

固体表面の電磁応答^{*}

九大教養 中山正敏

§ 1. 表面アドミッタンス

固体表面に電磁的擾動（電磁波，荷電粒子等）を加えた時の線形応答は，以下に示すように，表面アドミッタンスで記述される。表面 $Z=0$ で限られる物質が $Z>0$ を埋めているとする。 $Z<0$ は外部で，誘電率 ϵ_0 とする。面に沿っての波動ベクトルの方向を X 軸とし，以下ではすべての場の量を

$$F(Z) \exp[i(kX - \omega t)]$$

という形で考える。外部の電磁場は，場源と境界条件により定まる。固体の応答は $Z=0$ における境界条件を通して表わされる。系が表面に沿って並進対称性と Z 軸の回りの回転対称性を持てば，電磁場は次の2つのモードに分解でき，境界条件はそれぞれの表面アドミッタンス Y_S ， Y_P の面における連続条件として与えられる。

S偏光 (E_y ， H_x ， H_z)

$$Y_S(k, \omega) = Z_S^{-1}(k, \omega) = -\frac{H_x}{E_y} \Big|_{Z=0} \quad (1)$$

P偏光 (E_x ， E_z ， H_y)

$$Y_P(k, \omega) = Z_P^{-1}(k, \omega) = \frac{H_y}{E_x} \Big|_{Z=0} \quad (2)$$

Y の逆数 Z は表面インピーダンスである。 Y_S と Y_P は， k と ω の関数である。準静電応答をも記述するために， Y_S ， Y_P の定義域は無放射領域 $\epsilon_0 \omega^2 < C^2 k^2$ にもわたるものとする。外部媒質を固定するならば，反射係数によって応答を表わせる。

^{*}) 本稿の主要部分は，最近筆者が書いた論文による。preprint 残部若干あり。

中山正敏

r_S (E_y に対する) :

$$r_S = [cp_0 - \omega Y_S] / [cp_0 + \omega Y_S] \quad (3)$$

r_P (E_x に対する) :

$$r_P = [\varepsilon_0 \omega - cp_0 Y_P] / [\varepsilon_0 \omega + cp_0 Y_P] \quad (4)$$

$$p_0 = (\varepsilon_0 \omega^2 / c^2 - k^2)^{1/2}, \quad \text{Im } p_0 > 0.$$

§ 3 でいくつかの実例を示すように、すべての電磁応答は Y_S , Y_P で表わされる。また外部源のない表面波、分散力、表面エネルギーのような現象も、 Y_S , Y_P で表わされる。このように Y_S , Y_P は、無限媒質における $\varepsilon_l(\mathbf{q}, \omega)$ と $\varepsilon_t(\mathbf{q}, \omega)$ に相当する基本量である。

§ 2. 表面アドミッタンスの計算

Y_S , Y_P は物質系内の電磁場を解いて与えられる。ここでは物質系は(I) $Z=0$ で切断された半無限均質媒質(下地)と(II)表面量子状態(MOSやHeに捕えられた電子の量子状態、吸着原子状態)よりなるとする。自己無撞着場の方程式が

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{D} = \frac{4\pi i \omega}{c^2} \mathbf{J}^{(s)} \quad (5)$$

のように書けると仮定する。下地の電流は $\mathbf{D}$ に含め、表面状態による電流を $\mathbf{J}^{(s)}$ とした。半無限系の解 $\bar{Y}_S$, $\bar{Y}_P$ は、表面における電子散乱のため簡単ではないが大体しらべられている。しかし、表面散乱が非鏡面的な場合の Y_P の一般式はまだない。誘電関数に局所近似をすれば

$$Y_S = cp/\omega. \quad (6)$$

$$Y_P = \varepsilon \omega / cp. \quad (7)$$

$$p = (\varepsilon \omega^2 / c^2 - k^2)^{1/2}, \quad \text{Im } p > 0.$$

である。

表面状態の寄与は、表面状態伝導率 $\sigma^{(s)}$ を用いて

$$J_{\alpha}^{(s)}(z) = \int_0^{\infty} dz' \sigma_{\alpha\beta}^{(s)}(z, z') E_{\beta}(z') \quad (8)$$

を(5)に代入して解けばよい。解法の詳細は省略するとして、結果は

$$Y_S = \frac{1 - A_S}{1 + A_S} \bar{Y}_S \quad (9)$$

$$Y_P = \frac{1 - A_P}{1 + A_P} \bar{Y}_P \quad (10)$$

と書ける。

k^{-1} や C/ω が表面状態の Z 方向への広がり比べて十分大きい場合（長波長極限）では、 S 偏光に対しては

$$Y_S = \bar{Y}_S + \frac{4\pi}{C} \sigma_{yy}^{(2D)} \quad (11)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(2D)} = \int_0^{\infty} dz \int_0^{\infty} dz' \sigma_{\alpha\beta}^{(2D)}(z, z') \quad (12)$$

