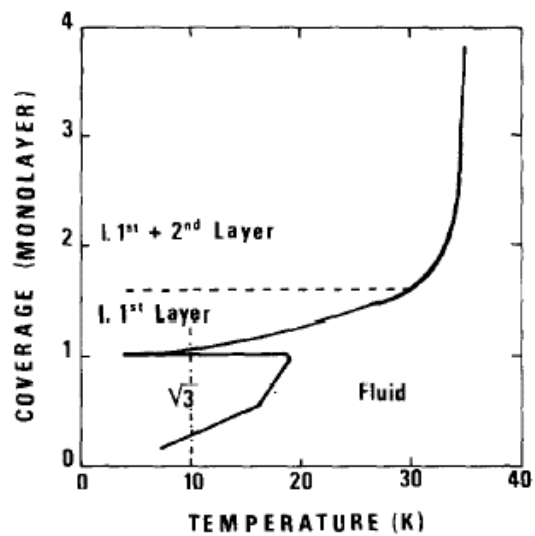
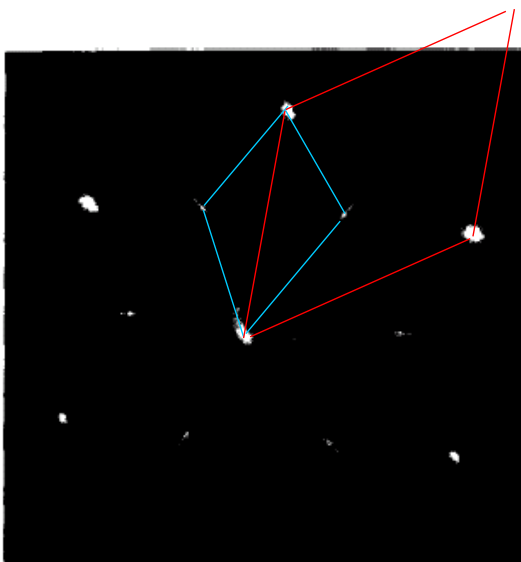
$$n_i = \frac{1 - S_i}{2}, \quad n_j = \frac{1 - S_j}{2}$$

$$F = E - TS$$

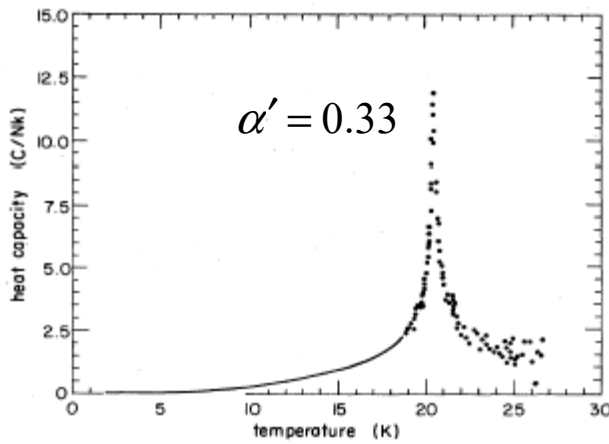


H₂/Graphite

LEED $E_p = 142$ eV, $T = 10$ K
 $P(\text{H}_2) = 1.2 \times 10^{-8}$ Torr



比熱



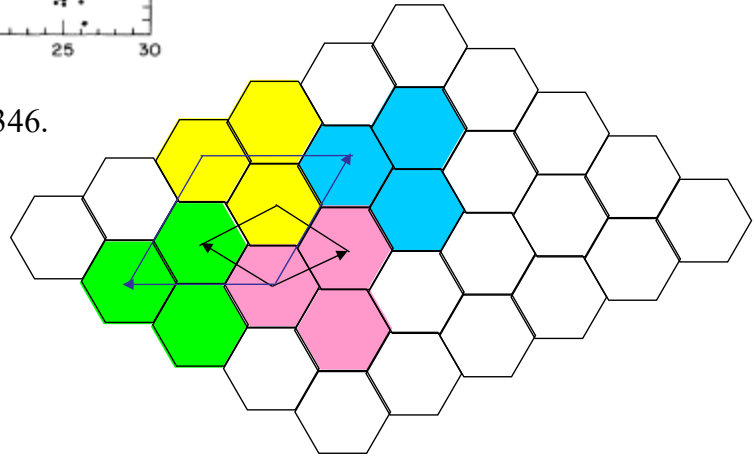
$$C(T) = A\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{-\alpha'} + B$$

$\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ 構造

Phys. Rev. B 31 (1985) 346.

