

結晶内電子のプラズマ振動に関する実験的研究*

Experimental Research on Plasma Vibration of Electrons Inside Crystal Structure

渡 辺 宏**
Hiroshi Watanabe

内 容 梗 概

25 kV の電子線を試料に入射させた時に生ずるエネルギー損失を、Möllenstedt 形電子線速度分析器によって測定した。われわれは、エネルギー損失のあるものは散乱角とともに増大することを見出した。特に、Be, Mg, Al, Ge グラファイトについてはこの現象が著るしい。

散乱角とエネルギー損失の関係を示す実験式と、結晶内電子のプラズマ振動の分散式から求めた散乱角の依存性の理論式とは実験誤差の範囲内で一致した。この一致は上述の試料に見られる細いエネルギー損失のピークは、プラズマ振動励起のために生じたものであることを証明するものである。

1. 緒 言

固体による電子の散乱という問題は物理学の各分野と密接なつながりをもつ。たとえば電子回折法は、物質と電子の相互作用を通じて物質の原子配列を知る有力な方法であり、また電子顕微鏡の像形成は試料による電子の微小角散乱の知識がなくては論ずることはできない。そのほか、電子線による写真乳剤中の潜像の形成、物質中の電子の飛程、二次電子放射、導体および半導体の電気抵抗、電子波の偏りなど、多くの問題に関係する。

さて、電子が物質によって散乱される時、進行方向とエネルギーの両者に変化が生ずる。このうち、エネルギー変化の測定は1940年代に始まる。Ruthemann 氏⁽¹⁾と Lang 氏⁽²⁾は Al, Be などの薄膜に数 kV の電子線をあて、透過後のエネルギー分布を測定し、そのエネルギースペクトル中に数本のシャープな線を見出した。このことは入射電子が、ある特定値の整数倍のエネルギー損失を起す、すなわちいい換えれば、エネルギー損失値にも素量子があることを意味する。

この実験事実をX線の K-吸収端の微細構造と比較し Cauchois 氏⁽³⁾ は金属内電子が上の空準位に励起されるために必要なエネルギーが、エネルギー損失の素量子になると考えた。この考え方は当初かなり有望に思われたが、スペクトル線の幅がこの考え方から期待されるものより、はるかにシャープなため現在では受け入れられない。

Bohm 氏と Pines 氏⁽⁴⁾⁽⁵⁾ は固体内電子の集団的振動の理論を展開し、この振動が高速電子の入射によって励起されることを予想した。すなわち、固体内電子は高速電子(数 kV 以上)の入射によって刺激され、全体としての集団的振動を開始する。その角振動数 ω_p は電子の密度と、電子の質量および電荷に関係する。入射電子は

その振動を励起したため、エネルギー量子 $\hbar\omega_p$ の整数倍のエネルギーを失う。Bohm 氏らは Al と Be についてこの値を計算し、先の Ruthemann 氏らの実験データと比較してはなはだ良い一致を得ている。彼らの理論によればエネルギースペクトルの幅のシャープな点も説明できる。

