

用語解説(45)

『固体表面の原子振動』

大 島 忠 平

早稲田大学理工学部応用物理
〒169 新宿区大久保 3-4-1

表面フォノンポラリトン (Surface Phonon Polariton)¹⁾

誘電体や化合物半導体の表面近傍に存在する素励起で、電磁波と光学フォノンの連成波。表面フォノンポラリトンの振動数は化合物内部の光学フォノンの横波の振動数 (ω_T) と縦波の振動数 (ω_L) の間に存在する。固体内部のフォノンポラリトンは横波であり、その振動数はゼロから ω_T の領域と ω_L 以上の2つの振動数領域に存在し、 ω_T から ω_L の間に振動数のギャップがある。このギャップ内に、表面フォノンポラリトンは存在する。表面フォノンポラリトンの振動振幅は内部に入るにつれて減衰し、この減衰率は波の波長程度である。表面フォノンポラリトンは横波成分だけでなく、縦波成分を含むために荷電粒子と強く相互作用する。また表面フォノンポラリトンの電場は真空と接する固体表面で最大となり、真空側にも、表面ポラリトンの波長の程度電場をしみ出す。このため、真空側から表面に近づく電子や、固体表面から真空へ放出された電子と強く相互作用し、エネルギーを交換する。固体内部の低速電子の非弾性散乱による平均自由行程や電気伝導度に大きな影響を与える。

薄い膜状の結晶の場合、膜の表と裏に励起される表面フォノンポラリトンが干渉して、振動方向が膜の中心に関して対称と反対称の電場の分布を持つ2つの新しいモードが発生する。それらの振動数や速度は膜厚とポラリトンの波長の比によって著しく変わる。球状結晶の表面や結晶内のポイド表面にも固有の表面フォノンポラリト

ンが発生する。

表面フォノンポラリトンは全反射減衰法、ラマン分光法、電子エネルギー損失分光法によって測定される。古くは表面フォノンと呼ばれたり、Fuchs-Kliwer 波と呼ばれていた。

1) 潮田資勝：物性 12-2, 587 (1974)。

表面フォノン (Surface Phonon)¹⁾

物質の表面数原子層に局在する原子振動の波で表面に沿って伝播する素励起。固体表面では、原子間の結合が切れているため、原子配列や電子状態は固体の内部とは異なる。このため原子変位や振動数の点で固体内部と異なった原子振動に関する基準振動モードが発生する。この振動モードの振動数が、バルクフォノンのエネルギーギャップ内に落ち込むか、バルクフォノンのエネルギーバンドより高くなった場合、バルクモードと結合できないため、この振動モードの振動振幅は物質内部に伝わることはできず、固体表面の数原子層に局在し、固体表面に沿ってのみ伝播する。これが表面フォノンである。

2次元ブリルアンゾーン内の表面フォノンのエネルギー分散関係は、表面最外層の数原子層の化学結合変化や、構造変化に極めて敏感である。遷移金属炭化物の(100)面では、0.01 nm の大きさのランプリング構造の発生によって、原子間の力の定数は 50% 以上変化し、振動数が大きく変化する様子が表面フォノンの測定から観測されている。表面フォノンは、表面付近の数原子層の比熱、熱伝導、電気伝導、超伝導、相転移、吸着や脱離現象などの物性と密接に関係する。

表面フォノンのエネルギー分散は低速電子や低速 He 原子の非弾性散乱を使用して測定可能である。低い振動数の場合、エネルギー分解能の点で He 散乱法が優れているが、高い振動数の振動モードは電子散乱法によってのみ測定できる。