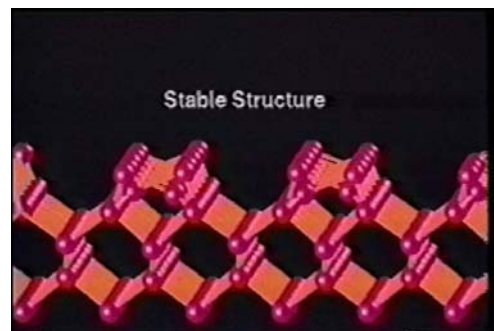
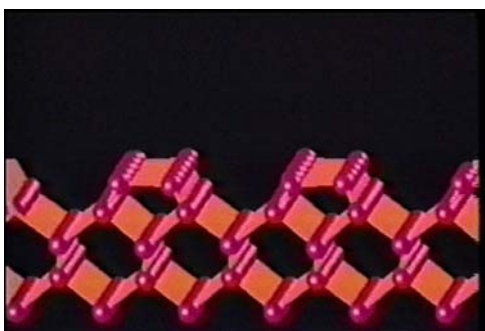
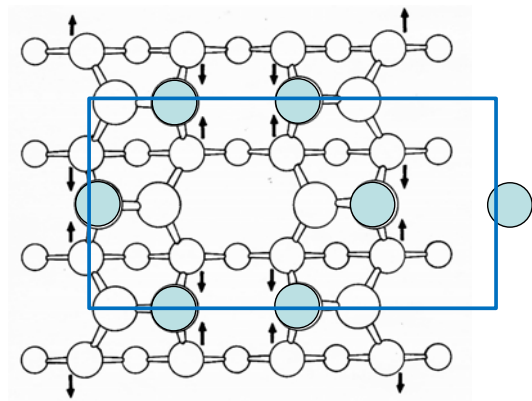
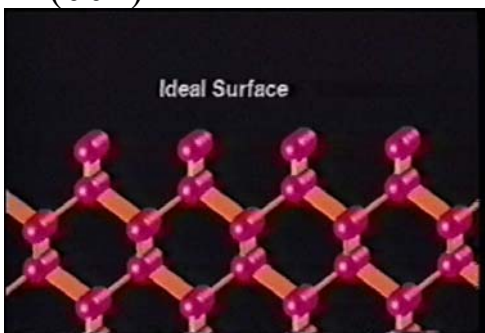
three-state Potts model:

$$\alpha' = 1/3$$



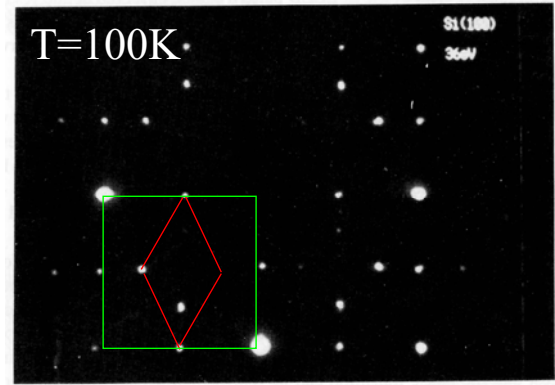
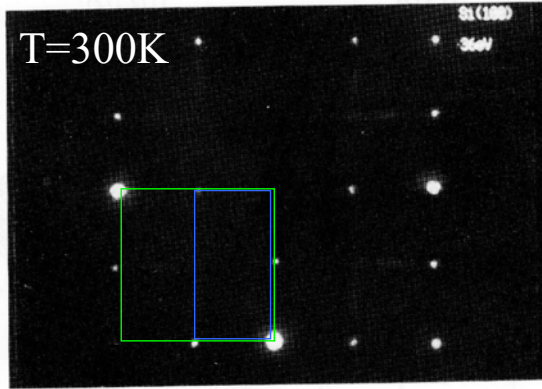
再構成(reconstruction)