となり、表面状態の厚さを無視した 2次元模型 が成立する。しかし、 P 偏光に対しては、一般には 2次元模型 は成立しない。表面状態の寄与を摂動で扱えば

$$\tilde{Y}_P = \bar{Y}_P + \frac{4\pi}{C} \sigma_{xx}^{(2D)} - \frac{4\pi k^2}{c p^2} \sigma_{zz}^{(2D)} \quad (13)$$

となる。

従来しばしば行なわれてきたように、誘電体層模型（厚さ d ，誘電率 $\epsilon^{(s)}$ の誘電体層が表面にあるとする）を単原子層にまで使うのは問題である。特に Z 方向に電場のある場合、層の単位面積あたりの分極 $4\pi P_z = (1 - 1/\epsilon^{(s)}) E_z d$ は単原子層極限 ($d \rightarrow 0$ ，

中山正敏

$\epsilon^{(s)} \rightarrow \infty$) で0になってしまう。むしろ、 $P_z = \chi^{(s)} D_z d$ として、 $\chi^{(s)} \rightarrow \infty$, $\chi^{(s)} d \rightarrow \chi^{(2D)}$ = 単位面積内の原子分極率の和、とすべきであろう。

§ 3. 表面応答の例

この節ではいくつかの現象を Y_S , Y_P で表わす。また、実験や計算例を紹介する。文献は一々あげないが、大部分ここ2～3年のものである。

3・1 電磁波の反射

放射領域 ($\epsilon_0 \omega^2 > C^2 k^2$) における(3), (4)式が反射係数を与える。表面状態の寄与は、多くの場合摂動+長波長近似, (11)と(13)式, によって扱える。実験例としては、Heに捕えられた電子(Grimes-Brown), MOS量子準位(Kamgar 達), 清浄および酸化Si表面(Chiarotti 達, Meyer, Ibach=Rowe)がある。

3・2 表面波

表面波は、表面近くに局在した電磁波の固有モードである。したがって、 r_S , r_P の無放射領域における極が、表面波の分散を与える。表面状態による表面波に関しては、別途報告を参照されたい。

3・3 鏡像力

表面から距離 b だけ離れた点に置かれた電荷 q に対して働く電場は

$$E_z = -\frac{q}{\epsilon_0} \int_0^\infty k dk r_P(k, 0) e^{-2kb} \quad (14)$$

で与えられる。下地誘電率の非局所性や、表面吸着物の効果もこの式で扱える。一例として、He原子の物理吸着を論じたKleiman-Landmanの計算がある。

3・4 電子線エネルギー損失

表面によって反射される電子線の特性エネルギー損失は、電子の軌道が原子との近接相互作用で定まっている場合には容易に計算できる。準静電近似ではエネルギー損失速度は

$$-\frac{4q^2 v_z^2}{(2\pi)^5} \int_{-\infty}^{\infty} \omega d\omega \int d\mathbf{k} \frac{k \operatorname{Im} r_P(k, \omega)}{\epsilon_0 [k^2 v_z^2 + (\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^2]^2} \quad (15)$$

で与えられる。表面波励起の効果は、(15)式の r_p の極の寄与として与えられる。Si の清浄および酸化表面における格子振動が Ibach 達により観測されている。表面状態の寄与は摂動+長波長近似によれば $\text{Re } \sigma^{(2D)}$ で与えられる。Ibach-Rowe は Si の清浄および酸化表面について実験を行ない、表面プラズマとともに表面状態間遷移による構造を観測した。

3・5 分散力

2つの固体表面間に働く分散力の計算は Dzyaloshinskii 達によって誘電率に対して局所近似を用いてなされた。しかし、計算の要点である間隙内電磁場の温度グリーン関数は2つの表面における反射係数を用いて表わされるので、非局所誘電率や表面吸着の場合にも拡張できる。非局所効果は間隔 $\ell \rightarrow 0$ の時の発散を抑える。Lucas 達は表面プラズマのみの効果を計算した。

3・6 表面エネルギー

分散力を用いて（あるいは温度グリーン関数を用いて）表面エネルギーを計算できる。Lucas 達はプラズマ零点エネルギーの差

$$\sigma = \frac{1}{2} \sum_{k < k_c} \frac{1}{2} \hbar [2\omega_s(k) - \omega_p(k)] \quad (16)$$

により計算し、多くの金属についての測定値と非常に良く合致する結果 ($\sigma \propto r_s^{-5/2}$) を得た。