

表面の電子励起と動的過程

— Overlayer Plasmon について —

東大理

塚田 捷

§ 1 はじめに

金属や半導体表面上の単原子吸着層が、比較的局在性の強い金属的な表面バンドを形成するとき、その電子励起スペクトルはどのようなになっているだろうか？ 表面バンドの中の電子が集団的に運動するモードは、どんな条件のもとで存在するだろうか？ もし存在するとしたら、それは通常の表面プラズモンとは、どう違っているだろうか？ このような問題は、吸着層の電子状態や表面状態の基本的性質とかわっており、その解明によって表面物理の新しい視点がひらかれることが、期待できる。

表面バンドの集団的電子励起を“overlayer plasmon”とよぶことにしよう。overlayer plasmon の存在に関する直接的な実験証拠は、電子線エネルギー損失分光である。とくに、精密な角度分解損失スペクトルから明らかにされた、overlayer plasmon の分散関係の特徴は、そのメカニズムの解明にとって、重要な手がかりを与えた。すなわち、以下に述べる我々のグループによる理論解析により、表面バンドの集団電子励起についての、明確な描像が得られるようになったのである。

§ 2 $Si(100) 2 \times 1 - K$ 表面の overlayer plasmon

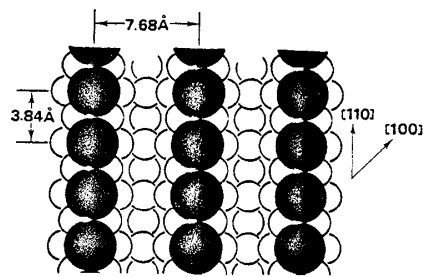
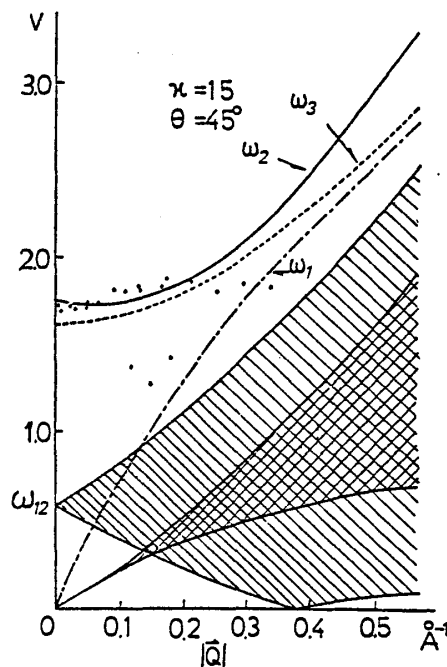


図1 $Si(100) 2 \times 1 - K$ 面の構造

図2 $Si(100) 2 \times 1 - K$ 面の overlayer plasmon の分散の実験結果 (●印)

(Aruga 他, Phys. Rev. Lett., 53 (1984) 372), および

角棒模型による分散 (Tsukada 他, Phys. Rev. Lett., 53 (1984) 376.)



$Si(100)$
 2×1 表面は、よく知られているように、二量体(ダイマー)が $[110]$ 方向に沿ってうね状に並ぶ再構成構造をとるが、アルカリ原子を飽和量吸着すると、図1のようにそれらがうね上に並んで、吸着

する。すなわち、一次元のアルカリ原子の鎖が形成されるのである。この表面での角度分解電子線エネルギー損失分光は、物性研の村田グループによって測定されたが、K吸着層について得られた損失ピークの分散の例は、図2の黒点で示されている。

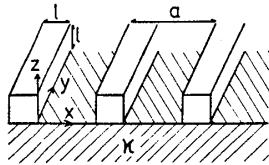


図3 角棒モデル

波数 $Q \sim 0$ の付近で正分散があり、方位角による異方性があること、ある波数領域では低エネルギー側の肩に弱い構造があることが、認められる ($Q \sim 0.1 \sim 0.2 \text{ \AA}^{-1}$)。このような定性的な特徴を議論するために、まず用いた簡単な模型は、図3の角棒模型である。すなわち、角棒は一次元アルカリ金属鎖のモデルであり、角棒の軸方向に沿って、電子は自由に動けると仮定する。また

Si基板は一様な誘電体として、近似する。このような系の集団励起モードは、ミクロなRPA方程式を解いて、数値的に決定できる。図2の $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ は得られたプラズモンの分散で、それらの分極方向は ω_1 は角棒の軸に平行、 ω_2 は表面に垂直、 ω_3 は表面に平行かつ角棒軸に垂直である。 $Q=0$ で ω_2 モードが負分散であるのは、このモードでは分極が一様である程、反電場が強いからである。(図4) 一方、 ω_3 モードが $Q=0$ において正分散となるのは、そのときに反電場が最も弱くなることから、説明できる。 $Q=0$ で正分散となるモードの存在は、一次元鎖の構造的な特徴をまさに反映するものと言える。このように角棒模型は、この系の overlayer plasmon の定性的な描像を与えるうえで有効であったが、現実に対応する表面バンドが存在するかどうか？ また、 ω_2, ω_3 モードの定量的