Si(001)

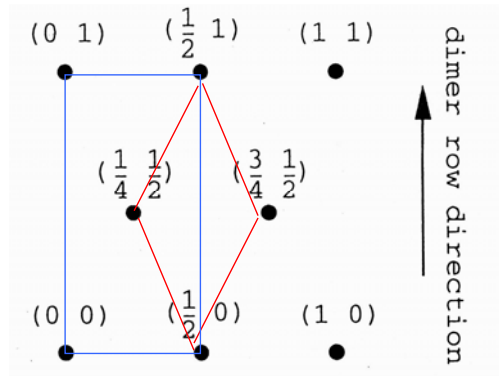


電子線回折

Phys. Rev. B 49(1994)4810.

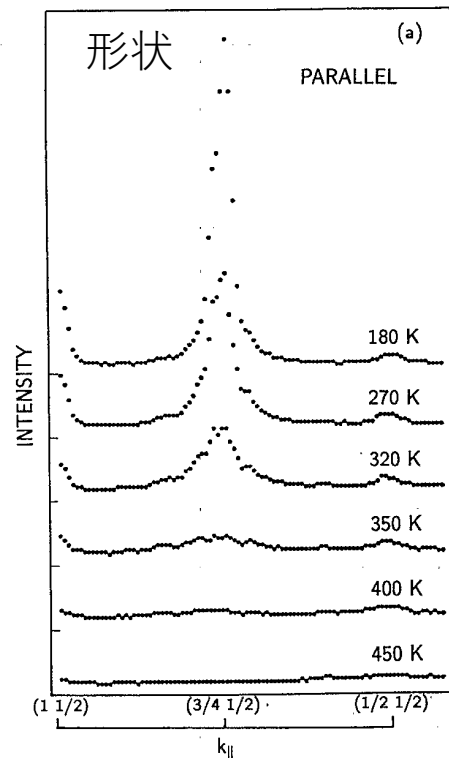
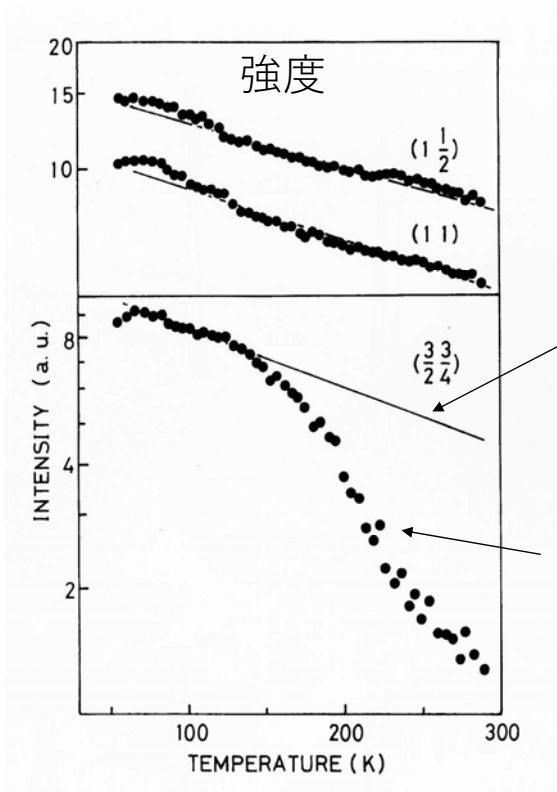


高温で 2×1



低温で $c(4 \times 2)$

回折強度・形状の温度依存性 (実験)



Phys. Rev. B 49, 4810 (1994)

