

OVERVIEWS (1)

表 面 フ ォ ノ ン

大 島 忠 平

無機材質研究所 〒 305 茨城県新治郡桜村並木 1-1

(1985 年 5 月 28 日受理)

SURFACE PHONON

Chuhei OSHIMA

National Institute for Research in Inorganic Materials
305 Namiki 1-1, Sakura, Niihari, Ibaraki Japan

(Received May 28, 1985)

Two kinds of surface phonons, macroscopic and microscopic, are excited at solid surfaces. Macroscopic surface phonons, such as Rayleigh waves and Fuchs-Kliwewer waves, have been long known experimentally and theoretically, and have been applied to electric devices. On the other hand, microscopic surface phonons, whose vibrational amplitude is localized to a few atomic layers near the surface, have been measured only during the last few years. Large progress has recently been made in this field, and is reviewed.

1. はじめに

結晶の表面近傍には幾つかの表面フォノンが存在する。この格子振動は表面に沿って伝播する波で、その振動振幅は表面から結晶内部へ侵入するにつれて減衰する特徴をもつ。表面フォノンはその表面局在の程度によって便宜的に2種類に分けることができる。第1の表面フォノンは比較的古くから知られている長波長領域の波で、音響学ブランチでは Rayleigh 波¹⁾が、また光学ブランチでは Fuchs-Kliwewer (FK) 波^{2)~3)}が知られている。これらのフォノンモードの共通点は連続体モデルによって説明できることであり、表面から1波長の深さの領域に大半のエネルギーを集中して伝搬する。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ため、これらのモードは擬表面モード (Pseudo Surface Mode) とも呼ばれている。ここでは次に述べる第2の表面フォノンとの違いを明確にするためにこの表面フォノンを「巨視的表面フォノン (Macroscopic Surface Phonon)」と呼ぶことにする。

第2の表面フォノンは表面の数原子層に局在するフォノンである。バルクフォノンのエネルギーバンドの間に存在するエネルギー・ギャップ内に出現する振動モードで

ある。バルクには同じ振動数をもったモードが存在していないため、バルク内部へは伝播できずに減衰し、表面の数原子層に局在する振動モードである。巨視的表面フォノンと異なり、この表面フォノンは連続体モデルでは記述できない。離散的な格子点の原子を考える微視的なモデルの格子力学の運動方程式を解く必要がある。この表面フォノンを「微視的表面フォノン (Microscopic Surface Phonon)」と呼ぶことにする。この表面フォノンは周期境界条件を使った従来の格子力学では無視したモードである。この微視的表面フォノンは37年前に Lifshitz と Rosenzweig⁴⁾によって理論的に予言されたものの、具体的な物質の分散関係が計算されるようになったのは最近の十数年間であり、さらに実験的に分散関係が測定されるようになったのはここ数年間である。原子線散乱法や電子線散乱法などの測定技術の急速な進歩による。

現在微視的表面フォノンの理論も実験も、まだ研究の諸についたばかりで表面科学の中で重要な位置を占める段階には至っていない。しかし、約30年前に中性子散乱法の実現によってバルク・フォノンの分散が測定できるようになり、フォノンやフォノンの関与した現象の理解が深まったのと同様に、表面フォノンの分散関係の実

験データの蓄積が将来理論の一層の進展をうながし、表面の構造相転移、表面化学反応、表面融解など表面フォノンの関与する現象の理解が深まることが期待される。

固体内部の研究に比較して表面研究の面白さの1つは対象の多様性にある。同じ物質でも違った結晶面によって違った原子配列をもち、そのため、その電子状態や化学反応の活性度も異なる。また結晶内では対称性のために隠されていた性質が表面で現れたり、原子振動の非調和項の寄与が大きくなる傾向など、表面特有の性質もあり、多様な現象の出現が期待できる研究分野である。

この小文では、2種類の表面フォノンについて説明し、特に微視的表面フォノンの研究の現状について詳しく紹介する。また最後に今後のこの分野の発展を左右すると思われる実験法の特徴とその問題点についても触れることにする。

2. 巨視的表面フォノン

2.1 Rayleigh 波

まず等方媒質の弾性連続体の表面に励起される Rayleigh 波の議論から始めることにする。線形弾性理論内でフックの法則は次の形に書ける⁵⁾。

$$\sigma_{pq} = \sum_{r,s} C_{pqrs} \frac{\partial u_r}{\partial x_s} \quad (1)$$

ここで σ_{pq} はストレステンソルで $u_r(x)$ は変位ベクトル場の r 成分である。 p, q, r, s は直交座標の各成分 ($=x, y, z$) を示す。媒質の質量密度を ρ とすると弾性波の運動方程式は次のようになる。

$$\rho \ddot{u}_r = \sum_s \frac{\partial \sigma_{rs}}{\partial x_s} \quad (2)$$

今 $z=0$ で XY 方向に無限に広がる平らな表面を考えると、この表面上のストレステンソルの z 成分が零となることが境界条件となる。即ち

$$\sigma_{rz} \Big|_{z=0} = 0 \quad (r=x, y, z) \quad (3)$$

である。次に波動方程式(2)の n 番目の解を次の形で探すことにする。

$$u^{(n)} = e^{(n)} \exp[ik(\mathbf{I} \cdot \mathbf{X} - vt)] \quad (4)$$

ここで $e^{(n)}$ は n 番目の固有ベクトルで $\mathbf{I}$ は $\mathbf{K}$ 方向の単位ベクトル ($\mathbf{I} = \mathbf{K}/k$) であり、 v は波の位相速度である。(4)式を(2)式に代入し変形する。

$$\rho v^2 e_a^{(n)} = \sum_r C_{ar,rs} I_r I_s e_r^{(n)} \quad (5)$$

ここで

$$C_{ar} = \sum_{rs} C_{ar,rs} I_r I_s \quad (6)$$

である。結果として3元の固有方程式により固有値 v^2 が求まる。

$$\det|C_{ar} - \delta_{ar} \rho v^2| = 0 \quad (7)$$

この無限媒質の3つの解 (v_1, v_{T1}, v_{L2}) は1つの縦波と2つの横波に対応する。次に、これらの解の線形結合で固有ベクトルを表現し、(3)式の境界条件を満たし物質内部で減衰する波を探すことにする。求める解は表面に沿って伝播し、バルク内へは $1/KI_m(I_z)$ で減衰する波である。

$$\vec{u} = \sum_n a_n \vec{u}^{(n)} \quad (8)$$

(8)式を(3)式に代入し、 $a_n \neq 0$ 解をもつ条件から、次の固有方程式が導かれる。

$$\det|\sum_r C_{ar,rs} e_r^{(n)} I_s I_s| = 0 \quad (9)$$

$e_r^{(n)}$ と $I_s^{(n)}$ は(7)式によって v^2 の関数として与えられているので、(9)式は v^2 に関する方程式となる。この方程式は一般的には解析的には解けないが、等方媒質の場合だけは以下に示すように解くことができる。等方物質の弾性定数には次の Cauchy の関係が成立する。

$$2C_{44} = C_{11} - C_{12} \quad (10)$$

ここで弾性定数は Voigt の表示⁷⁾である。今立方体の X 軸を $\mathbf{I} = (1, 0, I_3)$ に平行に選らび、(10)式を使って(7)式を変形すると

