

# 固体電子工学

## 第6回 波の回折と逆格子

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

# Fourier 変換

周期的な関数

$$f(x+L) = f(x)$$

$f(x)$  は Fourier 変換できる

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i\frac{2\pi n}{L}x} f_n$$

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$$

$$i = \sqrt{-1}$$

3次元の場合

$$f(x+L_x, y, z) = f(x, y, z)$$

$$f(x, y+L_y, z) = f(x, y, z)$$

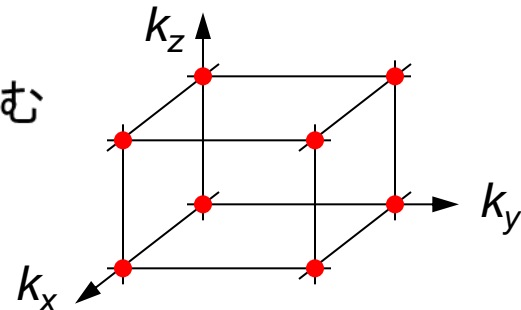
$$f(x, y, z+L_z) = f(x, y, z)$$

$$f(x, y, z) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{i\left(\frac{2\pi h}{L_x}x + \frac{2\pi k}{L_y}y + \frac{2\pi l}{L_z}z\right)} f_{hkl}$$

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad \text{とすると}$$

$$\vec{k} = \left( \frac{2\pi}{L_x} h, \frac{2\pi}{L_y} k, \frac{2\pi}{L_z} l \right) \quad h, k, l: \text{整数}$$

$\vec{k}$  は格子を組む



# 結晶の逆格子

結晶格子の並進対称性： $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ の周期性

ただし、 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ は必ずしも直交しない ( $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j \neq 0 (i \neq j)$ )

格子点  $\vec{r}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$   $n_1, n_2, n_3$  : 整数

逆格子点  $\vec{G}_h = h_1 \vec{g}_1 + h_2 \vec{g}_2 + h_3 \vec{g}_3$   $h_1, h_2, h_3$  : 整数

$$\boxed{\vec{a}_i \cdot \vec{g}_j = 2\pi \delta_{ij}} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

$$\vec{r}_n \cdot \vec{G}_h = 2\pi(n_1 h_1 + n_2 h_2 + n_3 h_3) \quad e^{i\vec{r}_n \cdot \vec{G}_h} = 1$$

$$A = \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{a}_3 \end{pmatrix}, G = \begin{pmatrix} \vec{g}_1 \\ \vec{g}_2 \\ \vec{g}_3 \end{pmatrix} \text{としたとき } G^T A = 2\pi I \text{ ただし } I \text{ は単位行列}$$

$$\text{従って } G = 2\pi(A^{-1})^T$$

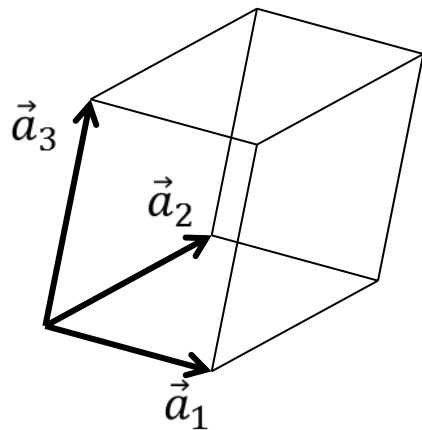
# 結晶の逆格子

## 3次元の場合

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_C} \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V_C} \quad \vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V_C}$$

$$V_C = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad \text{単位胞の体積}$$

## ベクトル解析の復習



1.  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  を稜とする6面体の体積は

$$|\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$$

で与えられる。

2. 次の関係が成り立つ

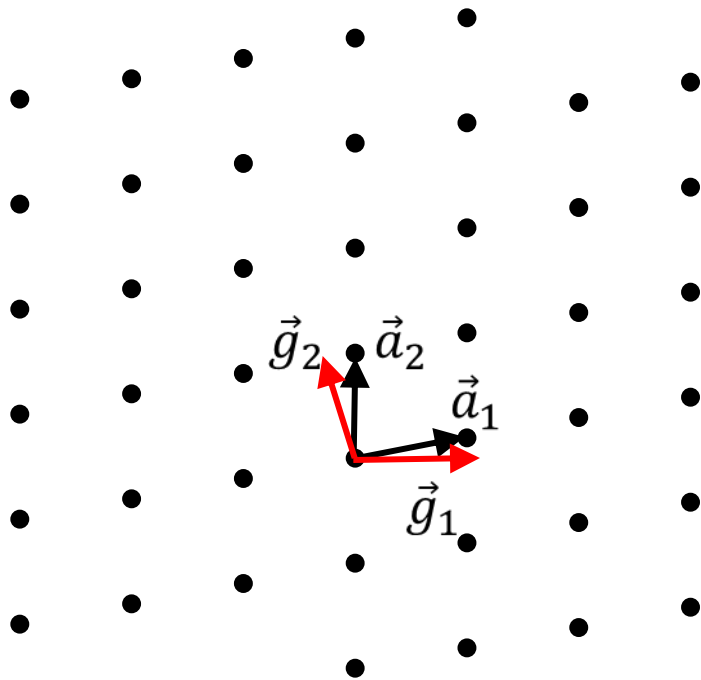
$$\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = \vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)$$

## 逆格子点

$\vec{G}_h$ が逆格子点  $\longleftrightarrow$  すべての格子点  $\vec{r}_n$  に対し

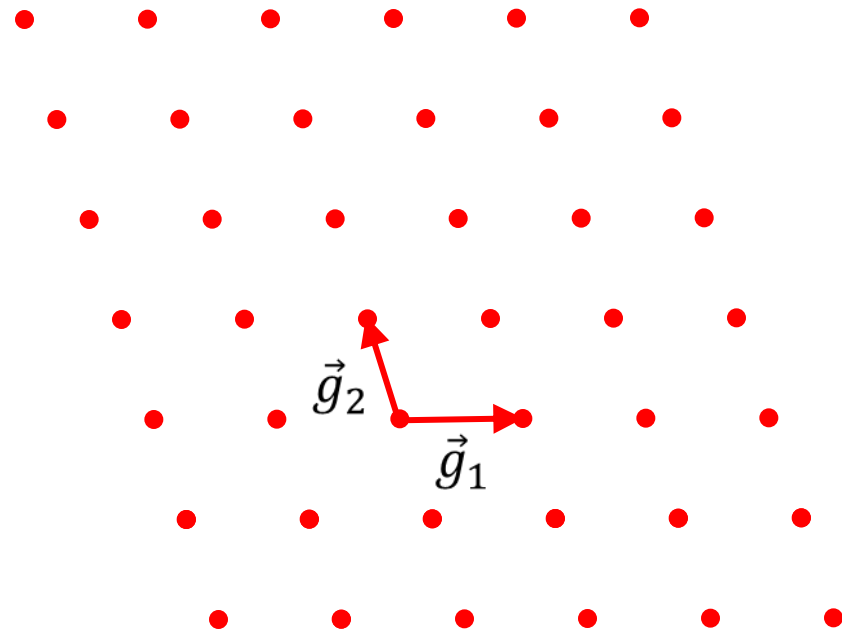
$$\vec{r}_n \cdot \vec{G}_h = 2\pi m \quad m:\text{整数}$$