ローレンツ成分

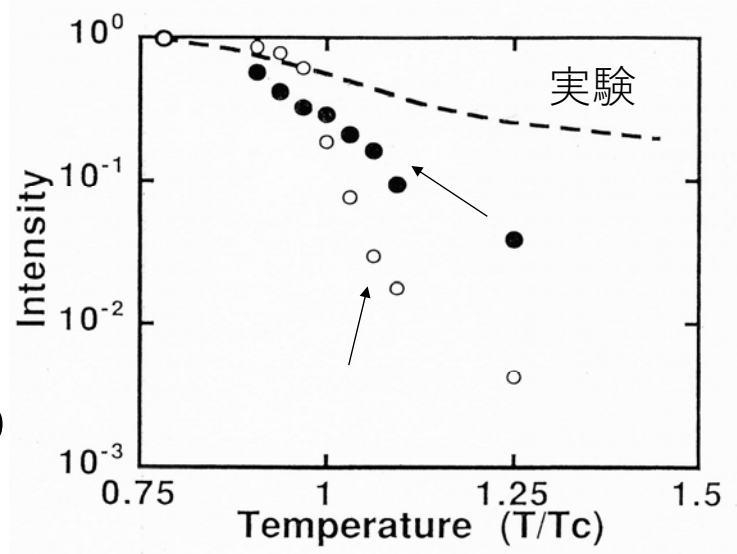
相転移近傍のふるまい

境界のエネルギー

ゼーマンエネルギー

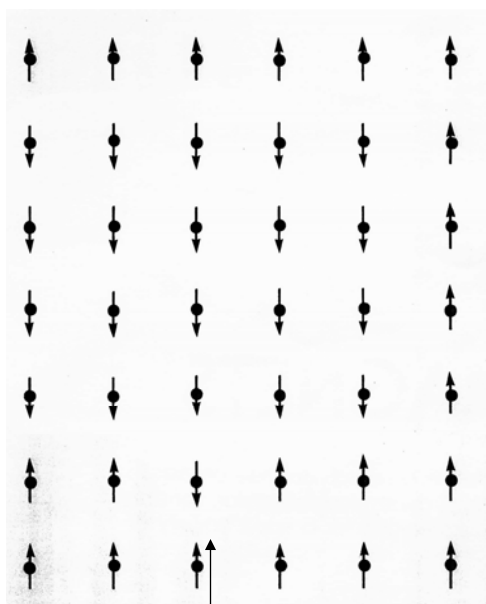
$$d > 2: JL^{d-1} - hL^{d/2} > 0$$

$$d \leq 2: JL^{d-1} - hL^{d/2} < 0$$



Phys. Rev. B 49, 14774 (1994)

ランダムな場の影響と次元性



次元： d

システムのおきさ： L

ランダム磁場： h

$$\langle h \rangle = 0$$

$$\sqrt{\langle h^2 \rangle} \propto \sqrt{L^d}$$

スピン間相互作用： J

境界があるとき, , ,

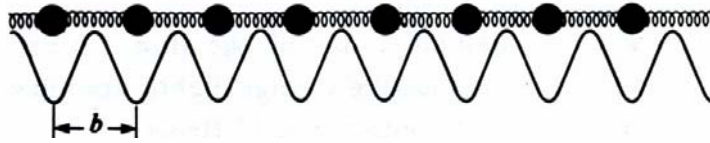
Phys. Rev. Lett. 53, 1747 (1984); Phys. Rev. Lett. 59, 1829 (1987)