$$[C_{44}(1+I_3^2) - \rho v^2]^2 [C_{11}(1+I_3^2) - \rho v^2] = 0 \quad (11)$$

となる。ここで $v_L^2 = C_{11}/\rho$, $v_T^2 = C_{44}/\rho$ とすると I_3 は v^2 の関数として求められる。

$$I_3^{(1)} = I_3^{(2)} = -i\sqrt{1-v^2/v_T^2} \quad (12a)$$

$$I_3^{(3)} = -i\sqrt{1-v^2/v_L^2} \quad (12b)$$

また、この固有ベクトルは

$$e^{(1)} = v_T/v \quad (-I_3^{(1)}, 0, 1)$$

$$e^{(2)} = (0, 1, 0)$$

$$e^{(3)} = v_L/v \quad (1, 0, I_3^{(3)}) \quad (13)$$

となる。(12)式と(13)式を(9)式に代入すると次の解をえる。

$$v = v_T \quad (14a)$$

または

$$(1-v^2/2v_T^2)^4 = (1-v^2/v_T^2)(1-v^2/v_L^2) \quad (14b)$$

(14)式はバルク内部の横波が(3)式の境界条件を満たしていることを示している。(14b)の解は v_T よりも遅い位相速度をもつ解であり、これが Rayleigh 波で XZ 面 (時々 Sagittal 平面と呼ばれる) 内で変位するモードである。 $Z=0$ 即ち表面での振動振幅の Z 成分と X 成分の比は次式となる。

$$u_z/u_x|_{z=0} = i[(1-v^2/v_L^2)/(1-v^2/v_T^2)]^{1/4} \quad (15)$$

$v_L > v_T$ なので変位は表面に垂直方向に大きい。 $v \rightarrow 0$ では変位は円に近づき、また $v \rightarrow v_T$ になるにつれて表面垂直だけの直線変位になる。Fig. 1にこの Rayleigh 波

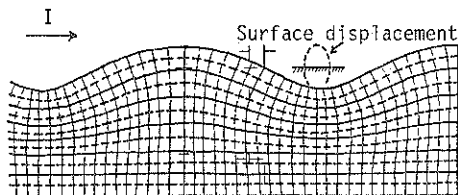


Fig. 1 The motion of a lattice in Rayleigh wave. The distortion of the crystal is shown in a sagittal plane.

の変位を示した。バルク内部への減衰係数 γ_x, γ_z は

$$\gamma_x = \lambda / \sqrt{1 - v^2/v_T^2} \quad (16a)$$

$$\gamma_z = \lambda / \sqrt{1 - v^2/v_L^2} \quad (16b)$$

(16)式のように変位方向によって異なり、バルク内へ入るにつれて、垂直方向の変位が残る。また(16)式に示すように減衰係数は波長 λ に比例するため、この波のエネルギーの大半は表面近傍一波長付近に局在することになる。

異方性を示す結晶表面での変位方向は Sagittal 面からずれ、また実用的に重要なピエゾ物質では変位がピエゾ効果によって分極を誘起するので弾性波と電磁波の結合した新しい表面モードも現れる⁶⁾。1885年に Rayleigh によって議論され始めたこの表面波は古くは地震学の分野において盛んに研究されていたが、Rayleigh 波の速度は電磁波の速度に比較して 10^{-5} も遅いため、マイクロ波用の小型電子素子に広く使われている⁷⁾。また表面層の弾性的性質を調べることににも応用され始めている。この方法は特に、電磁波や光の浸透しない金属の表面層 ($\sim 1,000 \text{ \AA}$) を調べることができる特徴をもっている。Fig. 2 に希ガスイオン (100 keV) をイオン注入した LiNbO₃ 表面の Rayleigh 波の速度変化を示した。変化

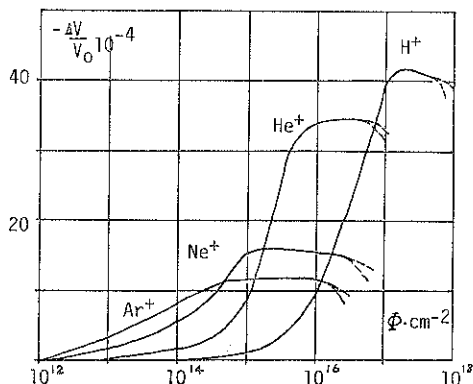


Fig. 2 Experimental relative change in Rayleigh-wave velocity as a function of implanted ion dose⁸⁾.

の段階が幾つかあり、希ガスの種類によって、その対応する照射量が変わる様子がわかる。この速度と表面層の原子構造の乱れとの間の相関も議論されている⁸⁾。

2.2 Fuchs-Kliwer 波 (表面ポラリトン)⁹⁻¹²⁾

Fuchs-Kliwer 波 (FK 波) と名付けられた誘電体界面に局在する長波長の波が存在する。この波は誘電体の光学フォノンと電磁波の結合したモードで、表面ポラリトンとも呼ばれており、誘電理論によって記述される。

今 Fig. 3 のように、違った誘電関数 $\epsilon_1(\omega)$ と $\epsilon_2(\omega)$ とする]をもつ媒質が $Z=0$ で接する平らな界面を考えよう。この界面に Maxwell の方程式を適用する。簡単のために媒質は非磁性とすると Maxwell の方程式は次の式となる。

$$C^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (17)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (18)$$

ここで $\mathbf{E}$ と $\mathbf{D}$ は電場と電気変位であり、 C は光速である。波動方程式(17)の解として界面に沿って伝搬し、バルクの内部へは減衰する波を捜すことにする。媒質 1, 2 の電場を次式で表わす。

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1^{(0)} \exp [i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} - \omega t) - \kappa_1 z] \quad (19a)$$

$$\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_2^{(0)} \exp [i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} - \omega t) + \kappa_2 z] \quad (19b)$$

(19)式を(18)式を満たすように書き換えると次の様になる。

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1^{(0)} (\mathbf{K}/K, iK/\kappa_1) \exp [i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} - \omega t) - \kappa_1 z] \quad (20a)$$

$$\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_2^{(0)} (\mathbf{K}/K, -iK/\kappa_2) \exp [i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} - \omega t) - \kappa_2 z] \quad (20b)$$

ここで $K = |\mathbf{K}|$, (20)式を(17)式に代入すると

$$C^2(K^2 - \kappa_1^2) = \epsilon_1(\omega)\omega^2 \quad (21a)$$

$$C^2(K^2 - \kappa_2^2) = \epsilon_2(\omega)\omega^2 \quad (21b)$$

なる関係が求まり、更に界面での $\mathbf{E}_\parallel$ と $\mathbf{D}_\perp$ の連続条件を使用すると

$$\mathbf{E}_1^{(0)} = \mathbf{E}_2^{(0)} \quad (22)$$

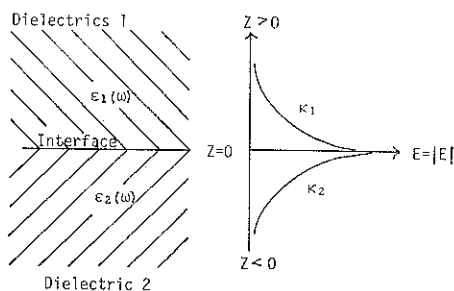


Fig. 3 Interface model of Fuchs-Kliwer wave. The damping of electric field of FK wave near the interface is also shown.

$$\kappa_2/\kappa_1 = -\varepsilon_2(\omega)/\varepsilon_1(\omega) \quad (23)$$

となり、(21)、(23)式より κ_1, κ_2 を消去すると

$$\begin{aligned} \omega^2/C^2 K^2 &= [\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)]/\varepsilon_1(\omega)\varepsilon_2(\omega) \\ &= 1/\varepsilon_s(\omega) \end{aligned} \quad (24)$$