# 2次元格子の例



格子

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



逆格子

$$\vec{G}_h = h_1 \vec{g}_1 + h_2 \vec{g}_2$$

# 3次元格子

格子

逆格子

---

単純

単純

面心

体心

体心

面心

# 逆格子による Fourier 変換

関数  $f(\vec{r})$  が結晶の並進対称性を持つとき

すなわち

$$f(\vec{r} + \vec{r}_n) = f(\vec{r})$$

関数の例: 結晶中の基底状態の  
電子密度、電荷密度、等

を満たすとき、

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

と展開できる。ここに和は逆格子点について行う。

$f_{\vec{G}}$  は次で与えられる。

$$f_{\vec{G}} = \frac{1}{V_C} \int_{V_C} d\vec{r} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} f(\vec{r})$$

ここに積分は1つの単位胞について行う。



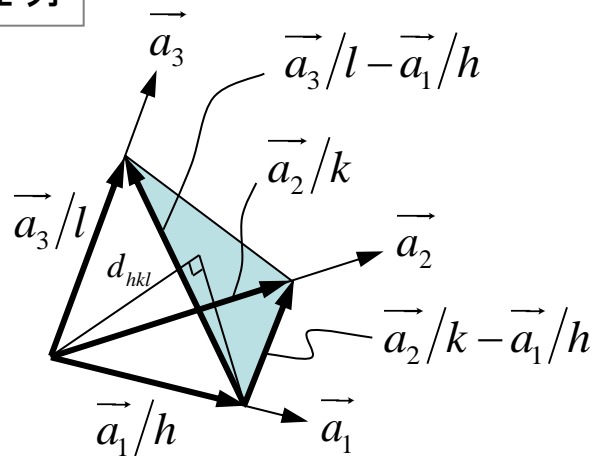
# 格子面と逆格子の関係

ミラー指数  $(hkl)$  の格子面に対し  $\vec{G}_{hkl} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$  は格子面に垂直で

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

ここに  $d_{hkl}$  は  $(hkl)$  面の最小間隔である。

証明



$(hkl)$  面に垂直なベクトル

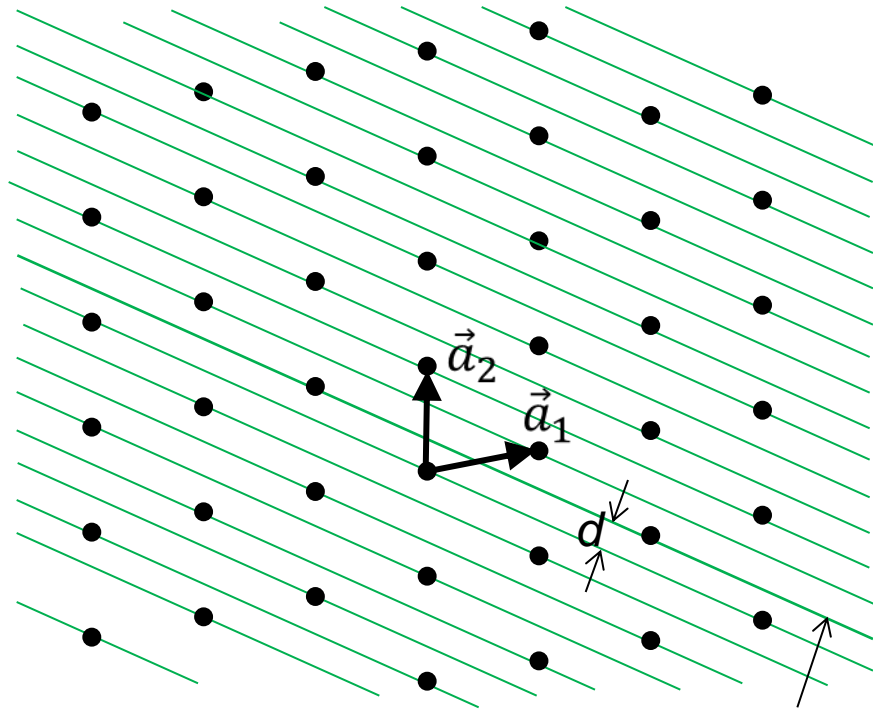
$$\begin{aligned} & \left( \frac{\vec{a}_2}{k} - \frac{\vec{a}_1}{h} \right) \times \left( \frac{\vec{a}_3}{l} - \frac{\vec{a}_1}{h} \right) \\ &= \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{kl} - \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_3}{hl} - \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_1}{kh} \\ &= \frac{1}{hkl} \frac{V_C}{2\pi} \vec{G}_{hkl} \end{aligned}$$

従って  $\vec{G}_{hkl}$  は  $(hkl)$  面に垂直

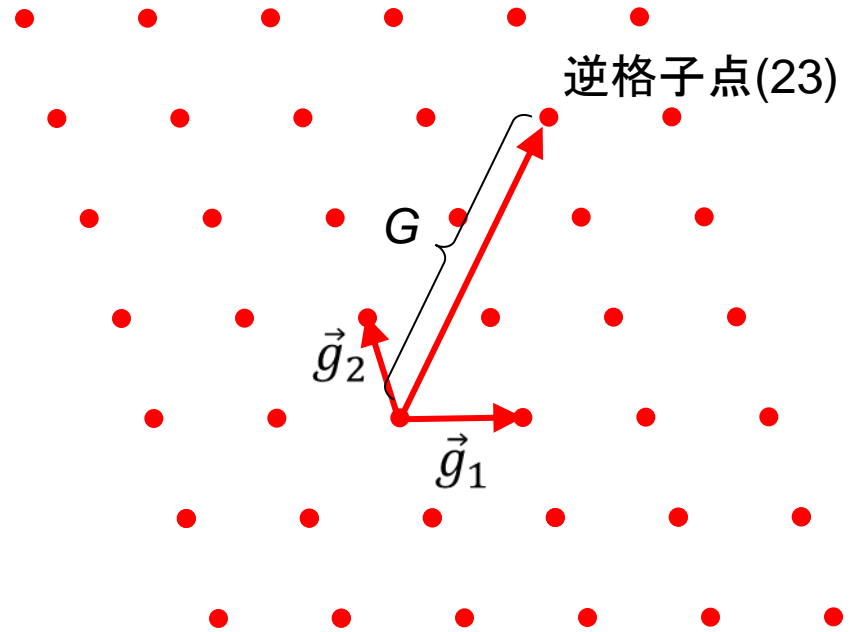
原点から  $(hkl)$  面までの距離

$$d_{hkl} = \frac{\frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \vec{G}_{hkl}}{|\vec{G}_{hkl}|} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$$