1) 大島忠平：表面科学 6, 166 (1985)。

レーリーの定理 (Rayleigh Theorem)¹⁾

調和振動を扱う調和近似の範囲で厳密に証明される原子振動に関する定理であり、次のように表現される。

「f 個の振動子が相互作用して、その固有振動数が ω_1 ,

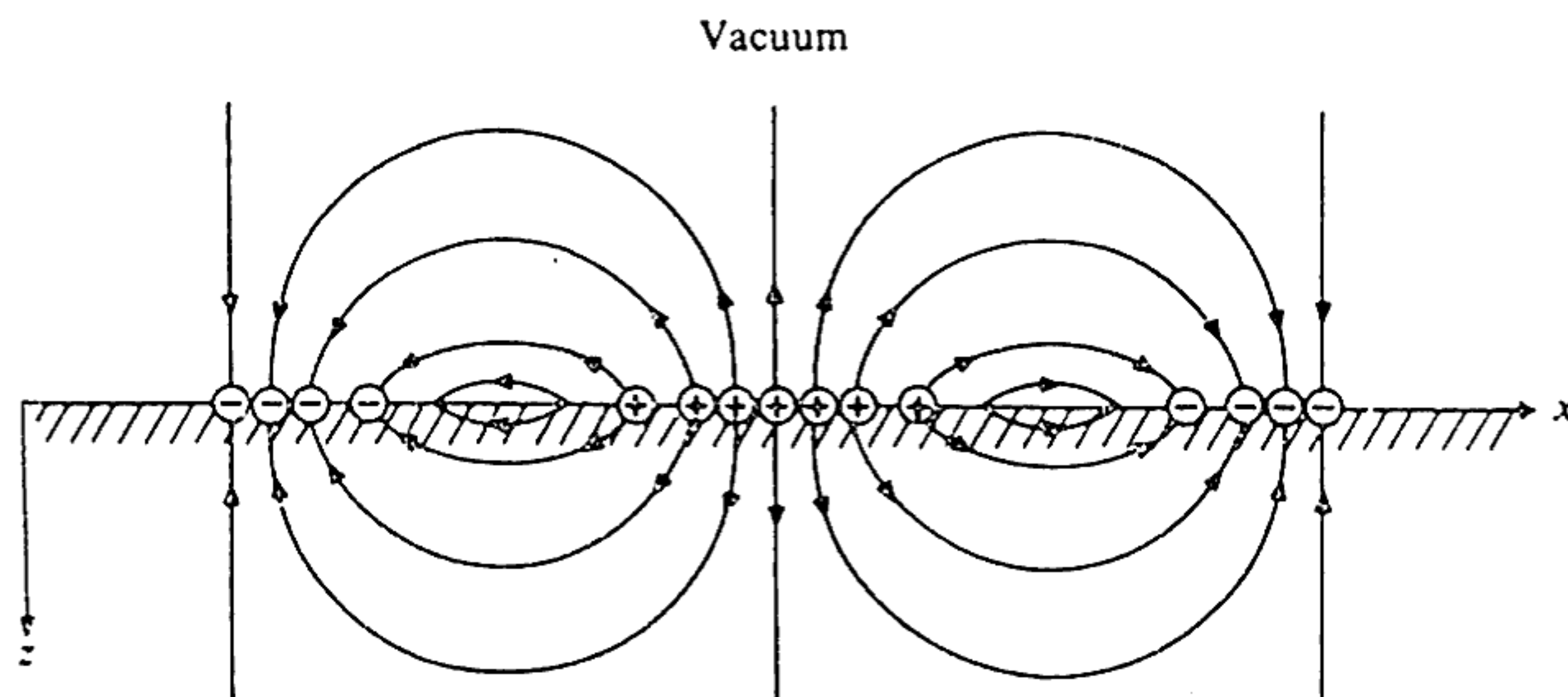


図 1 表面フォノンポラリトンの電界分布。

$\omega_2, \omega_3, \dots, \omega_f$ ($\omega_1 < \omega_2 < \omega_3 < \dots < \omega_f$) であるとする。もし振動子のうちの一個の質量を大きく (小さく) すると, すべての固有振動数は低く (高く) なる。また, もし一個のバネの強さを大きく (小さく) すると, すべての固有振動数は高く (低く) なる。しかし, いずれの場合も, n 番目の固有振動数は, この変化によって $n-1$ 番や, $n+1$ 番目の隣接した固有振動数を越えて変化することはない。」表面が存在する場合と表面の存在しない場合の原子振動の差について, この定理を適用し, 定性的な理解をえることができる。固体表面では最外層の原子の真空側のバネ定数はゼロとなり, 全ての振動数は減少する傾向をもつ。但し固体内部の振動数はほぼ連続的に存在するため, ほとんどの振動モードの振動数はこのレーリーの定理の第二の条件によって変化できない。唯一変化できる振動モードはすぐ下にエネルギーギャップをもつ振動モードであり, バルクフォノンの光学フォノンバンドの最も低い振動数の振動モードがこれに対応する。このモードが振動数を下げて, ギャップ内部に落ち込み, 表面に局在する振動モードとなる。逆に表面での再配列や原子緩和によってバネ定数の一部が強くなったり, 表面に軽い質量の原子が吸着すると, フォノンバンドの最も高い振動数をもつ振動モードの振動数が更になくなって表面に局在する振動モードとなる。これらが表面フォノンである。

1) 戸田盛和: 振動論 (培風館, 1981) p. 112.