となる。自発振動の条件 $\varepsilon_s(\omega) = \infty$ より、

$$\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) = 0 \quad (25)$$

なる関係が求まる。特に媒質1を真空とすると $\varepsilon_1(\omega) = 1$ からよく知られた表面波の条件式が導かれる。

$$1 + \varepsilon(\omega) = 0 \quad (26)$$

例えば金属の Drude の誘電関数 $\varepsilon(\omega)$ を考えると (26) 式は表面プラズモンの振動数を与える。即ち

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \omega_p^2/(\omega_p^2 - \omega^2) \quad (27)$$

$$\omega_s = \omega_p/\sqrt{2} \quad (28)$$

ここで ω_p は固体内のプラズマ振動数である。

次に誘電体と真空の界面を考えることにする。長波長領域の横波、縦波の光学フォノンの振動数をおのこの ω_T と ω_L とすると、その誘電関数 $\varepsilon(\omega)$ は次式となる。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \omega_L^2(\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)/(\omega_L^2 - \omega^2) \quad (29)$$

ここで ε_0 と ε_∞ は低周波と高周波領域での誘電定数である。(29)式を(24)式に代入すると

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{1}{2}[\omega_L^2 + (1 + \varepsilon_\infty^{-1})K^2 C^2] \\ &\times [1 - \sqrt{1 - 4K^2 C^2(\omega_L^2 + \varepsilon_\infty^{-1}\omega_T^2)/(\omega_L^2} \\ &\quad + K^2 C^2(1 + \varepsilon_\infty^{-1}))}] \end{aligned} \quad (30)$$

なる分散関係が求まり、 $K \rightarrow \infty$ の極限で、次の ω_s^0 に近づく。

$$\omega_s^0 = (\omega_T^2 + \varepsilon_\infty \omega_L^2)/(1 + \varepsilon_\infty) \quad (31)$$

これが誘電体表面に局在した FK 波である。Fig. 4 に示すように、このモードの分散関係は光と結合して波数ベクトル K に対して ω_T から ω_s^0 まで変化する。このため表面ポラリトンとも呼ばれている。Fig. 5 に表面

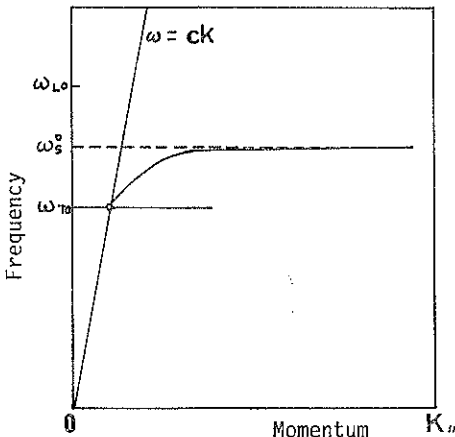


Fig. 4 Dispersion curve of FK wave.

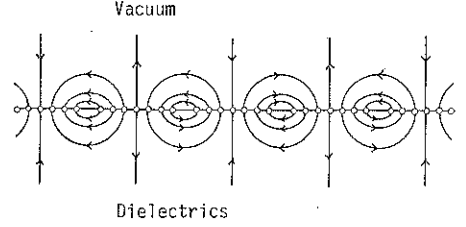


Fig. 5 Typical electric field of FK wave near the boundary.

近くの電場を示す。(23)、(26)式より $\omega = \omega_s^0$ では電場の減衰係数は2つの領域で等しく波長に比例する。即ち $\kappa_1 = \kappa_2 \propto 1/K$ である。長波長領域では固体の内部深くに振動が侵入すると同時に物質外の遠方にも電場が伸びる。このため表面近傍の荷電粒子や電磁波と強い相互作用をする。FK 波は昔から高速電子線¹³⁾や光散乱法¹²⁾によって測定されており、この詳細については上記の解説[9-12]を参照されたい。

特に最近低速電子線散乱法のエネルギー分解能の向上により、精度よく FK 波が測定され¹⁴⁾理論式¹⁵⁻¹⁷⁾とのつき合わによって電媒関数(振動数 ω_T 、振動強度および減衰係数)を決めることができるようになった。Fig. 6 は $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 面の電子非弾性散乱法 (EELS) のスペクトルである。黒点が実測値で実線は計算値である^{18,19)}。

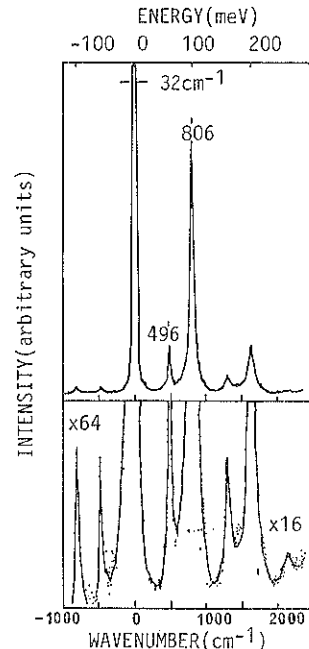


Fig. 6 Electron energy loss spectrum of the FK wave in $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ ¹⁸⁾. The full line is the theoretical curve.

Fig. 6 で 496 cm^{-1} と 806 cm^{-1} 以外の大きなピークは、この2つの振動の倍音や結合音である。

FK 波の応用として興味をもたれるのは界面研究である。一般に十数 Å を超える厚さの膜の下界面を調べる方法は少ない。FK 波は、固体の内部へ波長の長さ程度侵入するために、膜厚より長い波長領域ではこの膜と下地との界面の状態に関する情報をえることができる。今までも光学反射法により界面の FK 波が調べられている¹²⁾、最近感度の高い電子散乱法の適用が議論され始めている。

例えば多層薄膜の有効誘電関数は次の連分数の形で記述される²⁰⁾。

$$\xi(\omega, K) = a_1 - \frac{b_1^2}{a_1 + a_2 - \frac{b_2^2}{a_2 + a_3 - \frac{b_3^2}{\ddots}}} \quad (32)$$

ここで $a_i = \epsilon_i(\omega) \coth Kd_i$, $b_i = \epsilon_i(\omega) / \sinh Kd_i$ であり、 $\epsilon_i(\omega)$ と d_i は表面より i 番目内側の膜の誘電関数と膜の厚さである。2 種類の物質の交互に成長した超周期構造の多層膜では (32) 式は 2 次方程式となり $\xi(\omega, K)$ の解析解を求めることができる。そして $\xi(\omega, K) + 1 = 0$ の条件式より FK 波を、また $\xi(\omega, K) = 0$ の条件により、各界面に FK 波の局在した Bloch 波を捜すことができる。

Fig. 7 は入射角、反射角 45° で GaAs-InAs 超格子構造膜の EELS スペクトルの計算による予想図である。ここでは、倍音や結合音ピークの存在は無視している。スペクトル(A)は、最外層に 100 Å の厚さの GaAs、次に 200 Å の InAs のくり返し構造であり、スペクトル(B)は GaAs の厚さが 200 Å で、次の InAs が 100 Å のくり返し構造の場合である。スペクトル(A)の鋭いピーク A, B およびスペクトル(B)の A ピークは FK 波であり、その他の比較的強度の低いモードは Bloch 波に原因する。実験との比較により表面・界面近傍の誘電率を議論することができる。まだ実験は存在していないが、今後光集積回路などの応用と関連してこの分野の研

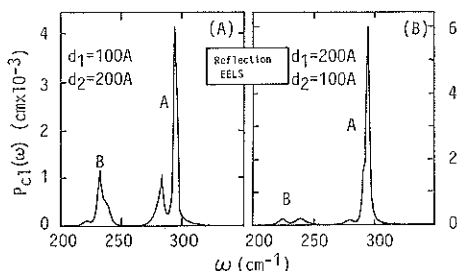


Fig. 7 The theoretical one-phonon loss spectra for a GaAs-InAs superlattice²⁰⁾.