# 2次元格子の例



格子

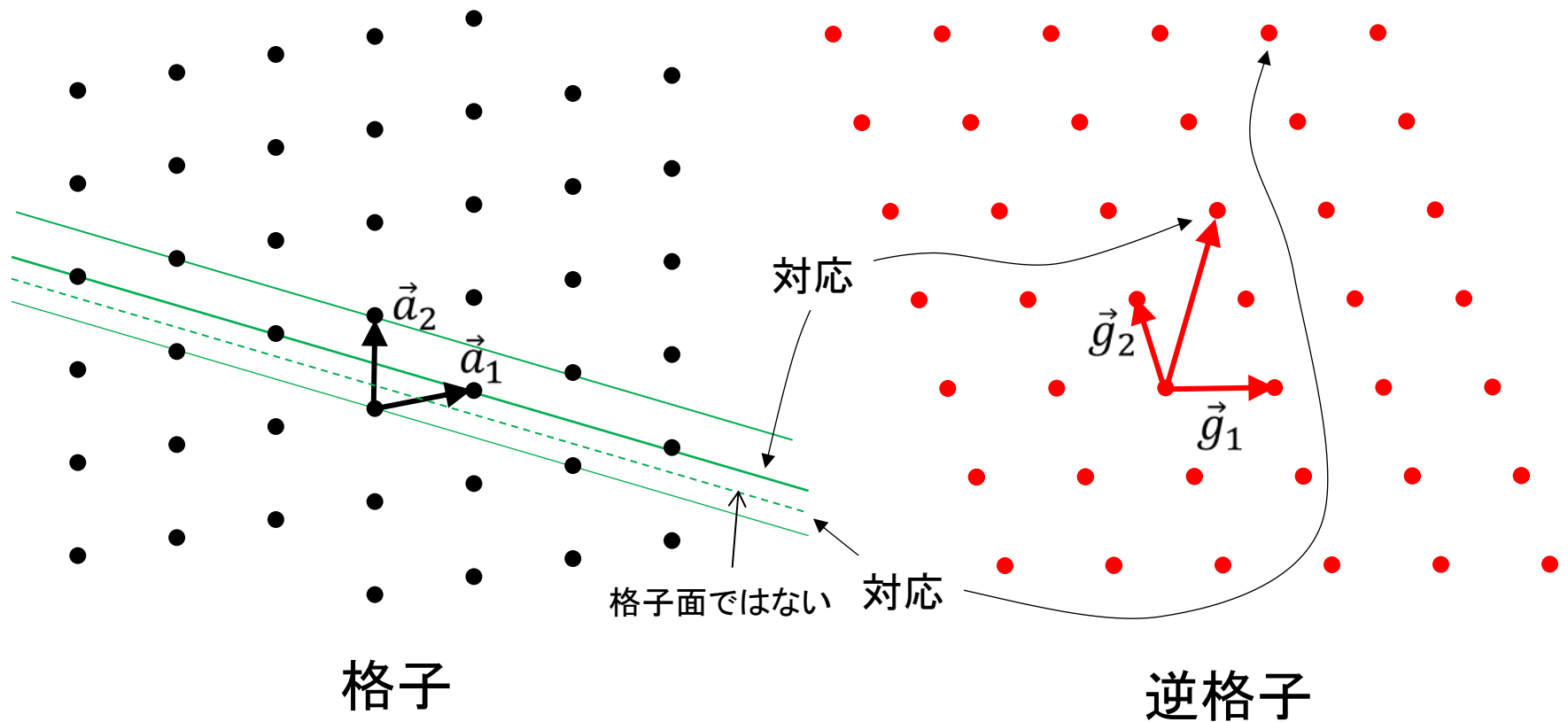
格子面  
ミラー指数(23)

逆格子

逆格子点の方向は格子面に垂直方向

長さの関係は  $G \cdot d = 2\pi$

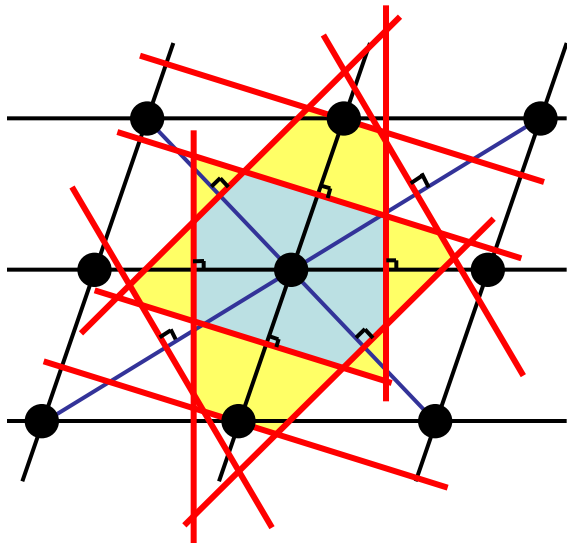
原点から逆格子点を結ぶベクトルを考える。平行なベクトルの内、最も長さの短い逆格子点が格子面に対応する



格子面を与えるには  $h, k, l$  は互いに素でなければならない。(ミラー指数の定義と一致)

# ブリルアン・ゾーン

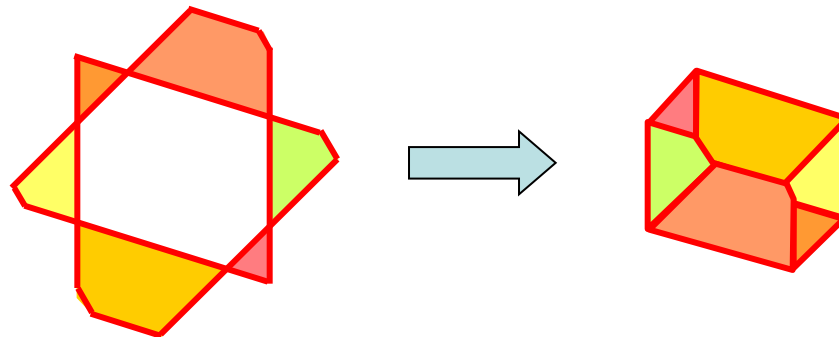
原点と逆格子点の垂直2等分面で囲まれた多面体で逆格子空間を分割



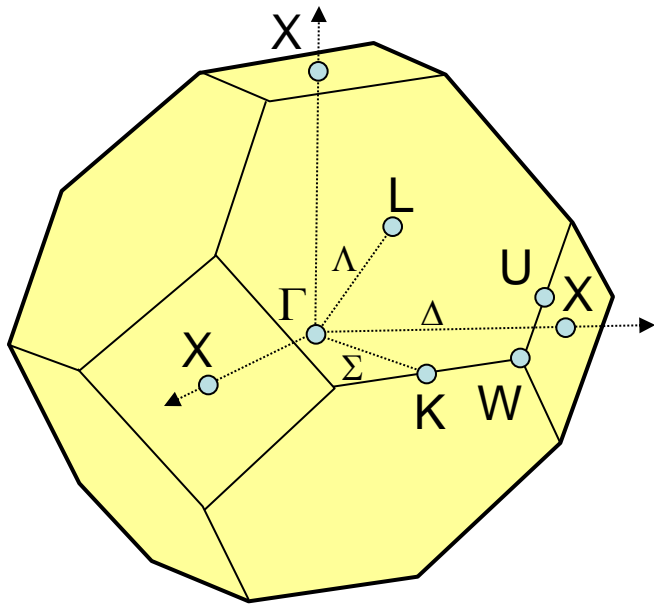
**第1ブリルアン・ゾーン** 原点を含む最小の領域  
逆格子空間でのウィグナー・ザイツ・セル