整合相と不整合相

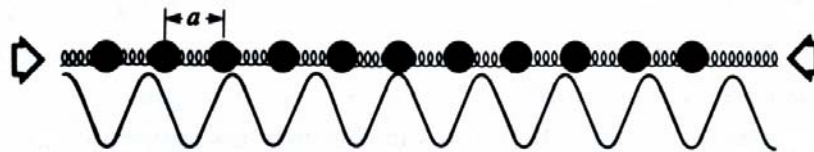
基盤の周期：b

吸着層の周期：a

b/a=有理数



b/a=無理数



吸着層の並進移動 \rightarrow エネルギー不変

不整合な吸着層：

秩序変数が連続な対称性を持つ系

次元が2以下のとき、長距離秩序を持たない。

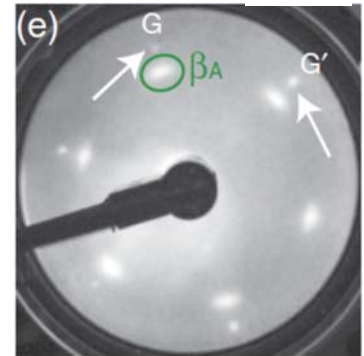
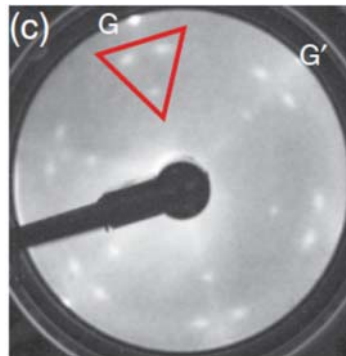
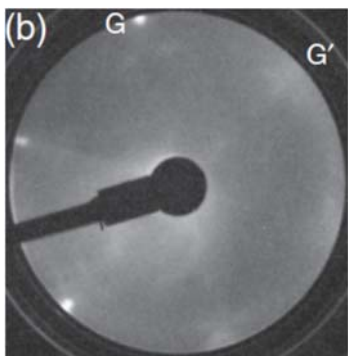
(B. Jancovici, PRL 19 (1967) 20; N.D. Mermin & H. Wagner, PRL 17 (1966) 1133.)

酸素分子（スピン1）2次元吸着層

$O_2 \ ^3\Sigma_g^- \ (S=1, J=1)$ on Ag(111) α

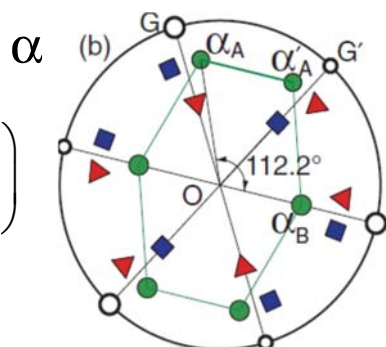
PRB 84, 064128 (2011)

β

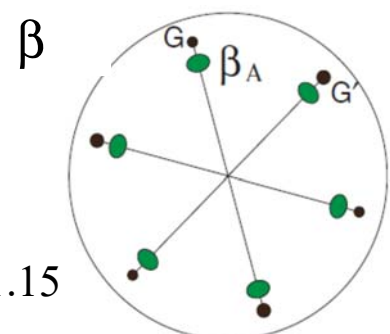


不整合

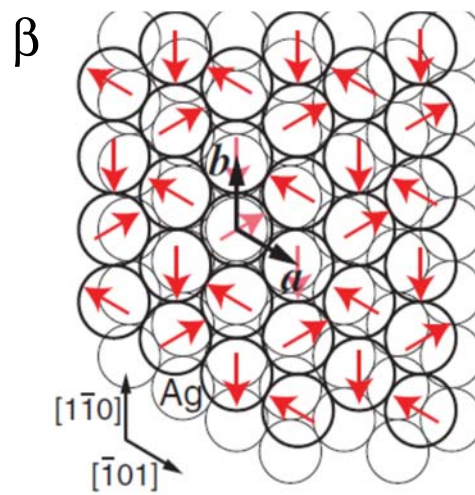
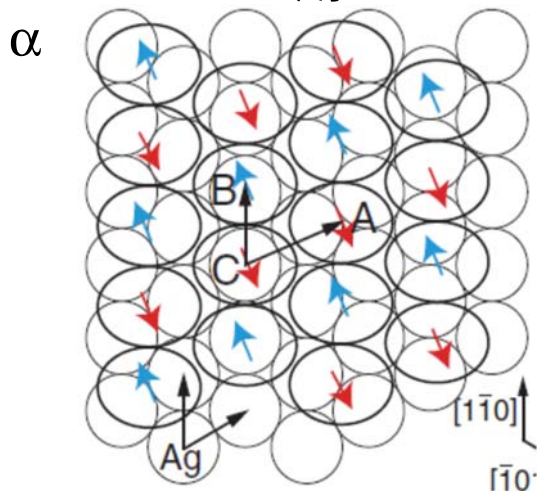
$$\begin{pmatrix} 1.1 & 0 \\ 0.23 & 1.55 \end{pmatrix}$$



1.15 x 1.15



$S=1, J=1$ O_2-O_2 : 反強磁性相互作用



$J_z = \pm 1$: (横向)

歪んだ3角形構造

$J_z = 0$: (直立) 正三角形

スピンは 120° 構造か?

磁気構造は未解明

PRB **84**, 064128 (2011); PRB **93**, 081408 (2016)