究が重要になるものと期待される。

3. 微視的表面フォノン

Rayleigh 波の振動モードもブリルアンゾーンの端付近では、減衰距離が原子間隔に近づき、連続媒質モデルではその運動を記述できなくなる。このため離散的な原子の運動方程式を直接解くことが必要となる。この運動方程式は Rayleigh 波を含む音響学表面フォノンや FK 波を含む光学表面フォノンの解をもつ。更にこの振動モードの解として FK 波とは異なり長波長領域でも、表面の数原子層に局在する光学モードの存在が知られており、このモードが微視的表面フォノン (Microscopic Surface Phonon) である。この節では初めに単純な 2 種原子の 1 次元鎖モデルにより自由端原子に局在する光学振動モードの物理的意味を説明し、その後 3 次元の半無限の表面フォノンの分散関係の計算例や幾つかの実測例について紹介する。

3.1 2 種原子 1 次元鎖モデル (Wallis モデル)²¹⁾

Fig. 8 に示すような質量 m と M ($m < M$) の 2 種原子が交互に連なっている 1 次元鎖の原子振動を議論する。最近接原子間の相互作用のみを調和近似で考え、その力の定数を α とする。端から i 番目の原子の平衡点からの変位を u_i とすると、自由端をもった 1 次元鎖の運動方程式は次式となる。

$$m\ddot{u}_1 = \alpha(u_2 - u_1) \quad (33)$$

$$M\ddot{u}_{2j} = \alpha(u_{2j+1} + u_{2j-1} - 2u_{2j}) \quad (34)$$

$$m\ddot{u}_{2j+1} = \alpha(u_{2j+2} + u_{2j} - 2u_{2j+1}) \quad (35)$$

$$M\ddot{u}_{2N} = \alpha(u_{2N-1} - u_{2N}) \quad (36)$$

ここで $N > j \geq 1$

式 (34) と (35) は内部原子の運動方程式であり、式 (33) と (36) が自由端の原子振動を決める方程式となる。次に

$$u_i(t) = u_i e^{i\omega t}$$

の形の解を考えて、式 (32)-(36) を変形すると次の固有方程式となる。

$$D_{2N} = \begin{vmatrix} u+1 & 1 & & & \\ 1 & v & 1 & & 0 \\ & 1 & u & 1 & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ 0 & & & 1 & u & 1 \\ & & & & 1 & v+1 \end{vmatrix}_{2N} = 0 \quad (37)$$

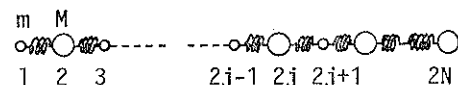


Fig. 8 One dimensional chain model with free ends.

ここで $u = \alpha\omega^2/m - 2$, $v = \alpha\omega^2/M - 2$ である。式(37)は次の形に変形できる。

$$D_{2N} = (uv + u + v) \sin 2N\theta / \sin \theta = 0 \quad (38)$$

ここで,

$$\sqrt{uv} = -2 \cos \theta \quad (39)$$

である。従って固有方程式(38)の解は,

$$\sin 2N\theta / \sin \theta = 0 \quad (40)$$

かまたは

$$uv + u + v = 0 \quad (41)$$

を満たさねばならない。式(40)の解は

$$\theta = n\pi/2N, \quad 1 \leq n \leq N-1 \quad (42)$$

となる。ここで n は整数で、この時の固有値は式(38)より、次式となる。

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\alpha m M}{(m+M)} \left[1 \pm \left(1 - 4 \frac{Mm}{(M+m)^2} \sin^2 \theta \right)^{1/2} \right] \quad (43)$$

この固有値は周期的境界条件を満たすブロッホ波の性質をもったモードで、 θ は波数ベクトルに対応している。 θ に対する振動数の変化を Fig. 9 に示す $\omega_{\pm}$ のモードは音響学フォノンと光学フォノンに対応している。Fig. 9 では重い原子として Ta ($M=180.9$), 軽い原子として C ($m=12.01$) の場合について計算したものである。質量の差が大きいために、エネルギー・ギャップも大きい。

一方式(41)は次の固有値をもち、

$$\omega^2 = \alpha m M / (m + M) \quad (44)$$

また、固有ベクトルは次の関係を満たす。

$$u_{2j} = u_{2j+1} = -m u_{2j-1} / M \quad (j \geq 1) \quad (45)$$

固有値(44)は Fig. 9 に示すように固体内のエネルギーギャップ内に存在する。また式(45)を TaC の場合について図示すると Fig. 10 の様になり、その振動振幅が表面の 2-3 原子層のみに局在していることがわかる。この表面局在状態は半導体や絶縁体表面に局在した電子状態と類似しており、バルク内には同じ振動数の固有モードが存在しないために、バルク内部へ入るにつれその振幅

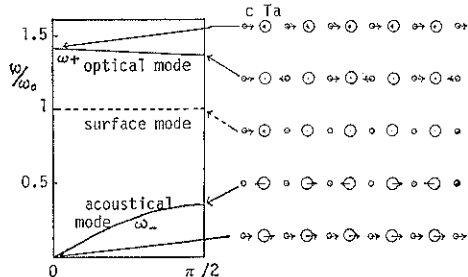


Fig. 9 Dispersion curves of the one dimensional chain model for TaC.

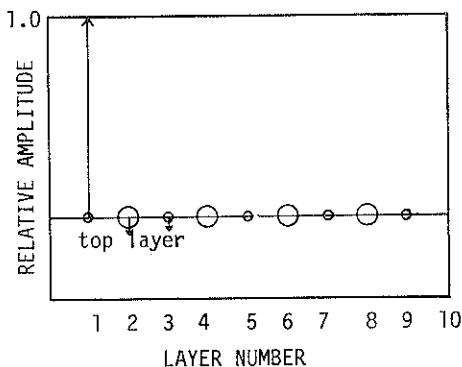


Fig. 10 The amplitude distribution of the surface vibration mode.