**第2ブリルアン・ゾーン** 第1ブリルアン・ゾーンに辺で  
接し原点に次に近い領域を  
集めたもの

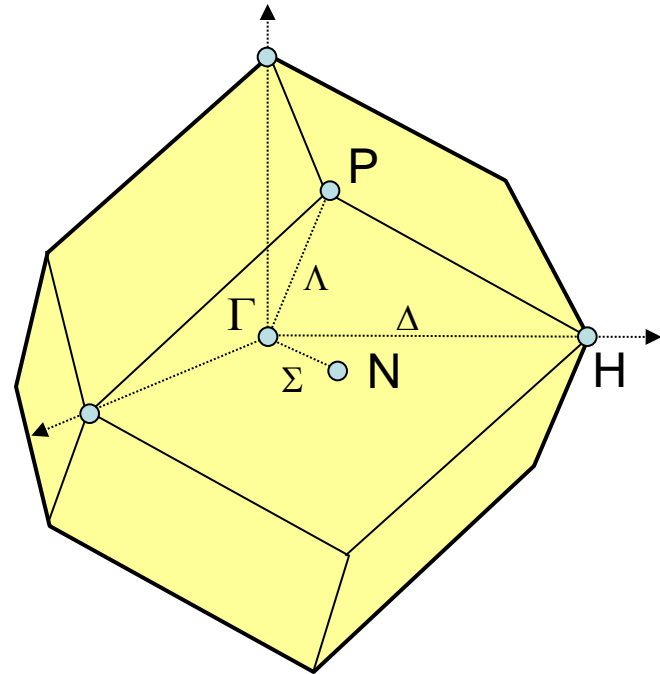
第2ブリルアン・ゾーンの配置を変えると、第1ブリルアン・ゾーンと同じ形になる



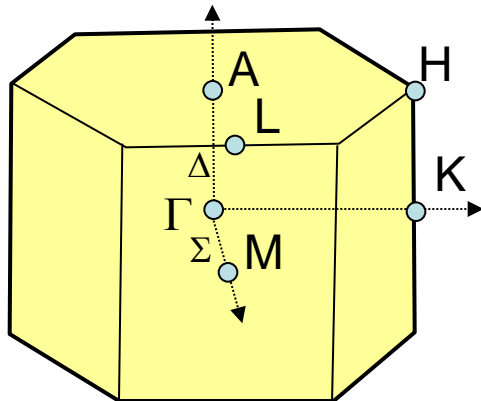
面心立方格子 fcc



体心立方格子 bcc



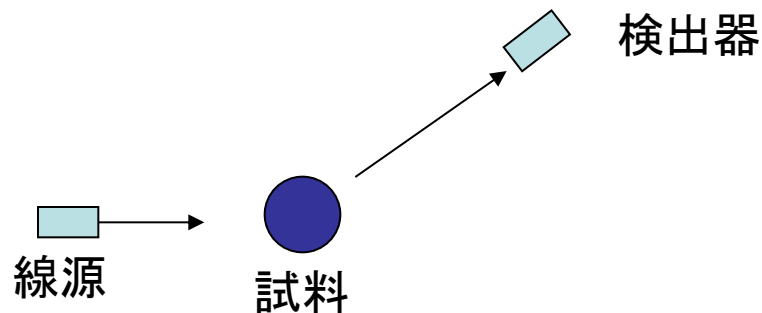
六方格子 hex



記号: 対称性の高い点  
 表面上の点: ローマ字  
 内部の点: ギリシャ文字  
 いずれも大文字

# 回析実験

未知の構造の決定や構造パラメータの正確な測定  
回析過程が固体の原子構造の周期的性質に最も敏感



線源 : X線  
電子線  
中性子線  
原子線

線源と試料の間の相互作用

弾性的 elastic エネルギー交換を伴わない  
非弾性的 inelastic エネルギー交換を伴う

# 構造解析の方法

測定線源 : X線、電子線、中性子線、原子線

線源の波長  $\lambda$  : 分解能を決める

波長  $\lambda$  とエネルギー  $E$  の関係

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{ド・ブロイ(de Braglie) の関係} \quad h: \text{プランク定数、} p: \text{運動量}$$

質量を持つ粒子(電子線、中性子線、原子線)

$$E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

電子  $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$   
 中性子  $m_n = 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$   
 $\alpha$ 線(He原子)  $m = 4m_n$

光(質量=0)

$$E = pc \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E} \quad c: \text{光速}$$

$$\lambda = 1 \text{ \AA}$$

電子	150 eV
中性子	0.082 eV
$\alpha$ 線	0.02 eV
光	12000 eV

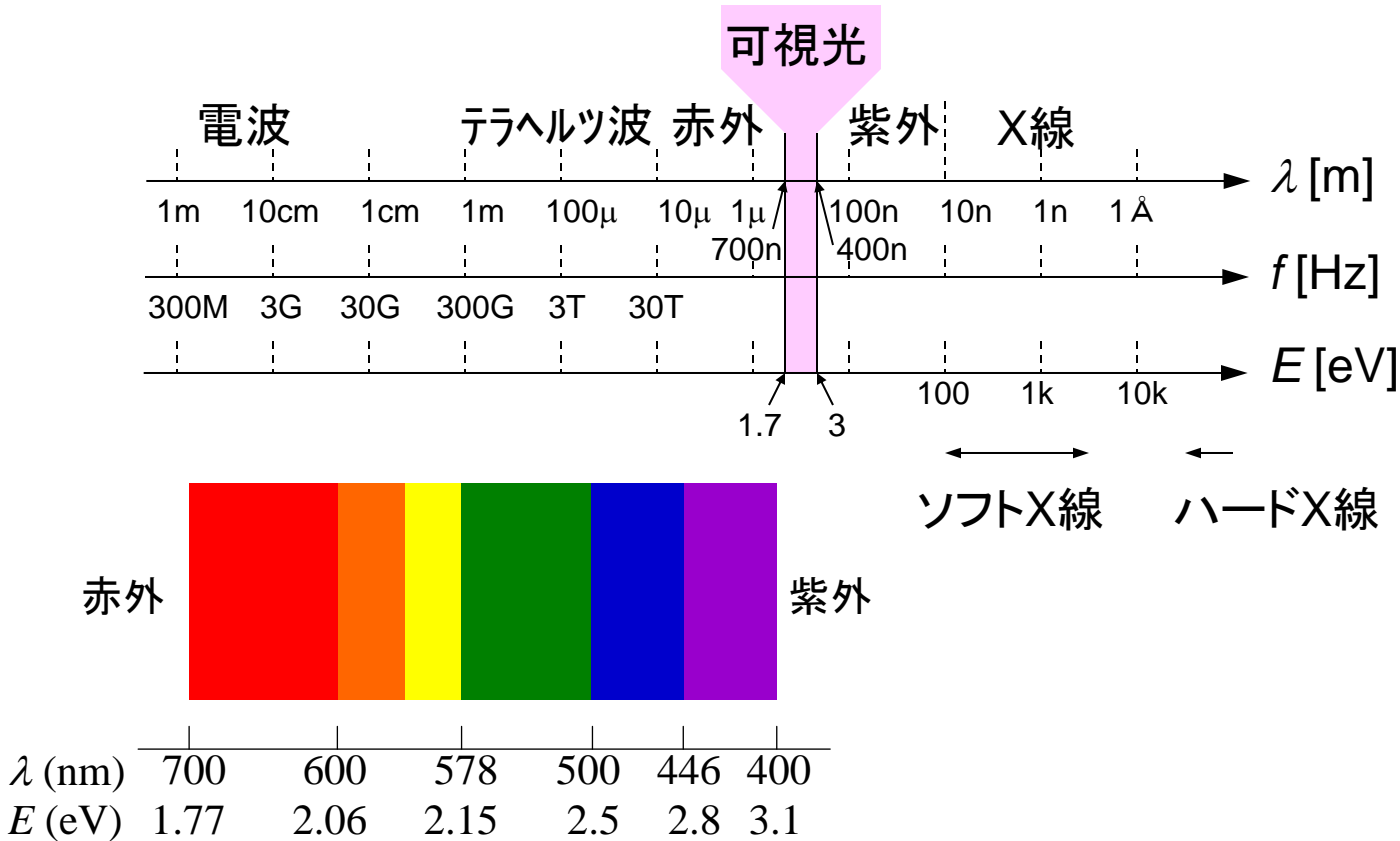
電子	10 eV ~ 1 keV	固体表面の構造(10~50 Å)
中性子 軽い原子	10 meV ~ 1 eV	固体表面の構造(10~50 Å) 異なる原子番号の原子の区別
光	1 keV ~ 100 keV	固体内部構造 (~数mm)