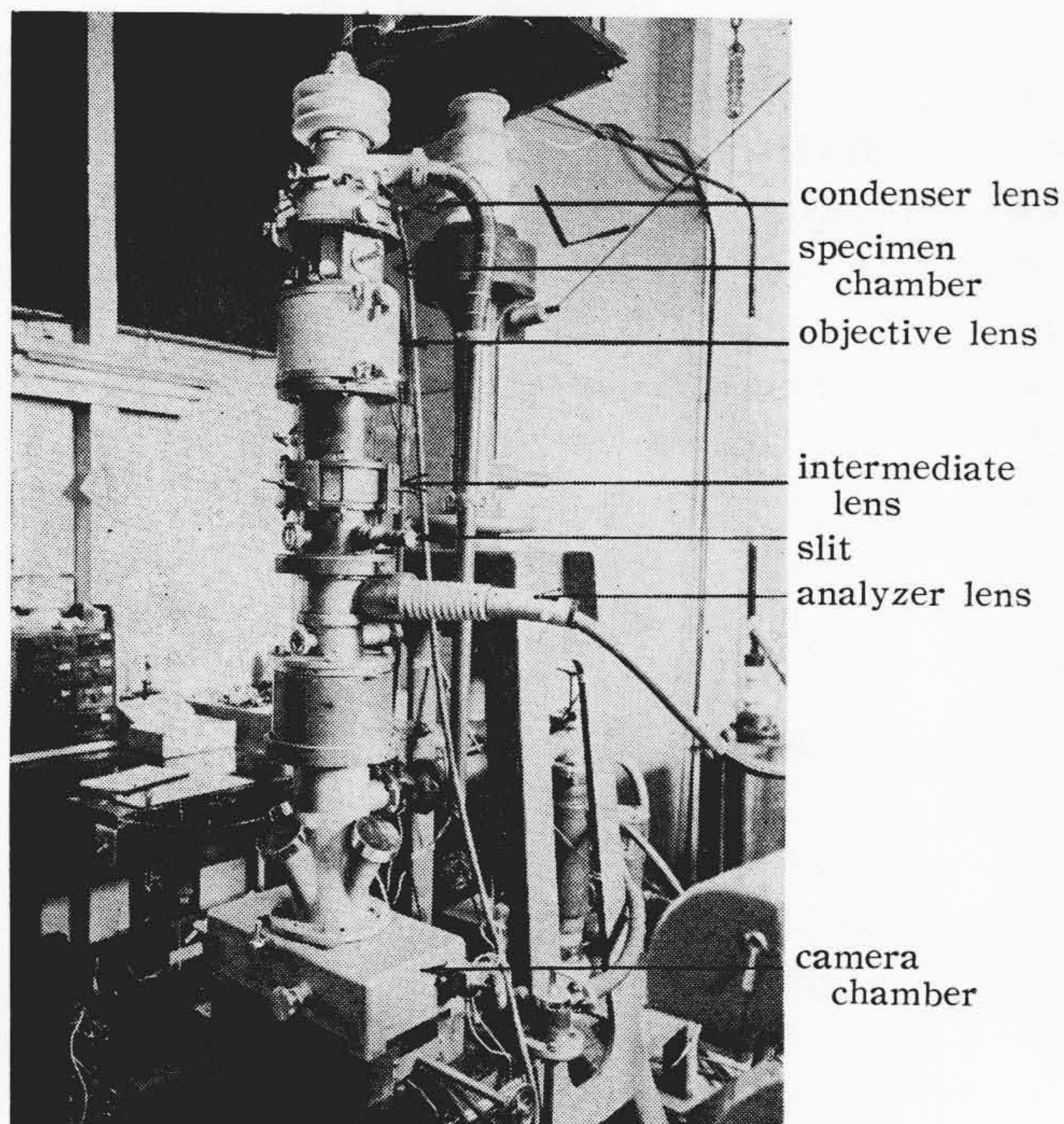
1949 年に至って Möllenstedt 氏⁽⁶⁾ は静電レンズの大きい色収差を利用して、非常に高分解能の電子速度分析装置を作った。同種の装置を使って多くの人々は、各種試料による電子のエネルギー損失を測定した⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。その測定値を整理してみると二つのグループに分けることができる。第1のグループではエネルギー損失値と $\hbar\omega_p$ の値がよく一致し、第2のグループでは一致しない。Be, Mg, Al, Ta および Mo は第1のグループに、貴金属、遷移金属は第2のグループに属する。ただし、このような分類をする場合、 $\hbar\omega_p$ は価電子が全部自由であるという仮定のもとに計算している。この仮定は必ずしも常に正しいとはいえない。上のようにエネルギー損失値が $\hbar\omega_p$ と一致するかしないかという比較からでは、そのエネルギー損失がプラズマ振動の励起に基くか否かを決定するわけにはゆかない。