は減衰する。

この表面局在モードの存在は Rayleigh の定理²²⁾によって説明することができる。この定理では『不純物や欠陥などにより結晶内の一部の力の定数の値が減少すると、その固有振動数も減少する』と述べており、この定理は調和振動の範囲で証明されている。表面では化学結合が切れているために、切れた結合に対応する一般に力の定数がゼロとなる。このため一部の光学モードの振動数が減少して、バルクのエネルギー・ギャップ内に落ち込むと表面のみに局在した振動モードとなる。Fig. 9 に示したように表面局在モードは最先端の軽い原子が 2 番目の重い原子に対して振動するモードであり、光学フォノンが変形したモードであることがわかる。この振動モードが次節で述べる 3 次元結晶の表面モード (S_2) と同種のモードとなる。このモデルで $m=M$ とすると固体内のエネルギー・ギャップも消え、表面振動モードも消失する。ただし、表面最外層に異種原子が吸着し、吸着原子の質量と力の定数がある条件を満たすと表面局在モードが出現することが Hori と Asahi により議論されている^{23,24)}。

3 次元結晶の微視的光学表面フォノンについては 1968 年に NaCl 結晶構造の (100) 表面で、表面垂直方向の変位をもつモードの存在が Wallis²⁵⁾ らによって、また水平成分の変位をもつモードの存在が Lucas²⁶⁾ により理論的に予言され、ひき続いてこれらの分散関係が 2 次元ブリアン・ゾーン内で Tong らによって計算された²⁷⁾。更に最近になると単に光学フォノンと音響学フォノンの間のギャップ内に出現した振動モードだけでなく、各フォノンバンド内に部分的に発生したギャップ内に現れる表面モードも理論的には知られるようになってきた。

3.2 3 次元結晶の表面フォノン (I)

ここでは電子計算機を使用した 3 次元結晶の表面フォ

ノンの正規振動モードの計算例について紹介する。この節では板状結晶の格子振動を大型のマトリックスを対角化する方法について述べ²⁸⁻³⁰⁾、次節では Green 関数法による小さなマトリックスの対角化法による結果について述べる。

まず結晶を構成する原子の平衡点を $X_0(\vec{l}, \vec{\kappa})$ とし、そこからの振動による僅かな変位を $u_\alpha(\vec{l}, \vec{\kappa})$ とする。ここで $\vec{l}$ は単位胞を指定するベクトルであり、 $\vec{\kappa}$ は単位胞内の原子を指定するベクトルである。 α は変位の偏り x, y, z 成分である。今変位 $u_\alpha(\vec{l}, \vec{\kappa})$ が小さく、調和近似が成立するとすると、その運動方程式は次のようになる。

$$-M_\kappa \ddot{u}_\alpha(\vec{l}, \vec{\kappa}) = \sum_{\vec{l}', \vec{\kappa}'} \Phi_{\alpha\beta}(\vec{l}, \vec{\kappa}, \vec{l}', \vec{\kappa}') u_\beta(\vec{l}', \vec{\kappa}') \quad (46)$$

ここで M_κ は $\vec{\kappa}$ 原子の質量であり、右辺の和は無限空間全体の和を意味する。 $\Phi_{\alpha\beta}(\vec{l}, \vec{\kappa}, \vec{l}', \vec{\kappa}')$ は動力学的力の定数マトリックス (Dynamical Force Constant Matrix) であり、 E を全エネルギーとすると

$$\Phi_{\alpha\beta}(\vec{l}, \vec{\kappa}, \vec{l}', \vec{\kappa}') = \frac{\partial^2 E}{\partial u_\alpha(\vec{l}, \vec{\kappa}) \partial u_\beta(\vec{l}', \vec{\kappa}')} \quad (47)$$

にて与えられる。次に $u_\alpha(\vec{l}, \vec{\kappa})$ の解として、表面に沿って $\vec{K}$ の波数ベクトルで伝搬するモードを探すことにする。即ち

$$u_\alpha(\vec{l}, \vec{\kappa}) = \frac{u_\alpha(\vec{K})}{\sqrt{M_\kappa}} \exp[i(\vec{K}\vec{l} - q l_3 - i\omega t)] \quad (48)$$

ここで $\vec{l}$ は $\vec{l}$ の表面平行成分で、 l_3 は表面に沿った原子層を指定する。式(48)を式(46)に代入し変形すると次の様になる。

$$\omega^2 u_\alpha(\vec{K}q) = \sum_{\vec{\kappa}'} D_{\alpha\beta}(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}' | \vec{K}q) u_\beta(\vec{K}q) \quad (49)$$

ここで、

$$D_{\alpha\beta}(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}' | \vec{K}q) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} \Phi_{\alpha\beta}(\vec{l}, \vec{\kappa}, \vec{l}', \vec{\kappa}') \exp\{-i[\vec{K}(\vec{l}-\vec{l}') + q(l_3-l_3')]\} \quad (50)$$

となり、結局、次の固有方程式の固有値と固有ベクトルを求める問題に帰着されることになる。

$$\det[\omega^2 \delta_{\alpha\beta}(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}' | \vec{K}q) - D_{\alpha\beta}(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}' | \vec{K}q)] = 0 \quad (51)$$

このため S 個の原子からなる単位胞をもつ層が N 層積み重なった板状結晶の振動モードは $3SN \times 3SN$ のマトリックスの固有方程式の解として与えられ、対角化によりブリルアン・ゾーン全域に渡って $3SN$ 個の分散曲線を計算することができる。Fig. 11 に Allen たち³⁰⁾によって計算された面心立方結晶 (111) 面の結果を示した。原子間の相互作用ポテンシャルとしては Lennard-Jones ポテンシャルが使われている。Fig. 11 で、層の数が3層から21層まで増加するにつれてバルクのモードの数

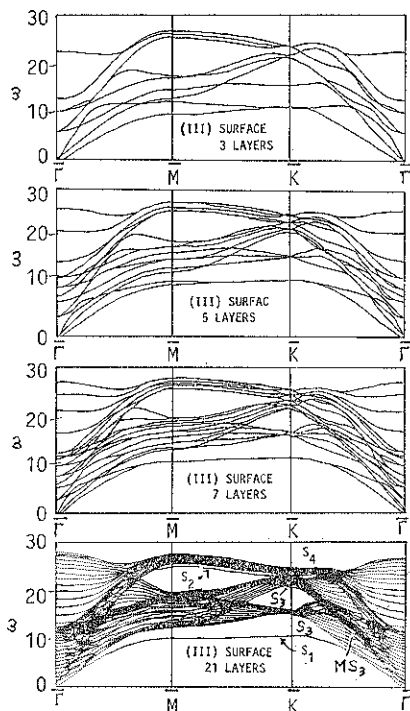


Fig. 11 Theoretical dispersion curves of surface phonon a (111)-oriented f.c.c. slab of increasing thickness²⁹⁾.

が増加する様子がわかる。そして N が無限大になると連続的なエネルギーバンドとなる。しかし、 $S_1 \sim S_5$ で示した幾つかの孤立したモードがバルクバンドから離れて存在している。これらの振動振幅は表面層で大きく、バルク内に入るに従って急速に減衰するので表面フォノンモードと解釈される。音響学フォノンバンドの下に現われる S_1 モードは長波長領域 (Γ 点近傍) で前節で述べた Rayleigh 波と一致する。他のモードは Γ 点近くでは表面に局在せず、ブリルアン・ゾーンの端のみで表面フォノンモードとなる。

Fig. 12 は電子散乱法 (通常電子エネルギー損失分光法と呼ばれている。) によって測定した Ni(100) 面上の表面フォノン S_4 モードの分散関係である。 $\bar{X}$ 点近傍の振動モードは表面最外層の最近接 Ni 原子が交互に表面に垂直方向に振動するモードである。実線はバルク内の力の定数から計算した値であり、 $\bar{X}$ 点近傍を除いて実験値との一致はよい。 $\bar{X}$ 点での違いを補正するためには、表面最外層の力の定数をバルクの値に比較して約 20% 増加させる必要がある^{31,32)}。

興味深い点はこの Ni(100) 表面に酸素が吸着し $C(2 \times 2)$ 構造を作るとなるとこの S_4 モードが著しくソフト化することである。このソフト化を最外層の力の定

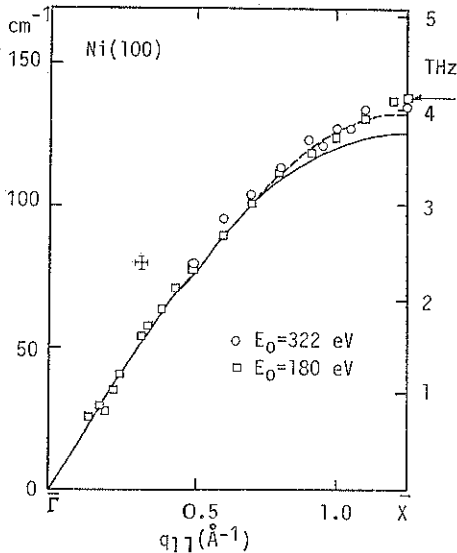


Fig. 12 Experimental dispersion curve of surface phonon in Ni (100). The symbol E_0 is an energy of the primary electron³¹⁾.