# X線

周波数  $f$

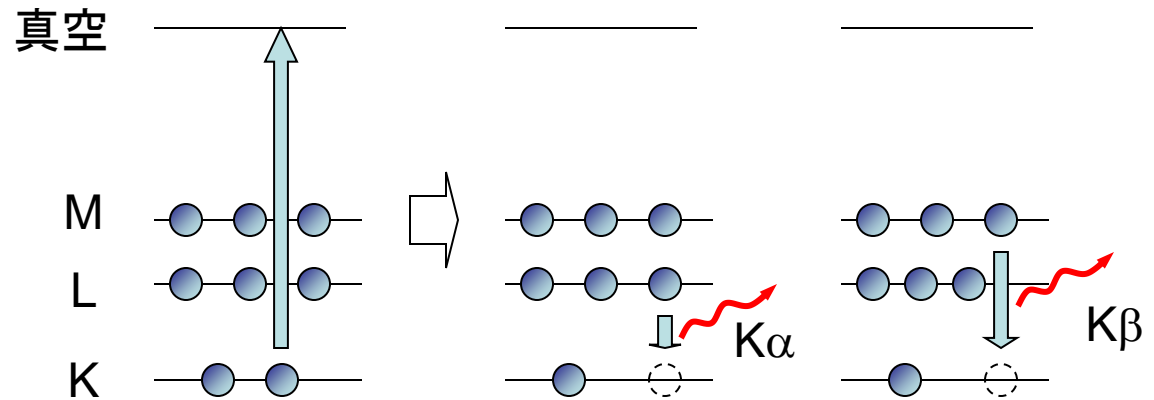
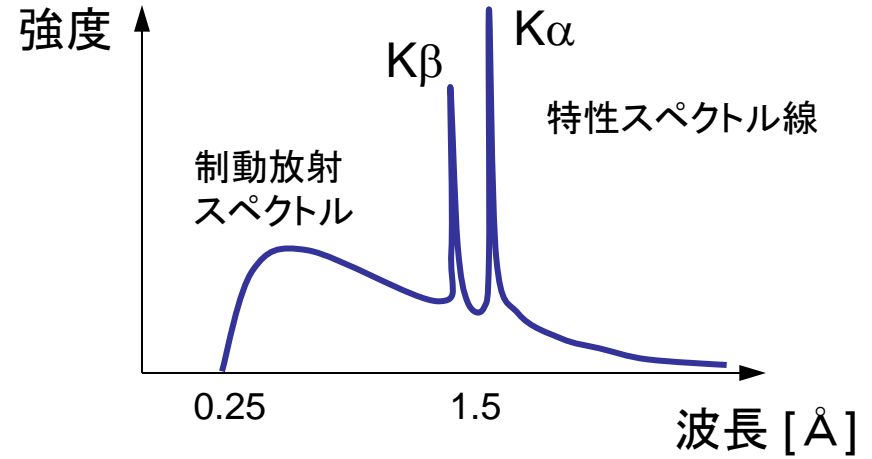
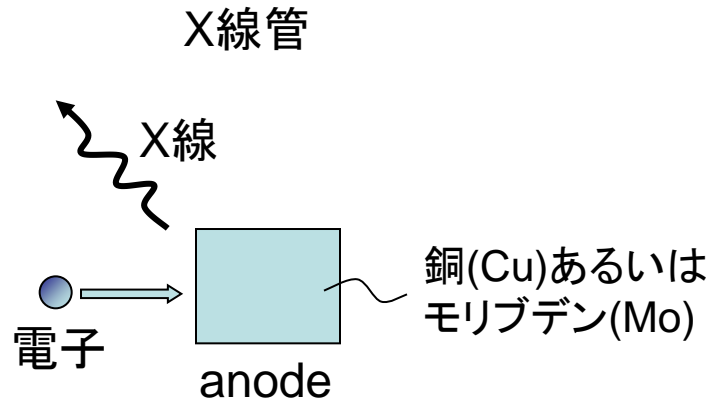
波長  $\lambda = \frac{c}{f}$       光速  $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

エネルギー  $E = hf$       プランク定数  $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$

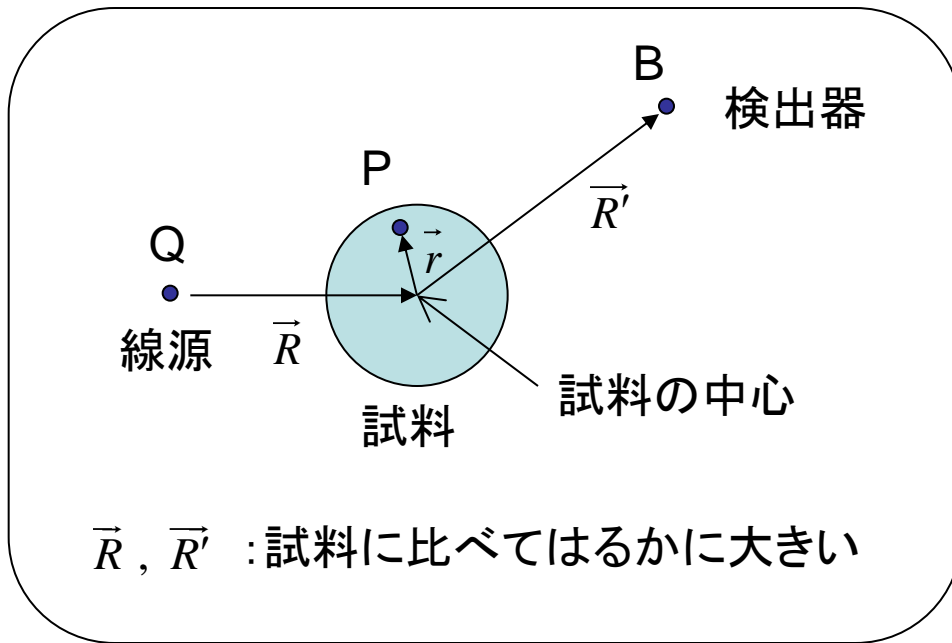




# X線源



# 回析の運動学的理論

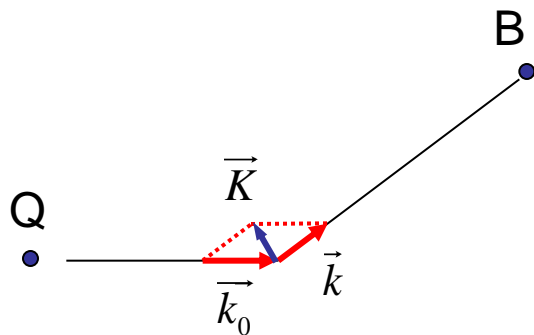


点Pにおける入射波の振幅

$$A_p = \frac{A_0}{|\vec{R}|} e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{R} + \vec{r}) - i\omega_0 t}$$