以上の実験はすべて 10^{-2} rad 以下の小さい角度内に散乱された電子の平均のエネルギー損失を測定したものである。最近 Leonhard 氏⁽¹⁰⁾ および筆者⁽¹¹⁾ は、Möllenstedt 形分析器を改造して、エネルギー損失と散乱角の関係を $0 \sim 10^{-1}$ rad の範囲で測定した。筆者は、最初 Ruthemann 氏と Lang 氏の発見したシャープなエネルギースペクトル線では、そのエネルギー損失値が散乱角とともに増加することを見出した。この現象の説明は Bohm-Pines の理論における、プラズマ波の分散関係によって与えられる。

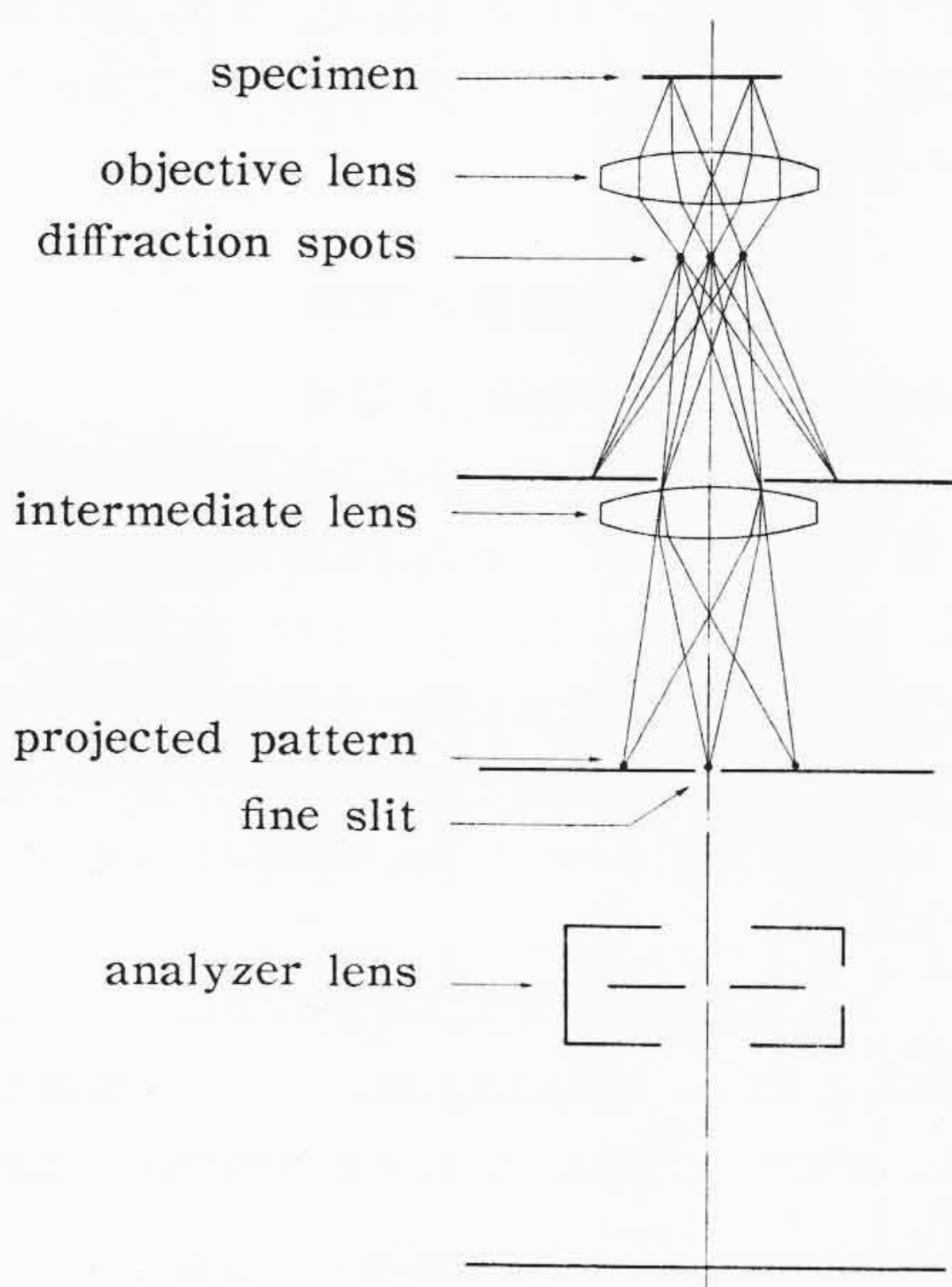
本論文において、筆者はそのシャープな線のエネルギー損失値の角度分布について詳細に述べ、実験結果を Bohm-Pines の理論と比較して、そのエネルギー損失は