表面融解 (Surface Melting)¹⁾

固体内部よりも表面付近の融点が高い現象。固体表面では化学結合の一部が消失しているために, 固有振動数が減少する。このため, 同じ温度での原子振動の振動振幅は表面で大きくなり, 結合ポテンシャルの非線形の項が利き, より低い温度で融け始める。表面での原子振動のソフト化が著しい結晶面ほど, 大きく融点が下がる傾向をもつ。従って結晶の温度を上昇させると, 表面エネルギーの大きな結晶面から, 融け始める。鉛の単結晶の場合, (111) 結晶面に比較し, (311) 結晶面の表面は 20 度程低い温度で融け始める。凝固現象には過冷却が存在するのに, その逆の融解現象には過加熱状態が存在しない原因は, この表面融解現象が存在するためであると説明されている。

1) A. Zangwill: Physics at Surface, Cambridge 1988, P. 116.

レーリーモード (Rayleigh Mode)

弾性連続体の表面に励起される音響モードの表面フォノン。表面フォノンポラリトンと同様に表面から一波長深の領域に大半のエネルギーを集中して伝播し, 波長が長くなるにつれて波長に比例して結晶内へ侵入する。逆

に波長が原子間距離程度に短い場合, レーリーモードの振動振幅は, 表面数原子層に局在する。1985 年にレーリーによって理論的に議論されて以来, 古くから地震波として研究され, 現在ではマイクロ波用の小型電子素子に長波長のレーリーモードは広く利用されている。最近では He 散乱法と電子エネルギー損失分法によって, 短波長のレーリーモードが測定され, 固体表面付近の情報をもたらしている。LiF(100) 表面では, ブリルアンゾーンの端でレーリーモードの異常なソフト化が観察されているが, その原因はまだ明らかになっていない。Ni(100) 表面では酸素吸着によるレーリーモードのソフト化が実験的に検出され, 表面応力の立場から表面原子構造の安定性が議論されている。

ワリスモード (Wallis Mode)¹⁾

岩塩型結晶の (100) 面の表面光学横モードの表面フォノン。1957 年にワリスによって理論的に予想された振動モードであるが, 実験的に検出されるようになったのは最近である²⁾。アルカリハライド, 酸化物, 炭化物の表面で観察されている。原子変位の方向が表面に対して垂直方向であるため, ワリスモードのエネルギー分散曲線は, ブリルアンゾーンの中心から離れるにつれて下がる傾向をもつ。すなわち波長が減少するにつれて振動数が減少する。これは振動によって誘起される電気双極子の相互作用に原因する。多くの場合, 光学フォノンと音響フォノンの間のエネルギーギャップ内に出現し, 波長に依らず固体表面の数原子層に局在する²⁾。一般にレーリーモードに比較して表面での局在性は強く, 表面最外原子層の性質によって, その振動数を変える。同様に表面に平行方向に変位する光学表面フォノンはルカモードと呼ばれ, そのエネルギー分散曲線は波数ベクトルが大きくなるにつれて増加する。

1) R. F. Wallis: Phys. Rev. 105, 540 (1957).

2) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa: Phys. Rev. B 30, 5361 (1984).

シェルモデル (Shell Model)¹⁾

イオン結晶や化合物半導体のフォノンを記述する理論モデル。このモデルでは原子間の近接間相互作用, クーロン相互作用及び各原子の分極効果を取り込む。金属的な性質を持つ化合物では, 更に自由電子によるクーロン相互作用の遮蔽効果を考慮する必要がある。表面付近のフォノンを計算するためには, このモデルを薄い結晶に適用して解くスラブ法と半無限の結晶に適用するグリーン関数法が使われている。

1) P. Bruesch: Phonons (I) Springer — Verlag Berlin (1982) p. 119.