点Pで散乱した波の点Bにおける振幅

$$A_B = \int d\vec{r} \frac{A_p}{|\vec{R}' - \vec{r}|} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{r})}$$



$$A_B = \frac{A_0}{RR'} e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{R} + \vec{k} \cdot \vec{R}') - \omega_0 t} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}}$$

$$\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$$

検出器での測定量 = 波の強度

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

$$I \propto |A_B|^2 \propto \left| \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} \right|^2$$

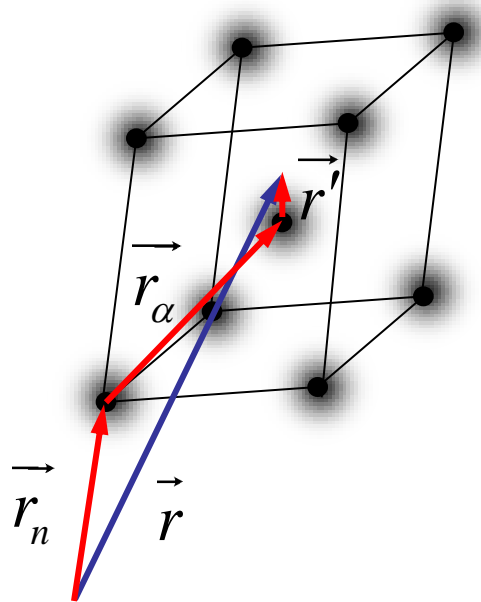
$$I \propto |\rho_{\vec{K}}|^2 \quad \rho_{\vec{K}} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

$$\rho_{\vec{K}} = \sum_n e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_n} \sum_{\alpha} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_{\alpha}} f_{\alpha\vec{K}}$$

電荷密度  $\rho(\vec{r})$  : 原子の周りに集中

$$f_{\alpha\vec{K}} = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'}$$

原子 $\alpha$ の周りでの積分



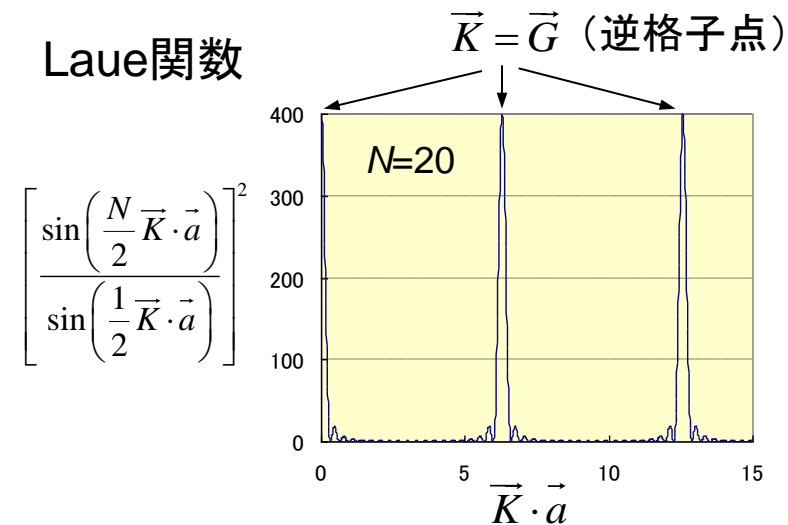
$$\vec{r} = \vec{r}_n + \vec{r}_\alpha + \vec{r}'$$

↑ ↑  
 格子点      原子位置

$$|\rho_{\vec{K}}|^2 = \left| \sum_n e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_n} \right|^2 \left| \sum_{\alpha} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_{\alpha}} f_{\alpha\vec{K}} \right|^2$$

$$= \left[ \frac{\sin\left(\frac{N_1}{2} \vec{K}\cdot\vec{a}_1\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{K}\cdot\vec{a}_1\right)} \right]^2 \left[ \frac{\sin\left(\frac{N_2}{2} \vec{K}\cdot\vec{a}_2\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{K}\cdot\vec{a}_2\right)} \right]^2 \left[ \frac{\sin\left(\frac{N_3}{2} \vec{K}\cdot\vec{a}_3\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{K}\cdot\vec{a}_3\right)} \right]^2$$

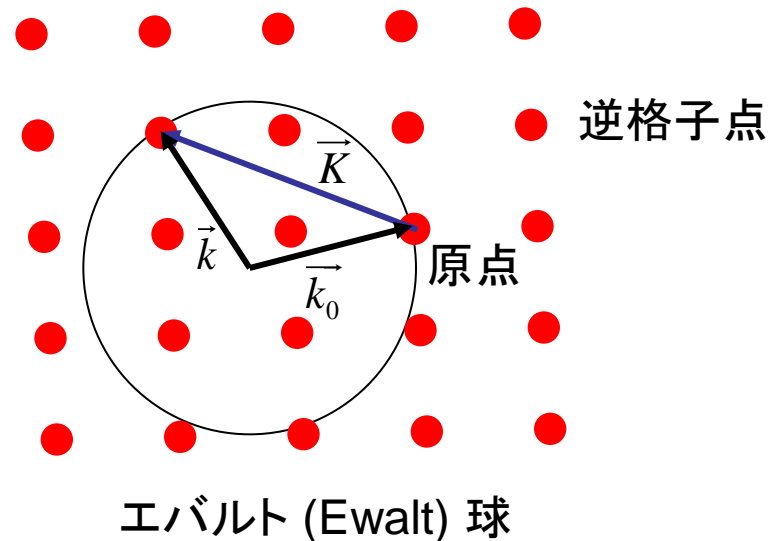
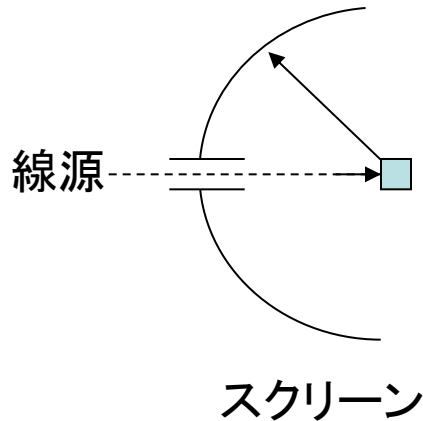
Laue関数



$$I \propto |\rho_{\vec{K}}|^2 \quad \rho_{\vec{K}} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

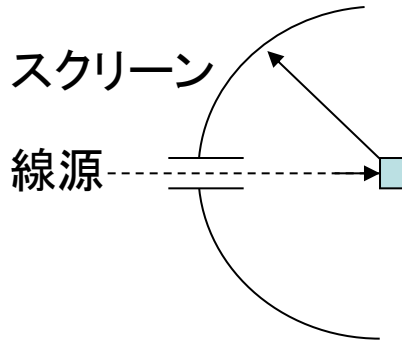
$$|\rho_{\vec{K}}|^2 \propto \begin{cases} N^2 |\rho_{\vec{G}}|^2 & \vec{K} = \vec{G} \text{ (逆格子点) の時} \\ \sim N & \vec{K} \neq \vec{G} \text{ の時} \end{cases} \quad N = N_1 N_2 N_3 : \text{格子点の数}$$

ラウエの条件:  $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}$  を満たす特別な点で強度が大きくなる