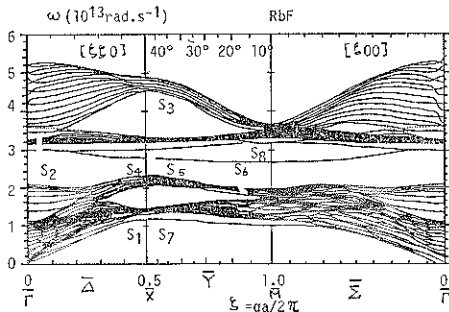


Fig. 13 Theoretical dispersion curves of surface phonon in a RbF (100) slab with 15 atomic layers³⁴⁾.

数の変化に換算すると 35% の減少に対応している。この S_4 モードのソフト化は $P(2 \times 2)$ の酸素吸着や、硫黄、炭素の吸着では弱く³³⁾、酸素の $C(2 \times 2)$ 構造と強く関係しており、Ni 表面の酸化の初期過程の現象として興味もたれている。

Fig. 13 に PbF(100) 面のシェール・モデルを使用した Chen たちの計算結果を示した³⁴⁾。15 枚の (100) 面原子層の計算による 90 本の分散曲線が描かれている。 Γ 点の近くには Rayleigh 波である S_1 モードがみられる。FK 波の S_3 モードはバルクの光学フォノンバンド内にある。一方光学横振動 (TO) フォノンのソフト化した S_2 モードは、この場合 FK 波とならず、LO と光学縦振動 (LO) バンドの間のギャップ内に存在し、表面局在モード

即ち微視的表面フォノンとなっている。バルクの TO および LO フォノンのソフト化した S_4 および S_6 モードは “Lucas モード” と呼ばれ LA (音響学縦振動) フォノンと TO フォノンのバンドギャップ内に存在し、 Γ 点では対称性のために縮退している。ブリルアンゾーンの端では表面垂直方向の成分をもつ S_4 モードの振動数が S_6 モードに比較して低くなる。これらに対応する実験データはまだ存在していない。

3.3 3 次元結晶の表面フォノン (II)

—グリーン関数法—

グリーン関数法は固体物理学では、摂動の高次の項を効率よく取り込む方法として広く使用されている。この方法はバルクの原子振動のグリーン関数を使って表面での化合結合の切断を摂動として取り込み、表面原子の振動を効率的に求めることができる。グリーン関数は前節の大きな運動方程式を直接解く方法に比較して幾つかの利点をもっている^{34,35)}。

(1) まず従来法ではフォノン密度は計算したマトリックスの大きさに依存し、精度を上げようとすると計算時間がかかる。グリーン関数法ではマトリックスの対角化の問題を小さい摂動マトリックスの問題に帰着することができるので計算時間が少ない。

(2) グリーン関数法では摂動マトリックスを非摂動のグリーン関数で表現できるために、緩和していない表面を記述するのにパラメータを必要としない。この摂動マトリックスは結晶内に入るにつれて急速に減衰するため、イオン結晶でさえ最外原子層の摂動マトリックスの取り扱いで充分であることが示されている³⁶⁾。最近ではこの方法は緩和表面やステップ表面などの複雑な表面に対しても適用され始めている^{37,38)}。

(3) 表面共鳴モードの同定が従来法に比較して容易である。グリーン関数法の詳細については文献を参照されたい³⁶⁾。次に具体的な計算結果について述べることにする。

Fig. 14 には LiF(100) 面の表面フォノンの分散関係が実線で示されている。FK 波の S_2 と S_3 モードはバルクバンドの中に入っており、 Γ — $\bar{X}$ 方向のエネルギー・ギャップ中に現われる。白丸は原子散乱法により測定された Rayleigh 波ブランチであり、黒丸は中性子散乱により測定したバルクフォノンバンドを示す。 Γ — $\bar{M}$ および Γ — $\bar{X}$ 方向で計算結果と実験はよく一致しているが $\bar{M}$ 点での計算値はやや高い (Fig. 14 の点線) バルク内の F 原子の分極率を変えると実線のように一致はよくなるが、完全な一致のためには 17% の表面の F 原子の分極率の増加が必要となる³⁹⁾。

Fig. 15 に Ag(111) 面の表面フォノンの計算結果と

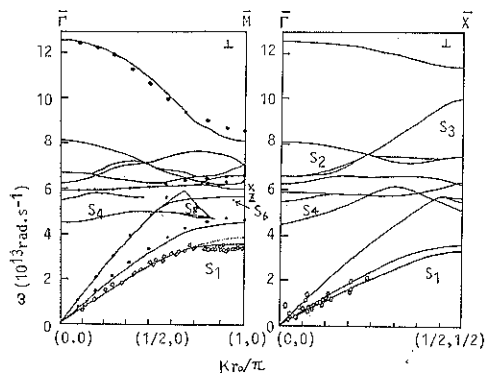


Fig. 14 Theoretical dispersion curves of a LiF (100) surface calculated by the Green's function method³⁵⁾. White points: Atom scattering data; Black points: Neutron scattering data.

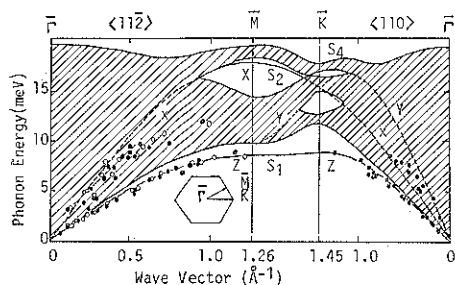


Fig. 15 Theoretical dispersion curves of a Ag (111) surface⁴⁰⁾. The experimental data points are shown by the points.

原子散乱法による測定結果を示す⁴⁰⁾。\$S_1\$ の Rayleigh 波のモードはよく一致しているが、バルクの LA モード共鳴状態にある \$S_2\$ モードについては、実験値が計算値よりも低い値を示している。最近の Bortolani たち⁴¹⁾ はこの原因として表面層の面内の力の定数の減少を指摘している。一方グリーン関数法を使用した議論では、フォノンによる銀原子の 4 重極変形 (Quadrupole deformation) による d-s 電子の混成化に原因すると予想している³⁹⁾。同様な共鳴フォノンのソフト化は銅や金でも観測されている。

この節ではアルカリハライドや Ni および貴金属の表面フォノンについて述べたが、この種の実験は少なく、またその解析方法も確立されていないのが現状である。次節で述べる電子-フォノン相互作用に帰因する表面フォノンの異常を含めて、実験データの蓄積に合わせて、今後の理論的研究が重要である。