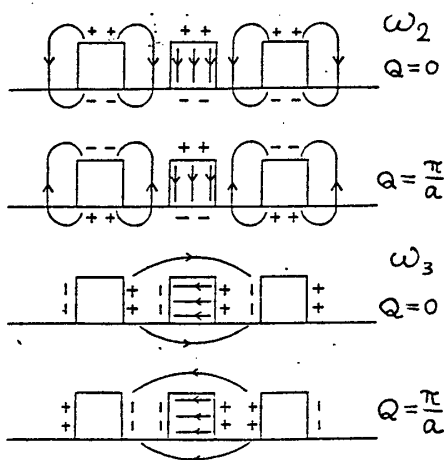


図4

ω_2 モード および ω_3 モード
の分極

図5a

KSi₈H₄
薄膜の表面
バンド
hollow サイト

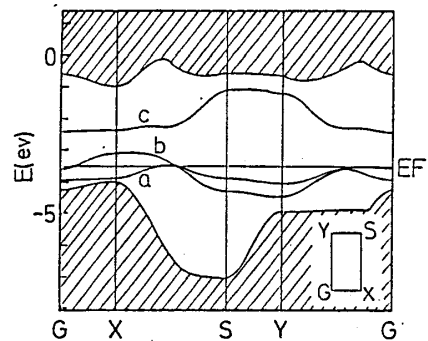
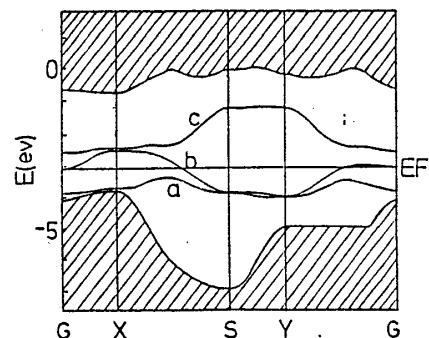


図5b

同
bridge サイト



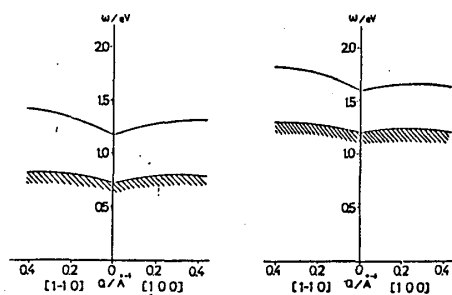
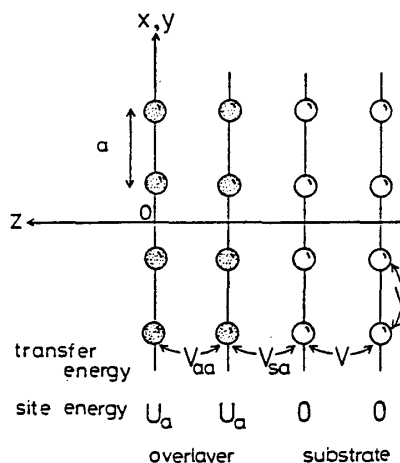


図6 $a \rightarrow b$ モードのバンド間
overlayer plasmon の分散

図7

ダイマーを
吸着した
Tight-binding
薄膜モデル



な値も決められない。そこで我々は6原子層よりなる薄膜模型について、密度汎関数法によるバンド計算を行い、表面バンドを非経験的に決定した。図5aはK原子がdimerの中間(hollowサイト)に吸着した場合、図5bは一つのdimer上(bridgeサイト)に吸着した場合である。 a, b, c の三つのモードは、それぞれ、主に $K4s$ -dimer σ , $K4p_x$ -dimer π^* , $K4p_z$ -dimer π で構成される表面バンドであり、角棒模型の $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ モードはそれぞれ、 $a \rightarrow a, a \rightarrow b, a \rightarrow c$ 遷移に対応する。このバンド計算で得られた波動関数によって、RPA方程式を解き $a \rightarrow b$ 遷移に対応するプラズモンの分散を、数値計算した結果が、図6である。とくに、bridgeサイトの場合、実験の損失ピークの分散を絶対値まごも含めて、よく再現できることがわかる。

したがって、実験で観察された電子線エネルギー損失のピークは、 $K4s$ -dimer σ の表面バンドから、 $K4p_x$ -dimer π^* の表面バンドへの多体的バンド間遷移(interband overlayer plasmon)によるものであることが、明らかになった。