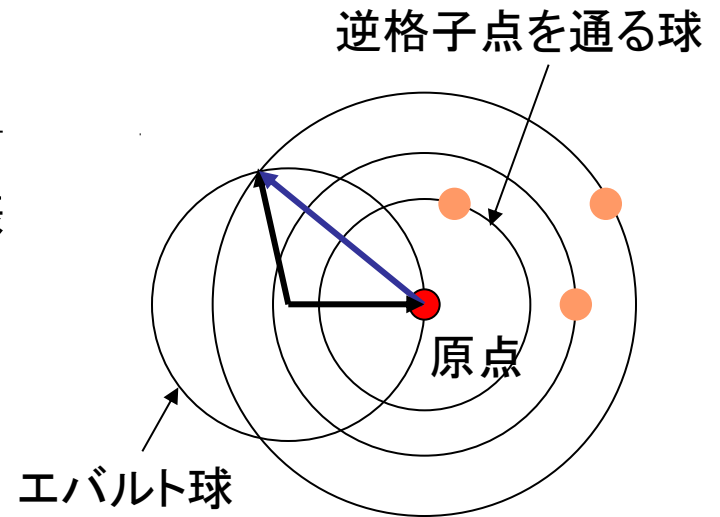
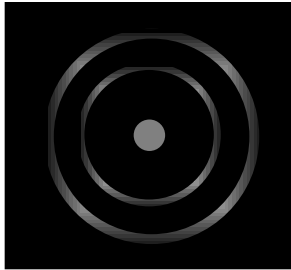
逆格子空間の原点が乗った半径  $k$  の球を描く。この球上に他の逆格子点に乗っているとき散乱強度が大きい

# X線回折実験法



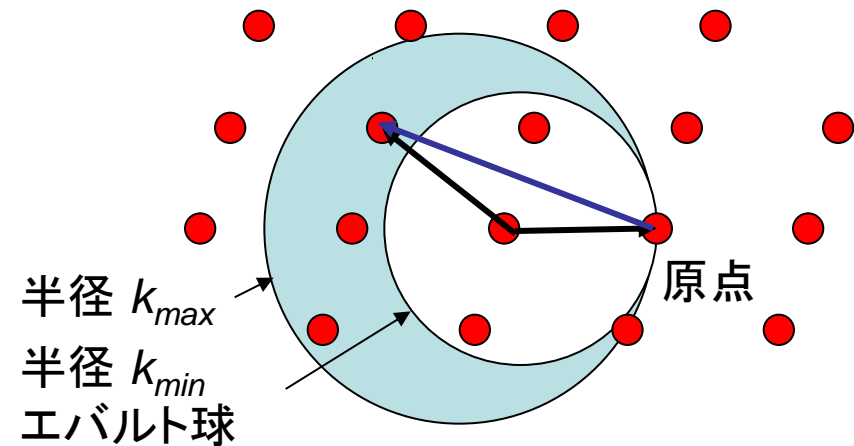
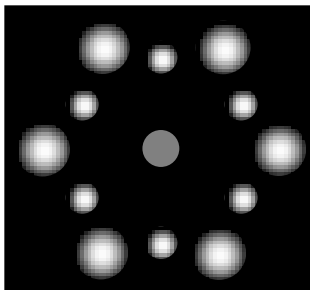
## 粉末試料解析法

結晶  $\Rightarrow$  粉末 結晶の向きが一様

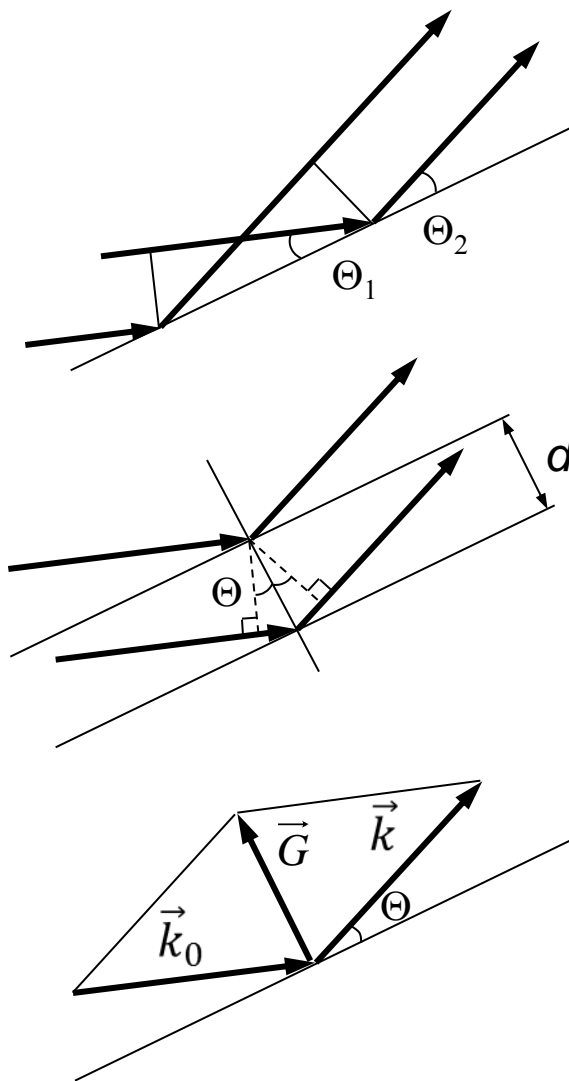


## ラウエ法

波数  $k_{min} < k < k_{max}$  に連続的に分布したX線を用いる



# ブラッグ反射



$\Theta_1 = \Theta_2$  のとき、面での反射波の位相は常に揃う

2つの面での反射が強め合う条件

$$2d \sin \Theta = n\lambda$$

$\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}_0$  に対する条件で表すと  
 $\vec{G}$  は結晶面に垂直で

$$G = 2k \sin \Theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta = \frac{2\pi n}{d}$$

ブラッグ反射の条件とは  
 $\vec{G}$  が逆格子点である  
と等価

逆格子空間での逆格子点の方位ベクトル = ミラー指数  $(h, k, l)$  の格子面  
= 回折の条件

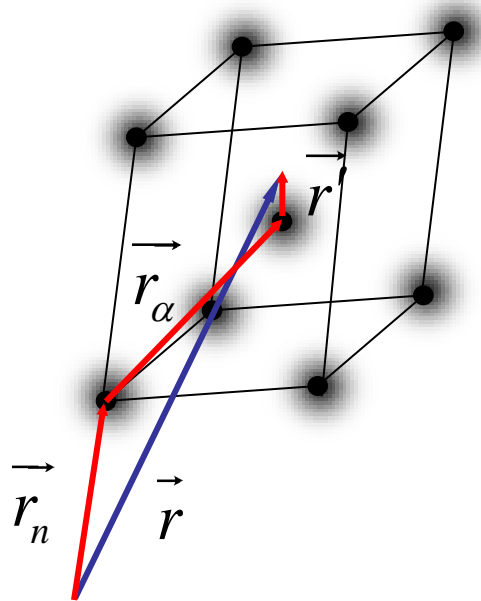
# 結晶構造因子

$$I \propto |\rho_{\vec{K}}|^2 \quad \rho_{\vec{K}} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} = \sum_n e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_n} \sum_{\alpha} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_{\alpha}} f_{\alpha\vec{K}}$$

電荷密度  $\rho(\vec{r})$  : 原子の周りに集中

$$f_{\alpha\vec{K}} = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'}$$

原子 $\alpha$ の周りでの積分



$$|\rho_{\vec{K}}|^2 = \left| \sum_n e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_n} \right|^2 \left| \sum_{\alpha} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_{\alpha}} f_{\alpha\vec{K}} \right|^2$$