* 学位論文抄録

** 日立製作所中央研究所 理博



第1図 電子速度分析装置の外観

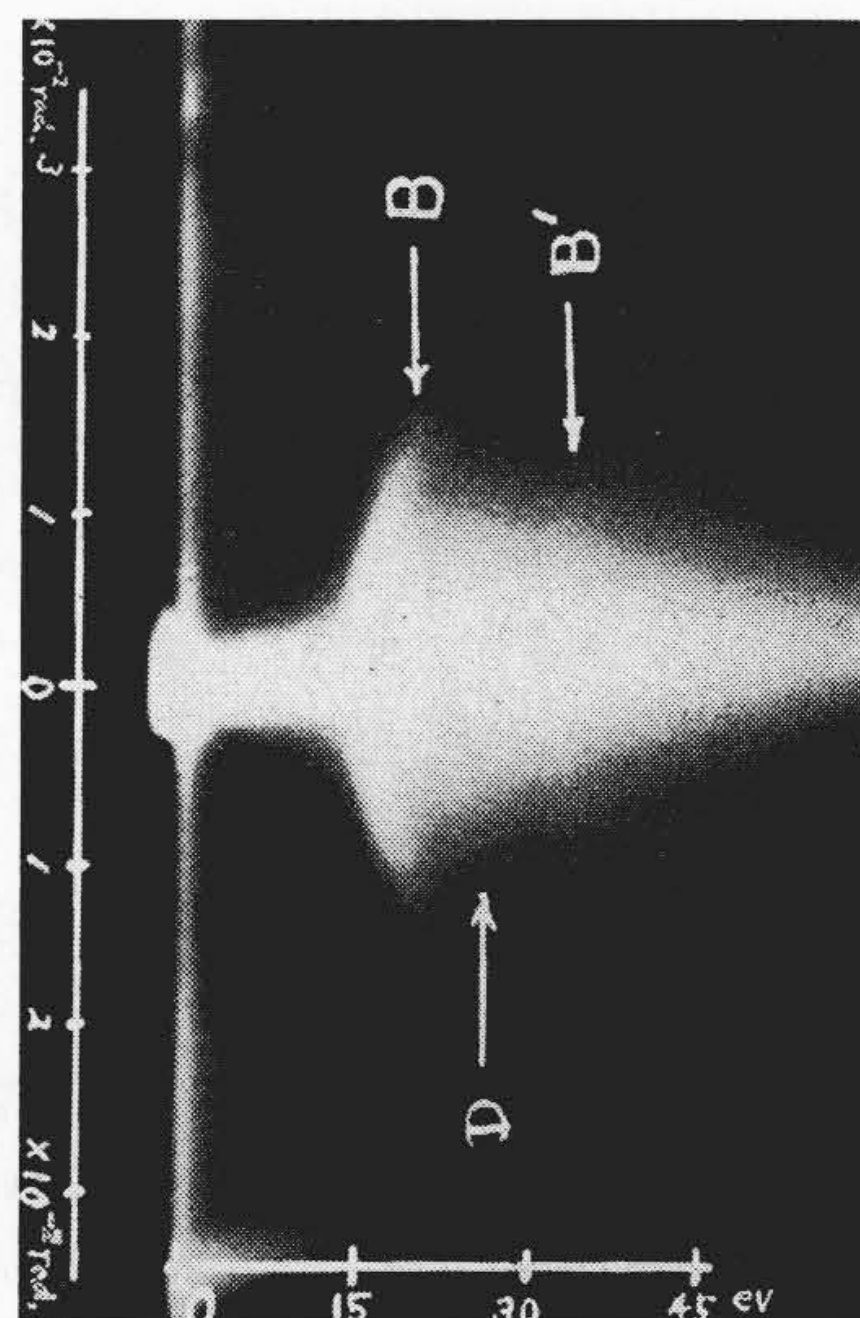


第2図 電子速度分析装置の電子光学系

プラズマ振動の励起に基くものであることを結論する。

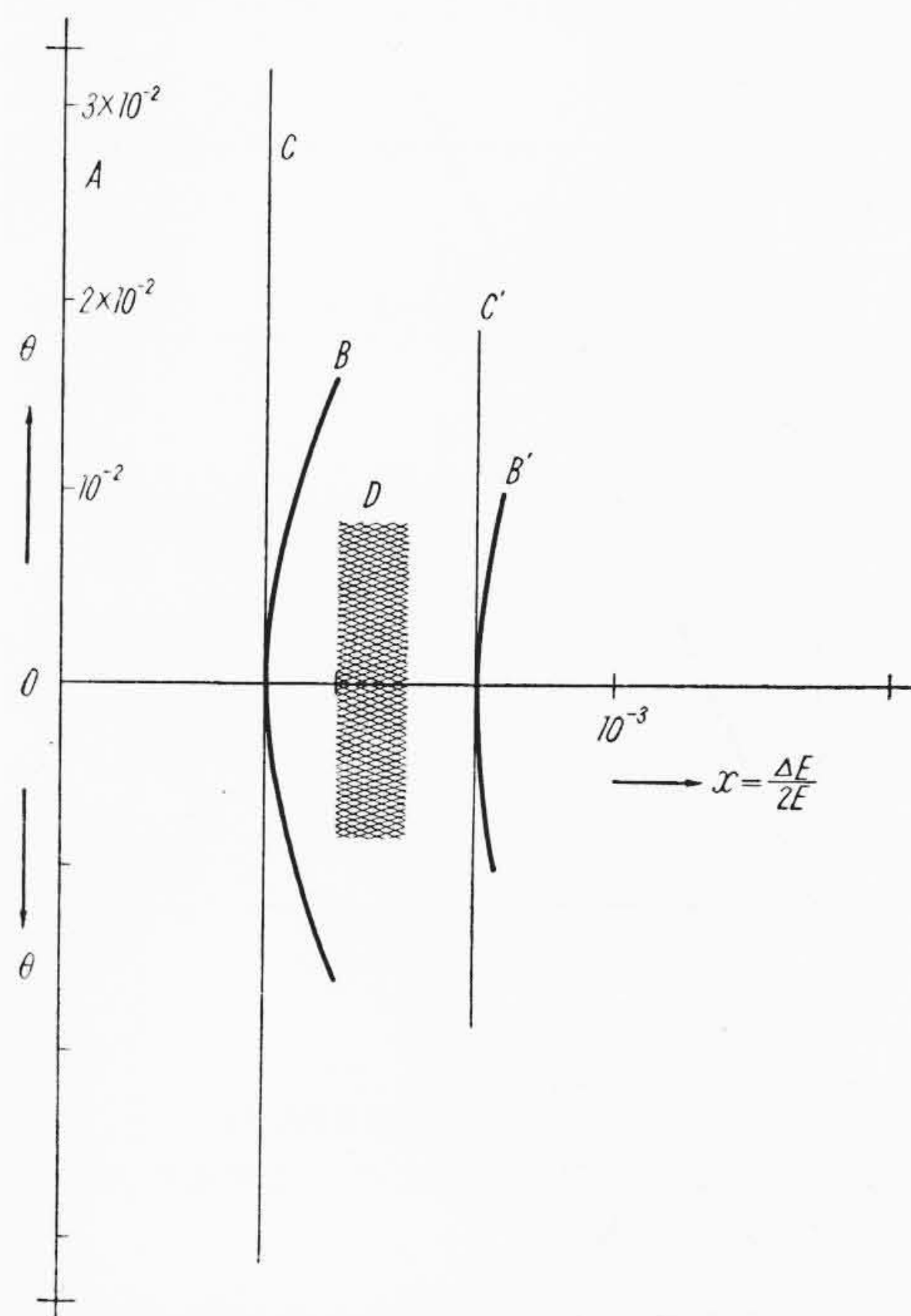
2. 実験方法

第1図はこの実験に使用した電子速度分析装置の外観を示し、第2図はその電子光学系を示す。対物レンズの後焦点面にできた回折像を中間レンズによってスリット



(散乱角とエネルギー損失の関係がよくわかる)

第3図 電子速度分析装置で得られた Al による 25 keV 電子のエネルギースペクトル



(A, B, Cなどは各種の線に付したものである)