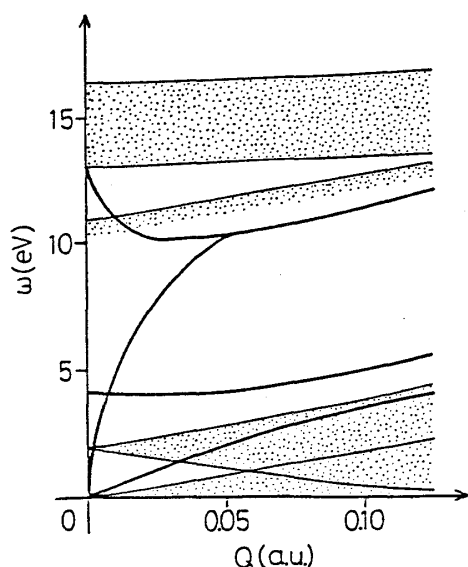


図8 図7の薄膜モデルの
励起モードの分散

§3 バンド内モードの強度

角棒模型の結果からみると、実験で観察された低エネルギー側の弱い構造は、 $a \rightarrow a$ バンド内モードによると推測できる。また N_2 表面上のK吸着層のoverlayer plasmonの分散は、Jostellらによって観察されたが、その結果もバンド内モードによると思われるものはごく弱く、特定の波数領域にしか現れない。(一斉、主損失ピークのエネルギー、 $Q=0$ での負分散などは、これまごの考察から、よく理解できる。)常識

的には、バンド内モード。オダバンド間モードより強度が強いと考えられるのに、実験では弱く、また波数依存性も著しいのは何故だろうか？ また普通の表面プラズモンと overlayer plasmon はどう関係しているか？ 我々はこれらの問題に答えるために、図7の薄膜 tight-binding 模型の RPA 方程式を解き、各 collective mode の分散と電子線損失スペクトルの強度を計算した。(図8, 図9) ただし、アルカリ吸着原子を S 軌道をもつ 2 量体吸着分子でモデル化している。この系の表面プラズモン、および overlayer プラズモンの分散が、図8の太い実線で示されている。また斑点の領域は、バルクプラズモン、および体励起の領域である。吸着子と基板表面間の波動関数の重なり効果を調べるために、まず、吸着子-表面原子間のトランスファー積分をゼロにしたときの、反射電子損失スペクトルを、図9aに示す ($Q=0.05$ a.u.)。バンド内 Overlayer plasmon の強度は、バンド間モードのものと同程度である。ところが、トランスファー積分 V_{sa} の値を有限にすると、図9bのようにバンド内モードの強度は急激に減少する。図は $V_{sa} = (2/3)V_{ss}$ の場合である。その強度は、表面バンドの波動関数の基板内部への浸み込みが大きい程、弱くなる。これは、そのような場合、吸着層の分極電荷が互いにくみこんでいることから説明できる。また、その強度は図10に示すように、波数 Q に敏感で $Q \rightarrow 0$ では消失することが示せる。このような特徴は、前に述べた実験の低エネルギー側の損失スペクトルの構造の特徴と、よく合致している。

謝辞 本報告は、石田浩氏、島信幸氏との共同研究の一部である。

図9a

図7の薄膜モデルの反射型損失スペクトル ($V_{sa}=0$)

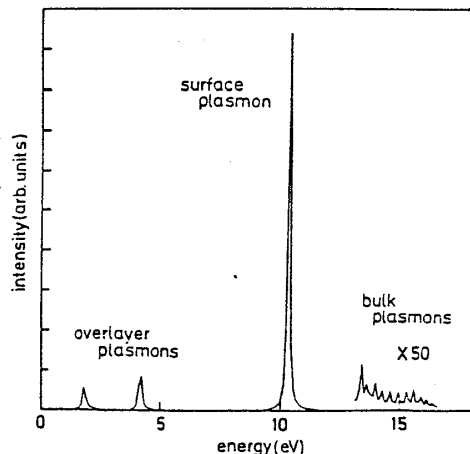
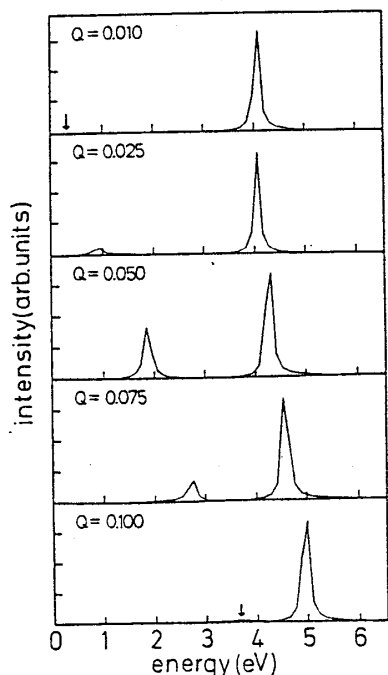


図9b

同上 ($V_{sa} = \frac{2V}{3}$)

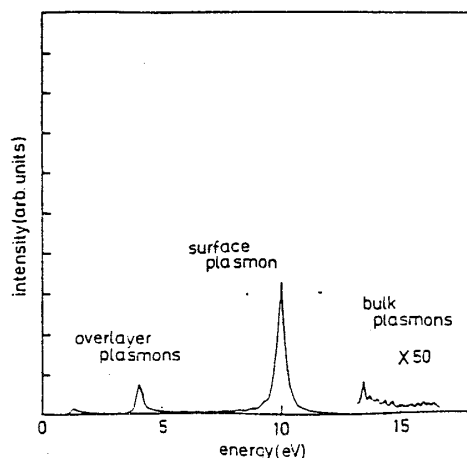


図10

Overlayer plasmon の強度の波数依存性