3.4 電子-フォノン相互作用に基づく表面フォノンの異常

遷移金属炭化物や窒化物および A 15 化合物などの超

伝導物質ではバルクフォノンの一部のモードが電子-フォノン相互作用の結果ソフト化する。このフォノンの異常と高い超伝導転移温度 (\$T_c\$) の関係はよく知られている⁴²⁾。前節までに表面での分極率や力の定数の変化に原因するフォノンの異常 (多くはソフト化) が起こることについて述べたが、電子-フォノン相互作用に原因するフォノンの異常が表面でも起こるか否かは非常に興味ある問題である。このことは表面近傍の超伝導転移温度がバルクとは異なることが当然期待できるからである。更に一般的な表面でのフォノンのソフト化の傾向からは高い \$T_c\$ の可能性も期待される。

高い \$T_c\$ を示す超伝導物質のバルクフォノンの異常についてさえも幾つかの理論が存在し、まだ完全に統一した理解に至っていないのが現状であろう。TiN については最近 Miura たち⁴³⁾により Cluster-Deformation モデルにより、そのフォノン異常が説明されている。即ち TiN のバルクの LA フォノンのソフト化には、フェルミ面近傍の p-d 混成状態への電子励起を伴う 4 重極変形が重要であることが指摘されている。TiN(100) 面の表面フォノンが、同じモデルの範囲内でグリーン関数法によって計算された⁴⁴⁾。Fig. 16 にその分散関係を示した。表面最外層のみの振動マトリックスを考えたので、3本の光学表面フォノン (\$S_2, S_4, S_6\$) と 3本の音響学表面フォノン (\$S_1, S_3, S_5\$) が求まる。Fig. 16 でこれらの表面モードは太線で示されている。\$S_6\$ モードはバルクの LA モードと共鳴状態にあり、このためバルクフォノンの異常とはほぼ同じ位置 (\$\bar{\Gamma}-\bar{M}\$ の 2/3 の位置) で強い異常を生ずる。また \$\bar{\Gamma}\$ 点近傍で Rayleigh 波となる \$S_1\$ モードも \$\bar{\Gamma}-\bar{M}\$ 方向のほぼ中間で弱いソフト化を示す。この原因は表面での配位数の変化する効果と共鳴状態との LA モードとの相互作用による⁴⁴⁾。この計算では更に 3つの微視的光学表面フォノンモードが LA と TO のバルクフォノンバンド間に現れる。\$\bar{\Gamma}\$ 点で表

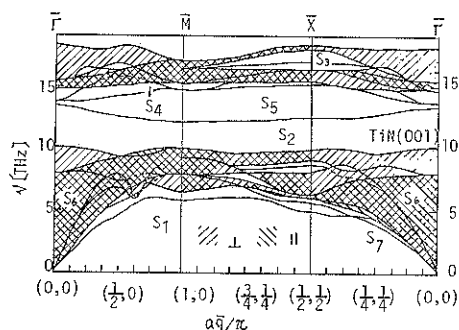


Fig. 16 Theoretical dispersion curves of surface phonon in TiN (100) face⁴⁴⁾.

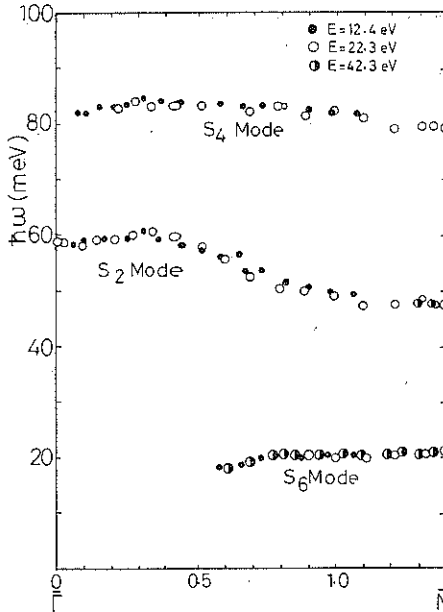


Fig. 17 Experimental dispersion curves of optical surface phonon in TaC (100) face⁴⁵⁾.

面に平行な変位をもつ Lucas モード (S_4 と S_6) だけでなく、アルカリハライドなどの絶縁体では FK 波となる S_2 モードも、ソフト化してエネルギー・ギャップ内に現われて微視的表面フォノンとなっている。

これらのフォノン構造から、電子-フォノン相互作用の結合定数が増加し、このため T_c が僅かに増加する (0.5°K) ことが予想されている⁴⁴⁾。しかし、当然考えられる表面での電子状態の変化を無視したこれらの取り扱いには問題があり、実験と理論の両面から更に検討する必要がある。いずれにしても表面層のみの超伝導を検出する方法を含めた系統的な表面フォノンに関する実験が不可欠である。まだ TiN(100) 面の表面フォノンの実験データは存在していない。

Fig. 17 は電子散乱法によって測定した同種の超伝導化合物 TaC(100) 面の光学表面フォノン (S_2 と S_4) の分散関係を示したものである⁴⁵⁾。これらの光学表面モードはバルクのフォノンバンドの外に位置している。この振動はまた表面へのガス吸着などによって敏感に変化する⁴⁶⁾。Fig. 18 に Γ 点における S_2 モードの表面変位の様子を示したが、表面最外層の炭素原子が第 2 層の Ta

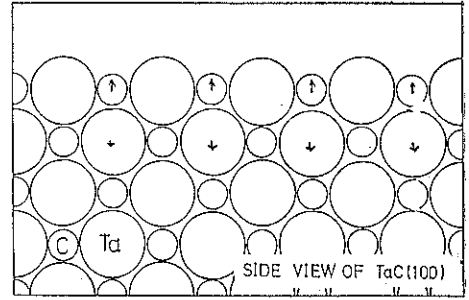


Fig. 18 The atomic displacement of the S_2 mode at the Γ point in TaC (100) face.

原子に対して表面に垂直方向に振動するモードである。このモードは 3.1 節で議論した 1 次元鎖モデルから考えると、Fig. 10 に示すように、その振動振幅は表面最外層に局在している様子がわかる。バルクの LO フォノンからのソフト化が TiC (非超伝導化合物) に比較して大きいことが実験的に示されているが、これが電子-フォノン相互作用と関係あるか否かは今後の問題である。音響学フォノンモード (S_1 と S_6) の測定も進行中である。いずれにしても実験データの蓄積がこの分野のより一層の発展のために不可欠である。

4. 実験装置

今日の表面フォノンの分光学にとって実験装置の性能向上は極めて重要であり、この節で簡単にこの現状について述べることにする。実験は試料表面にエネルギーをそろえた低速の原子又は電子を照射し、いろいろな方向に反射した粒子の運動量変化とエネルギー変化を同時に測定することにより、散乱源であるフォノンのエネルギー-分散関係を求めるもので原理的には中性子の非弾性散乱法と同じである。相違点は 1 次粒子として表面近傍の原子と強く相互作用する低速の原子・電子を使用する点と固体表面を長時間清浄に保つために超高真空条件が必要不可欠な点である。これらの実験技術は現在完成された技術ではなく欠点を克服すべく多くの努力が続けられているのが現状である。このため実験家の活躍する多くの余地が残されている。

Table 1 に 2 つの手法の性能を比較する。簡単にいえば、エネルギー分解能では原子線散乱法が優れている

Table 1 The typical performance of the two method

	Energy Resolution	Primary Energy	Observable Energy Range
Atom Scattering	0.3 meV	100 meV	1~50 meV
Electron Scattering	>3 meV	1~300 eV	10~500 meV

が、その他の点では電子散乱法が有利である。従来の原子散乱はスペクトルの測定に多くの時間を必要とするため、表面の汚れの問題から実験対象はアルカリハライドや貴金属表面などの汚れにくい結晶面に限られていた。また1次原子線のエネルギーが低いために測定できるモードは振動数の低い音響学モードに限られていたが、最近の装置の改良により、これらの欠点も克服されつつある⁴⁶⁾。