結晶構造因子

$$F_{\vec{K}} = \sum_{\alpha} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_{\alpha}} f_{\alpha\vec{K}}$$

すべて同じ原子で構成されている場合には

$$S_{hkl} = \sum_{\alpha} e^{-i2\pi(h\alpha_1 + k\alpha_2 + l\alpha_3)}$$

$$\vec{K} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 \quad h, k, l: \text{整数}$$

$$\vec{r}_{\alpha} = \alpha_1\vec{a}_1 + \alpha_2\vec{a}_2 + \alpha_3\vec{a}_3 \quad 0 \leq \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 < 1$$

$$\vec{r} = \vec{r}_n + \vec{r}_{\alpha} + \vec{r}'$$

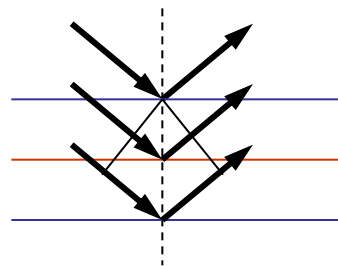
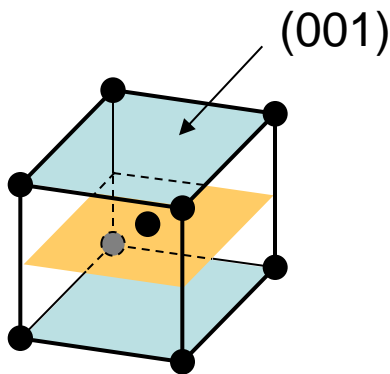
↑                    ↑  
格子点            原子位置

# 体心立方格子の場合

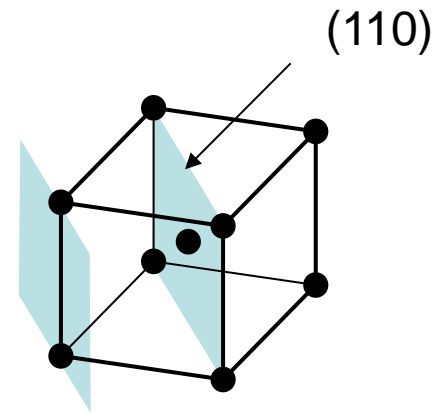
原子位置  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

$$S_{hkl} = 1 + e^{-i\pi(h+k+l)}$$

$$= \begin{cases} 2 & (h+k+l = \text{偶数}) \\ 0 & (h+k+l = \text{奇数}) \end{cases}$$



間に格子面があり、この面での反射による干渉で消える



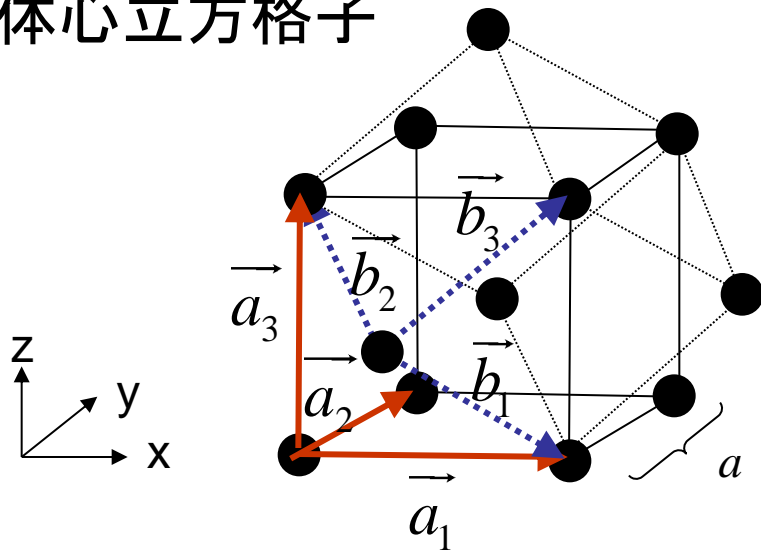
間に格子面が無いのでブラッグ反射がそのまま適用できる

慣用単位胞で考えたための問題、基本単位胞をとればおこらない

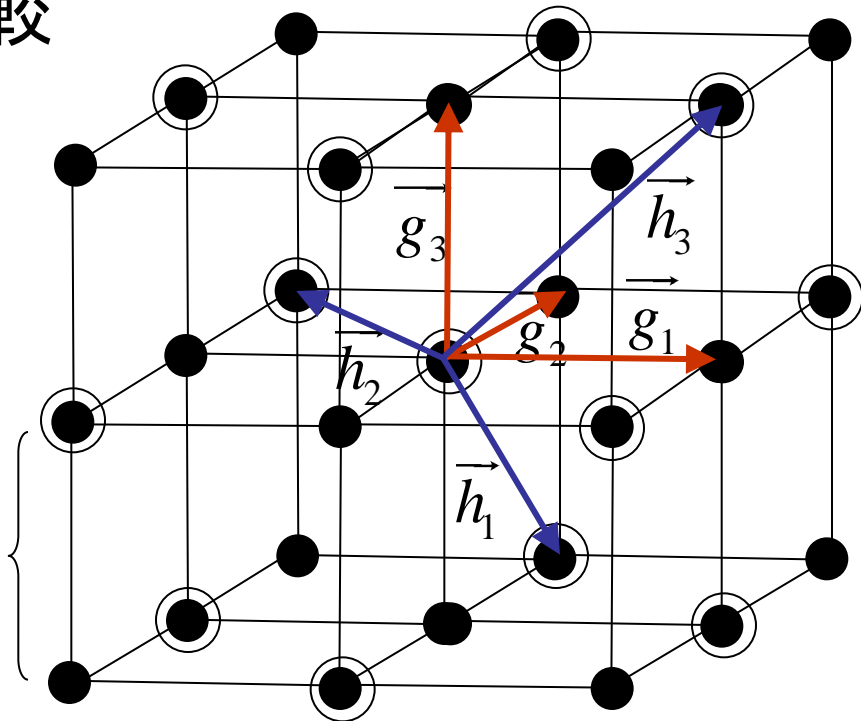


# 慣用単位胞と基本単位胞の比較

## 体心立方格子



$$\frac{2\pi}{a}$$



	格子ベクトル	逆格子ベクトル	逆格子点
慣用 単位胞	$\vec{a}_1 = (a, 0, 0)$ $\vec{a}_2 = (0, a, 0)$ $\vec{a}_3 = (0, 0, a)$	$\vec{g}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0\right)$ $\vec{g}_2 = \left(0, \frac{2\pi}{a}, 0\right)$ $\vec{g}_3 = \left(0, 0, \frac{2\pi}{a}\right)$	●
基本 単位胞	$\vec{b}_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right)$ $\vec{b}_2 = \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$ $\vec{b}_3 = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$	$\vec{h}_1 = \left(0, \frac{2\pi}{a}, -\frac{2\pi}{a}\right)$ $\vec{h}_2 = \left(-\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, 0\right)$ $\vec{h}_3 = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{a}\right)$	○

- 基本単位胞で見ると逆格子は面心立方
- 慣用単位胞では基本単位胞の逆格子点の他に別の逆格子点が追加されている
- 追加された逆格子点は  $S_{hkl} = 0$  の点に対応