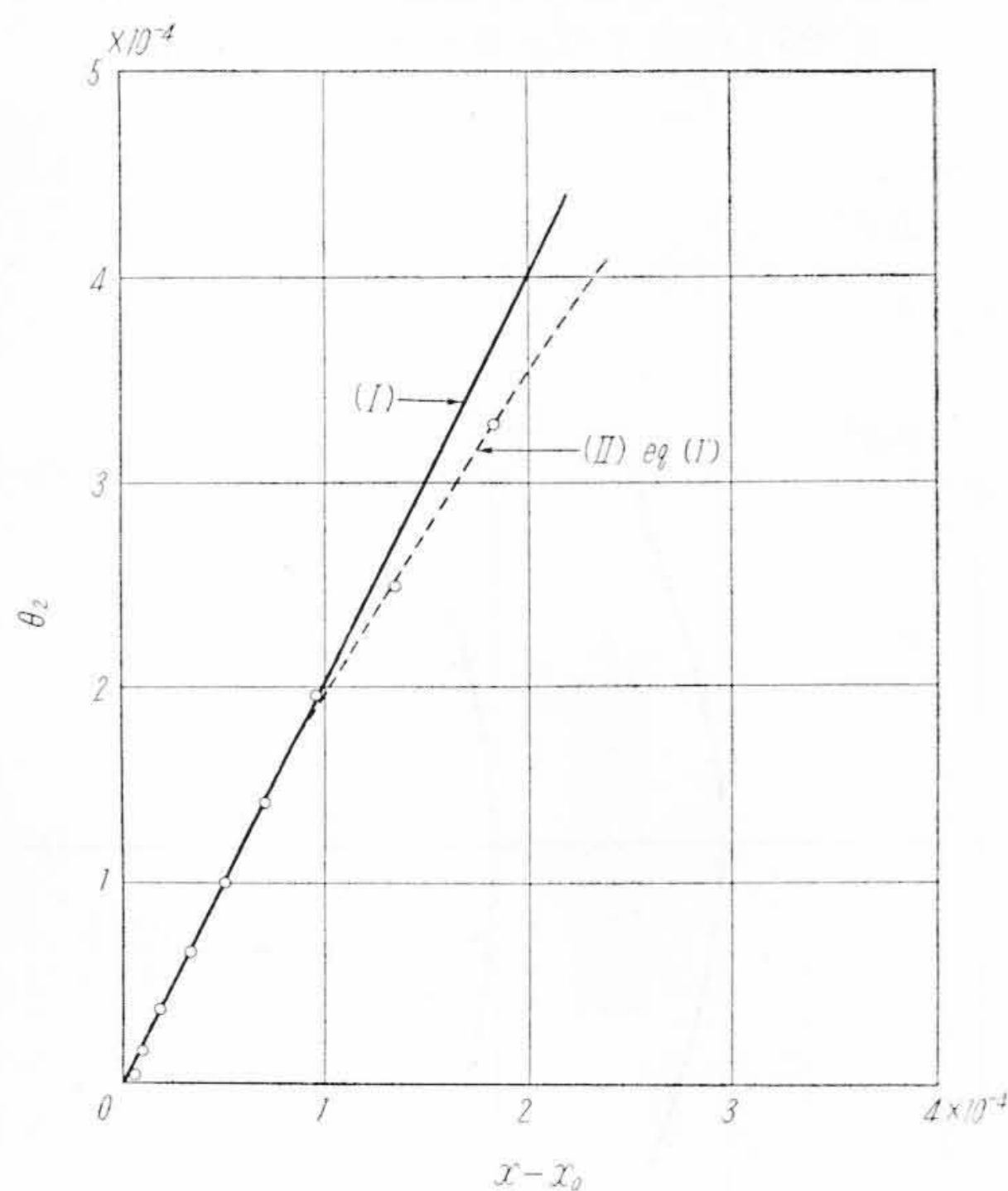
第4図 第3図の写真から作った散乱角とエネルギー損失の関係図

面上に写像する。回折像を形成する電子は、試料による非弾性散乱のため種々なエネルギー値を有するものからなる。スリットを通過した電子の速度を分析用静電プリズムによって分析する。分析用静電プリズムは円筒形レンズであり、電極孔は長方形をなして、Möllenstedt

氏が最初作ったものと同様なものである。

第3図に示すのは、この装置で得られた Al のエネルギースペクトルの一例である。この写真をわかりやすくするために第4図のような図を作る。横軸に $x = \Delta E/2E$ を取り、縦軸に散乱角 θ を取る。ただし ΔE はエネルギー損失の大きさで、 E は加速電圧である。 ΔE は既知の電圧変化を加速電圧に加えることにより求めておく。散乱角 θ は回折環の半径から求める。本実験で使用した加速電圧は 25 kV で、検出可能な最小のエネルギー損失値は約 1 eV である。

使用した試料は、 10^{-4} mmHg 以上の真空中で蒸発させて作ったものである。支持膜があるとその影響が入るため、試料は全部 free-supporting (支持膜なし) のものである。試料の厚さは 150 Å 乃至 250 Å 程度である。ただ、Mg の場合には、酸化被膜の影響を小さくするため、特に厚い試料 (約 500 Å) を用いた。



○印は測定点

(I) および (II) は実験式を表わす。

第5図 第4図Bの曲線について求めた θ^2 と $(x - x_0)$ の関係

第1表 エネルギー損失値および散乱角への依存度を表わす係数の測定ならびに理論値との比較

	B Type						B' Type			
	x_0 (exp.)	x_0 (theo.)	a (exp.)	α (theo.)	b (exp.)	$\frac{1}{8} \frac{1}{x_0}$ (theo.)	x_0 (exp.)	x_0 (theo.)	a (exp.)	α (theo.)
Be	3.8×10^{-4}	3.8×10^{-4}	0.42	± 0.04	0.45	$\times 10^2$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	—	0.22
Mg	2.1	2.2	0.62	± 0.04	0.44	4 ± 1	4.2	4.4	0.40 ± 0.05	0.22
A	3.0	3.2	0.50	± 0.05	0.45	3 ± 1	6.0	6.4	0.32 ± 0.04	0.22
Ge	3.3	3.1	0.83	± 0.15	0.45	—	—	6.2	—	0.22
C (Graphite)	1.5	4.9	1.0	± 0.3	0.50	—	—	9.8	—	0.25

* To obtain the energy loss values in electron volts multiply x_0 by 5×10^4 .