一方電子散乱法についても位置敏感検出器の使用やアナライザーやレンズの改良等により、明るさやエネルギー分解能が向上し、3 meV を切る装置も出現している⁴⁷⁻⁴⁹⁾。いずれにしても微視的な表面フォノン分光の測定は開始したばかりであり、単独の装置の性能向上および上記2種の手法の結合を含めて、実験精度の向上が、この分野の大きな発展の鍵となるであろう。

5. あとがき

比較的バルク内部まで侵入する Rayleigh 波と FK 波および、表面の数原子層に局在する微視的表面フォノンの研究の現状について述べた。この2種類の表面フォノンの研究状況は対照的である。巨視的表面フォノンが多くの電子素子や半導体界面などの研究に広く応用されているのに対して、微視的表面フォノンの研究は始まって間がなく多くのことは今後の研究を待たねばならない。

30年前の中性子散乱法の出現と同様に、表面フォノンの分散関係の測定は表面フォノンのみならず、表面近くでの電子-フォノン相互作用に関する定量的な議論をまき起こし、表面フォノンの関与した物理現象に対する理解が深化することが期待される。

これらの表面フォノンに関する研究は固体表面での構造相転移、再配列、表面融解、腐蝕や触媒反応などの表面反応など表面科学におけるもっとも重要な基礎研究に大きな力を発揮することが期待されている。最後にこの小文は著者がベルギーのナミュール大学に滞在中に行なった議論に多く基づいている。議論の相手となっていたいた Prof. Lucas, Prof. Vigneron, Prof. Benedek, Dr. Weber, Dr. Lehwald の諸氏に感謝致します。

文 献

- 1) L. Rayleigh: Proc. London Math. Soc. **17** 4 (1887).
- 2) R. Fuchs and K. L. Kliewer: Phys. Rev. **140** A 2076 (1965).
- 3) K. L. Kliewer and R. Fuchs: Phys. Rev. **144** 465 (1966).
- 4) I. M. Lifshitz and L. Rozenzweig: Zh. Eksp. Theor. Fiz. **18** 1012 (1948).
- 5) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: *Theory of Elasticity* (1955).
- 6) J. L. Bleustein: Appl. Phys. Lett. **13** 412 (1968).
- 7) G. W. Farnell: Physical Acoustics **6** 109 (1968).
- 8) S. Joneliunas, L. Prarevichius and R. Valatka: Nucl. Instrum. and Methods **182/183** 761 (1981).
- 9) 潮田資勝, 固体物理特別号 “表面界面” **18** 35. (1983).
- 10) 林 真至, 金森仁志, 山本恵一, 固体物理 **17**, 1 (1982).
- 11) V. V. Bryksin, D. N. Mirlin and Y. A. Firsov: Sov. Phys. Usp., **17** 305 (1974).
- 12) D. N. Mirlin, V. A. G. N. Zhizhin, M. A. Moskalova and V. G. Nazin: *Spectroscopy of Molecules and Crystals* (Naukova Dumka, Kiev p. 82 (1978).
- 13) H. Boersch, J. Geiger and W. Stikel: Z. Physik **212** 130 (1968).
- 14) H. Ibach: Phys. Rev. Lett. **24** 1416 (1970).
- 15) A. A. Lucas and M. Sunjic: Phys. Rev. Lett. **26** 229 (1971).
- 16) A. A. Lucas and M. Sunjic: *Prog. Surface Sci.* Vol. 2 ed. S. G. Davison (1972), Pergamon Press, Oxford, p. 75.
- 17) E. Evans and D. L. Mills: Phys. Rev. **B5** 4126 (1972).
- 18) A. A. Lucas and J. P. Vigneron: Solid State Commun. **49** 327 (1984).
- 19) M. Liehr, P. A. Thiry, J. J. Pireaux and R. Caudano: J. Vac. Sci. Technol. **A2** 1076 (1984).
- 20) Ph. Lambin, J. P. Vigneron and A. A. Lucas: to be published in Solid state commun.
- 21) R. F. Wallis: Phys. Rev. **105** 540 (1957).
- 22) L. Rayleigh: *Theory of Sound* Vol. 1 Dover, New York (1945).
- 23) J. Hori and T. Asahi: Prog. Theor. Phys. **31** 49 (1964).
- 24) J. Hori and T. Asahi: Prog. Thor. Phys. **17** 523 (1957).
- 25) R. F. Wallis, D. L. Mills and A. A. Maradudin: *Localized Excitation in Solids*, ed. R. F. Wallis, Plenum, New York p. 403 (1968).
- 26) A. A. Lucas: J. Chem. Phys. **48** 3156 (1968).
- 27) S. Y. Tong and A. A. Maradudin: Phys. Rev. **181** 1318 (1969).
- 28) A. A. Maradudin, R. F. Wallis and L. Dobrzynski: *Handbook of Surfaces and Interface* Vol. 3, Surface Phonon and Polaritons, Garland New York (1980).
- 29) R. E. Allen, G. P. Alldredge and F. W. de-wette: Phys. Rev. **B4** 1648 (1971).
- 30) R. E. Allen, G. P. Alldredge and F. W. de-wette: Phys. Rev. **B4** 1661 (1971).
- 31) S. Lehwald, J. M. Szeftel, H. Ibach, T. S. Rahman, J. E. Back and D. L. Mills: Phys. Rev. Lett. **50** 518 (1981).

- 32) J.M. Szeftel, S. Lehwald, H. Ibach, T.S. Rahman, J.E. Back and D.L. Mills: *Phys. Rev. Lett.* **51** 268 (1983).
- 33) S. Lehwald: private communication.
- 34) T.S. Chen, G.P. Alldredge and F.W. deWette: *Solid State Commun.* **10**, 941 (1972).
- 35) G. Benedek: *Surface Sci.* **61** 603 (1976).
- 36) G. Benedek: *Dynamics of Gas-Surface Interaction* ed. G. Benedek and U. Valbusa, Springer-verlag Berlin (1982).
- 37) A. Muramatsu and W. Hanke: *Phys. Rev.* **B27** 2609 (1983).
- 38) C. Beatrice and C. Calanadra: *Phys. Rev.* **B28** 6130 (1983).
- 39) G. Benedek: *Physica* **127B** 59 (1984).
- 40) R.B. Doak, H. Harten and J. Peter Toennies: *Phys. Rev. Lett.* **51** 578 (1983).
- 41) V. Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli and G. Santoro: *Phys. Rev. Lett.* **52** 429 (1984).
- 42) H. Bilz and W. Kress: *Phonon Dispersion Relations in Insulators*, Springer-Verlag, Berlin 1979.
- 43) M. Miura, W. Kress and H. Bliz: *Z. Physik* **B54** 103 (1984).
- 44) G. Benedek, M. Miura, W. Kress and H. Bilz: *Surface Sci.* **148**, 107 (1984).
- 45) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa: *Phys. Rev.* **B30** 5361 (1984).
- 46) G. Benedek: Private communication.
- 47) C. Oshima, R. Franchy and H. Ibach: *Rev. Sci. Instrum.* **54** 1042 (1983).
- 48) C. Oshima, R. Souda, M. Aono and Y. Ishizawa: *Rev. Sci. Instrum.* **56** 227 (1985).
- 49) 大島忠平, 石沢芳夫: *固体物理* **18** 767 (1983).