3. 実験結果

第4図中に認められるスペクトル線 A, B, B', C, C', D などについて次のような整理を行う。

A はエネルギー損失なしに弾性的に散乱された電子に対応する。B と B' は本実験で最も重要な部分である。それはエネルギー損失値が散乱角とともに増大することを示す。B' は B の約 2 倍のエネルギー損失値に対応する。

エネルギー損失値の散乱角への依存を量的に取り扱うために B を表わすものとして

$$(x - x_0) = a\theta^2 + b\theta^4 + \dots \quad (1)$$

なる実験式を仮定する。B は散乱角 θ に対して対称であるから (1) 式の展開は妥当である。ただし x_0 は B の頂点の x 座標を示す。係数 a, b を決めるため、第5図に示すように θ^2 と $(x - x_0)$ の値を縦軸および横軸に取る。曲線 (I) は θ^2 と $(x - x_0)$ の間に直線関係、すなわち (1) 式の右辺初項だけを取った場合、曲線 (II) は θ^4 の項まで取った場合を示す。実験値 (○印) は曲線 (II) によって $(x - x_0) < 2 \times 10^{-4}$ の範囲内で十分良く表わされる。B のスペクトル線は $\theta = 1.5 \sim 1.8 \times 10^{-2}$ rad の近傍でバックグラウンドに消されてしまう。第1表は Be, Al, Mg, Ge およびグラファイトについて求めた、 a, b, x_0 の値を示す。

4. 実験結果の解釈

4.1 曲線 -B の説明—理論との関係

まず、入射電子のエネルギーを E とし、試料に入射後プラズマ量子 $\hbar\omega$ を励起して θ 方向に散乱してゆくものとする。われわれはその時のエネルギー損失の大きさと、散乱角の関係を運動量保存関係を利用して求める。入射電子の運動量 p が、励起されたプラズマ量子の運動量 $\hbar k$ に比較して大きい時には次の関係がなりたつ。

$$p\theta = \hbar k \quad (2)$$

ただし、 k は励起されたプラズマ波の波数ベクトルである。Bohm, Pines 両氏によれば、プラズマ振動の振動数 ω と、波数 k との関係—いわゆる分散関係—は次の

ように与えられる。

$$\omega = \omega_p + \frac{k^2}{m\omega_p} \cdot \frac{1}{n} \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k^4}{8m^2\omega_p} \dots (3)$$

ただし、

$$\omega_p = \sqrt{4\pi ne^2/m}$$

n : 自由電子の密度

P_i : i 番目の電子の運動量

e, m : 自由電子の電荷および質量

(2)式の k を (3) 式に入れて

$$\hbar\omega = \hbar\omega_p + \alpha \frac{p^2}{m} \theta^2 + \frac{p^4 \theta^4}{8m^2 \hbar\omega_p} \dots (4)$$

が得られる。ただし、

$$\alpha = \frac{1}{n} \sum_i \frac{P_i^2}{2m} / \hbar\omega_p \dots (5)$$

は、結晶内電子の平均運動エネルギーとプラズマ量子のエネルギーの比を与える。次元のない変数

$$x = \frac{\hbar\omega}{P^2} = \frac{\hbar\omega}{2E} \left(E = \frac{P^2}{2m} \right) \dots (6)$$

および、無次元の常数

$$x_0 = \frac{\hbar\omega_p}{P^2} = \frac{\hbar\omega_p}{2E} \dots (7)$$

を導入して上式を書き直せば、

$$x - x_0 = \alpha \theta^2 + \frac{\theta^4}{8x_0} \dots (8)$$

が得られる。

金属の自由電子論を用いて (5) 式の α の分子は次のように計算される。

$$\frac{1}{n} \sum_i \frac{P_i^2}{2m} = \frac{3}{5} \varepsilon_0' \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_0'} \right)^2 \right] \dots (9)$$

ここに

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \dots (9')$$

である。

以上で実験との直接比較に必要な式の準備ができた。(8)式は実験式(1)と同形のものであり、理論値 α , $1/8 x_0$ および x_0 を実験値 a , b および x_0 と比較する。第1表にそれを示す。Be, Mg, Al の3試料については実験値と理論値の一致ははなはだ満足すべきものであり、Bのエネルギー損失はプラズマ振動の励起に原因するものであることが結論できる。

Ge とグラファイトについては、実験値と理論値の一致はあまり良くない。特にグラファイトの x_0 は著しく食い違っているが、これは計算に用いた自由電子模型が不適当だったためと考えられる。

4.2 最大散乱角

Ferrell 氏⁽¹²⁾は、第2図に示すような、散乱角とエネ

ルギー損失の関係は、プラズマ波の波動ベクトルの最大値を実験的に求めるのにははなはだ有効であることを指摘した。波動ベクトルの最大値 k_c は次のような意味をもっている。対応する波長の最小値 λ_c より短い波長の波は固体中に存在できない。これは丁度強電解質溶液における Debye 長 λ_D の存在と同意義のものと解釈して差しつかえない。電子の集団中では、個々の電子はクーロン力のため、自分の周囲のある距離以内には他の電子を寄せつけない。この電子の集団の中に励起されるプラズマ振動の波長は電子間距離の最小値より小さくなることはない。ここに波長の最小値、換言すれば波動ベクトルの最大値の存在理由がある。第2式をそのまま用いて、われわれは散乱角の最大値 θ_c を次のように表わす。

$$\theta_c = \frac{\hbar k_c}{p} \dots (10)$$

k_c は Bohm, Pines により次のように与えられている。

$$k_c = 0.353 (r_0/a_0) \cdot k_0 \dots (11)$$

ここに k_0 はフェルミ単位の表面に在る電子の波数, r_0 は電子間距離の平均値, a_0 は Bohr 半径である。

Al について、(10), (11) 式から

$$\theta_c = 1.1 \times 10^{-2} \text{ rad } (E=25 \text{ kV}) \dots (10')$$

が得られる。この値は、Bがバックグラウンドに消えさる位置と比較されるべきものである。前節に述べたように実測された最大散乱角は $1.5 \sim 1.8 \times 10^{-2} \text{ rad}$ であり、理論値より多少大きめになっている。この点については Ferrell 氏と Quinn 氏⁽¹³⁾ のくわしい計算によれば説明可能である。

4.3 曲線 B' の説明

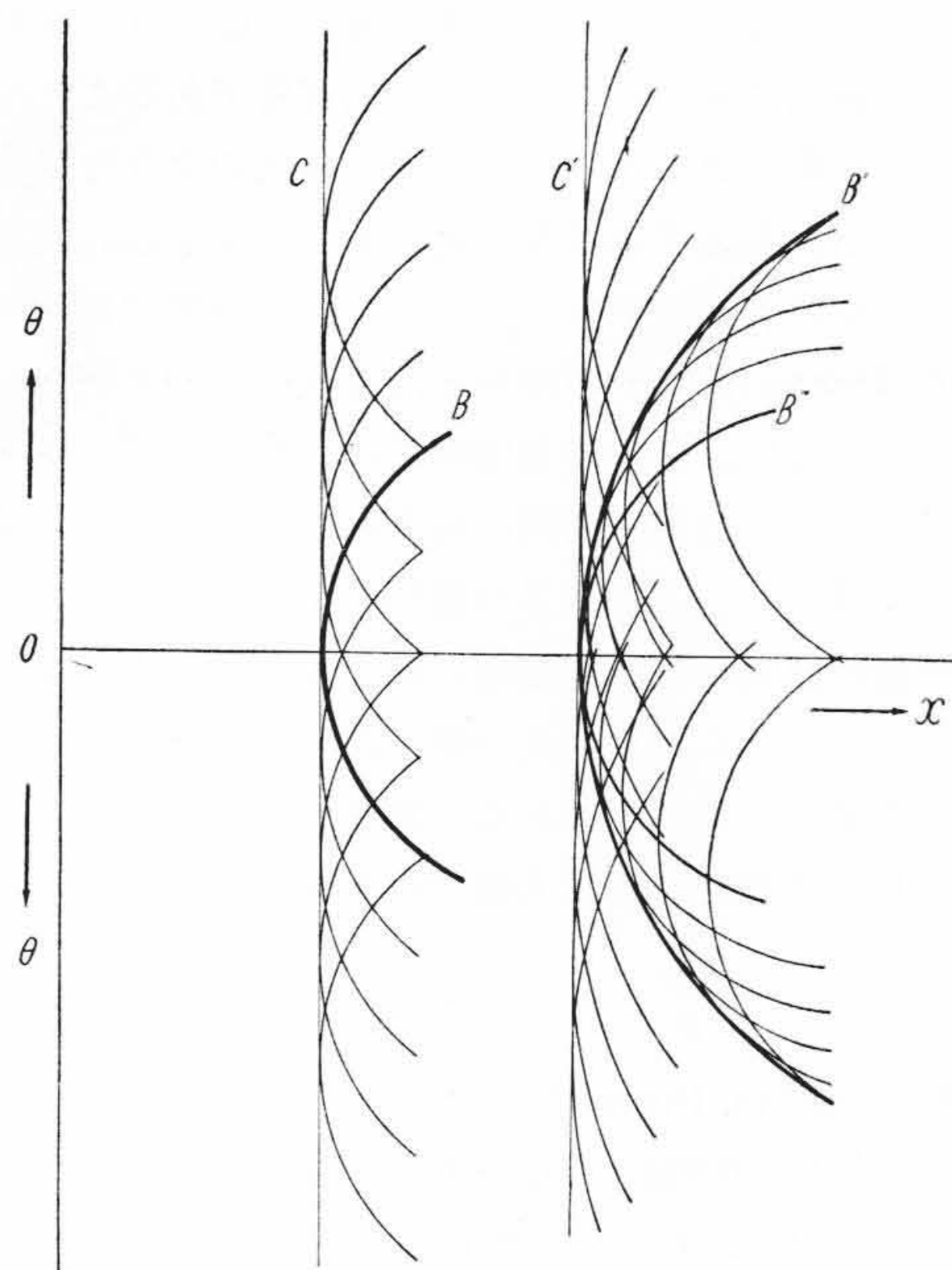
試料が非常に薄い場合 ($t < \text{約 } 100 \text{ \AA}$) を除いては、入射電子は多重散乱を受けるのが普通である。 θ 方向に $\hbar\omega$ なるエネルギー損失を伴って散乱された電子が、さらに試料中を走っている間に次の散乱を受ける。第6図に示すように、二重散乱が起った時に期待されるエネルギー損失と散乱角の関係は B' の曲線で表わされ、式で示せば

$$(x - 2x_0) = \alpha \theta^2 \dots (12)$$

(ただし、ここでは θ^4 の項は考慮に入れないで計算する) なる放物線上に頂点を有する数多くの放物線群で与えられる。また、もし実験的にそのような放物線群の包絡線 B' が観測されるものと考え、それは

$$(x - 2x_0) = \frac{\alpha}{2} \theta^2 \dots (13)$$

となる。すなわち B' の係数は、B の係数の半分になる。第1表においては B と B' の係数の比は、Al と Mg の場合、約 0.6 になっている。この差は多分、放物線に沿っての明るさの分布が一様でなく、その頂点で最大であるため、われわれは (12) と (13) の2本の曲線の中間的



第6図 第4図のA, B, Cなどの線を説明するための図

なものを観測しているために起っていると考えられる。

4.4 その他の線

Dの線は幅が広く、直線的であることが特長である。この種の線は Fermi 面にいた電子を上の方準位に励起したためにできると考えて良い。たとえば、Alの場合、X線のL吸収端に23 eVの位置に大きな吸収の山があるのはこのDの線に対応する。

Aの線は、エネルギー損失値がこの分析装置の分解能以下の散乱電子の角度分布を示す。明るい部分は回折環に対応する。

最後に直線CおよびC'について考える。いずれにせよわれわれは二重あるいは三重散乱を考えねばならない。第3図で $(0, \theta_1)$ というA上に散乱された電子が次に $\hbar\omega$ を失って散乱されたとする。この時の散乱電子の分布は

$$(x-x_0) = \alpha(\theta-\theta_1)^2 \dots\dots\dots (14)$$

で与えられる。第6図に示すように直線Cはこれらの放物線の包絡線として説明される。C'はもう一度 $\hbar\omega$ を励起した電子によって作られる。

5. 考 察

緒言に述べたように、電子の量子的なエネルギー損失については二つの原因が考えられる。その一つはエネルギーバンド間の遷移によるもの、ほかはプラズマ振動励起によるものである。エネルギー損失の説明に、そのいずれが妥当であるかは従来決め手がなかった。

たとえば、エネルギー損失値とプラズマ振動の量子 $\hbar\omega$ の値の計算値とが一致したというだけでは、計算時に使用する仮定—自由電子模型—の妥当性に問題があるため決定的ではない。また、エネルギー損失の線幅を手がかりにしようとした Wolff 氏の試み⁽¹⁴⁾、すなわち、遷移金属 Sc—Ni ではプラズマ損失の線幅は3d電子の数が増すにつれて広がるはずだという提案は、実験的には否定されてしまった⁽⁷⁾⁽¹⁵⁾。

本実験においては、B, B'に示されるようなエネルギー損失の曲線—エネルギー損失値の散乱角への依存性—が観測され、われわれはそれをプラズマ振動の理論に基づいて説明することに成功した。この曲線は、本質的に分散公式中の k^2 -項から生じてきたものであり、このような現象をバンド間遷移で説明することはできない。われわれは、この実験において初めて Be, Mg, Alなどに観測されたエネルギー損失の線は、プラズマ振動励起に基づくものであるという確証を得た。

6. 結 言

この研究の理論的な面は、東京大学教養学部の金沢秀夫教授に指導していただいたものであり、ここに深く感謝の意を表す。また、小林理研の加藤範夫氏、名古屋大学の上田良二教授には終始有益な討論ならびに助言をいただいた。Dr. D. Pines ならびに Dr. R. A. Ferrellよりは研究途上種々の助言および激励の手紙をいただいた。最後に、日立製作所中央研究所の只野文哉博士、森戸望博士には実験上の御指導を仰いだ。ここに記して以上の方々に深く感謝する次第である。

参 考 文 献

- (1) G. Ruthemann: Ann. d. Phys. 2, 113 (1948)
- (2) W. Lang: Optik 3, 233 (1948)
- (3) Y. Cauchois: Acta. Cryst. 5, 351 (1952)
- (4) D. Pines: Phys. Rev. 85, 338 (1952)
- (5) D. Bohm and D. Pines: Phys. Rev. 92, 609 (1953)
- (6) G. Möllenstedt: Optik 5, 499 (1949)
- (7) L. Marton and L. B. Leder: Phys. Rev. 94, 203 (1954)
- (8) W. Kleinn: Optik 11, 226 (1954)
- (9) H. Watanabe: Journ. Phys. Soc. Japan 9, 920 (1954)
- H. Watanabe: Journ. Phys. Soc. Japan 9, 1,035 (1954)
- (10) F. Leonhard: Zeits. f. Naturforsch 90, 727 (1954)
- (11) H. Watanabe: Journ. Phys. Soc. Japan 9, 321 (1955)
- (12) R. A. Ferrell: Private Communication
- (13) R. A. Ferrell et al: Private Communication
- (14) P. A. Wolff: Phys. Rev. 92, 18 (1953)
- (15) H. Watanabe: Unpublished