

解説

光反射における微視的表面効果

渡辺 正夫

北海道大学触媒研究所 〒060 札幌市北区北12条西10丁目

(1987年4月27日受理)

Microscopic Surface Effects on the Light Reflectance

Masao WATANABE

Research Institute for Catalysis, Hokkaido University,
North 12, West 10, Kita-ku, Sapporo 060

1. 序

光-固体相互作用は固体物理の重要な分野で、その成果は固体論、オプトエレクトロニクスの基礎を成している。この分野のさらなる展開の可能性は光-固体表面相互作用にあると思われる。今日のマイクロエレクトロニクスが表面科学と密接に関連しているからである。固体からの反射光、散乱光、透過光の中の表面相互作用成分は小さいから、今日までこの問題にあまり注意が払われていなかった。しかしこの成分の中には表面原子の配列と乱れ、吸着層、不純物の存在、表面バンド構造、表面格子振動によるレイリー散乱、表面分子のラマン散乱等の情報が含まれていて、電子分光法による表面研究を補完する重要な研究領域に発展する可能性がある。光-表面相互作用の中で吸着種の分子振動に対する表面増強ラマン散乱 (SERS) の研究は急速に発展している。

本稿は可視光の反射波中に含まれる表面相互作用成分がどのような性質、情報を含むかを解説する。フレネルの反射式は表面の性質を記述できないから、表面効果を含んだ非古典的フレネル式を導出することが第一の課題である。次章で問題点を提起し、第3章でこの分野で柱を成す Feibelman 理論の結果を紹介する。第4章で非古典的フレネル式によるエリプソメトリーの表示を与え、さらにいくつかのエリプソメトリー実験の結果を示す。

2. 問題は何か

固体表面での光の反射と屈折は表面における誘電率の変化

$$\vec{\epsilon}(z, \omega) = \vec{I}[1 + \Theta(z)\epsilon_b(\omega)] \quad (1)$$

に起因する。ここで表面を $z=0$ に置き、 $\epsilon_b(\omega)$ は固体バルクの誘電率、 $\Theta(z)$ は階段関数である。以下、真空または気相の誘電率を $\epsilon_0=1.0$ とし、 \leftrightarrow はテンソルを表わす。フレネルの反射式は入射面を $x-z$ 面にとって、境界条件

$$\begin{aligned} D_x(\text{out}) &= D_x(\text{in}), & E_z(\text{out}) &= E_z(\text{in}), \\ H_y(\text{out}) &= H_y(\text{in}) \end{aligned} \quad (2)$$

の下にマクスウェル方程式を解いて得られる。固体表面の電子の滲み出し、原子のステップ、吸着層などの表面構造は可視、および近傍の光波長と比較して非常に小さいから(1)式は良い近似とするのが古典的考え方である。したがってフレネルの反射式は(3)式に示すように入射角 θ_0 と $\epsilon_b(\omega)$ のみの関数で、そのなかには表面に関するいかなる情報も含まれない。

$$\begin{aligned} r_s^0 &= \frac{\sqrt{\epsilon_0} \cos \theta_0 - \sqrt{\epsilon_b} \cos \theta_b}{\sqrt{\epsilon_0} \cos \theta_0 + \sqrt{\epsilon_b} \cos \theta_b} \\ r_p^0 &= \frac{\sqrt{\epsilon_b} \cos \theta_0 - \sqrt{\epsilon_0} \cos \theta_b}{\sqrt{\epsilon_b} \cos \theta_0 + \sqrt{\epsilon_0} \cos \theta_b} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで s, p はそれぞれ $s-, p-$ 偏光波を表わす。屈折角 θ_b はスネルの式

$$\epsilon_0 \sin^2 \theta_0 = \epsilon_b \sin^2 \theta_b \quad (4)$$

により決められるが、 ϵ_b はふつう複素数であるから、 θ_b も複素数となる。入射光は表面から $\delta=15 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の固体内部へ侵入し、 $\epsilon_b(\omega)$ を感じてその一部が反射光となる。それゆえ古典式(3)はバルク、または巨視的反射率と呼ばれる。

一方実験的にはここ十数年の間にわれわれはエリプソ

メトリー法, 表面反射 (SRS) 法により, ガス吸着による反射率の変化を多数観測している. 実験結果のいくつかを第4章で示すが, たとえば可視光を使ったエリプソメトリー法により Cu, Ag, Ni 金属上の O₂, CO, H₂ 等の一層ガス吸着によって $\delta\Delta = 0.1 \sim 0.6^\circ$, $\delta\psi = 0.0 \sim -0.2^\circ$ のエリプソメトリー角の変化が測定される¹⁻⁵⁾. また, SRS 法ではやはり可視領域で W(100) 面への CO 分子の吸着によって 0.2% 程度の反射率の減少が精度良く観察されている⁶⁾. このような表面第一層の性質に依存した光反射率の変化を微視的表面効果といい, 表面反射率ということもある⁷⁻⁹⁾. これらの結果に対する古典的解釈は仮想的に鋭い境界によって $\epsilon_s(\omega)$ と区切られた薄膜層が存在し, その誘電率 $\epsilon_a(\omega)$ と厚さ d_a が定義できるとする. これを巨視的レイヤーモデルという¹⁰⁾. (3), (4)式を使ったこのモデルによる解析は比較的簡単で実験値より ϵ_a, d_a を決定することができる. しかし得られた値はモデルの不合理性から定性的な意味しかないと思われる. 固体表面では電子密度が 1~2Å の遷移領域で急激に変化しており, 吸着層は遷移領域に重複してその外側に存在する. それゆえ均一, 等方的な $\epsilon_a(\omega)$ が定義できるか, またその厚さをどう決めるかが問題である.

非古典的解釈では吸着層は境界線そのものであり, $\epsilon_a(\omega), d_a$ は非古典理論の古典的極限において定義しようと考える. 非古典理論で考慮すべきことは, 第1に誘電率は金属表面から真空へ滑らかに変化することであり, (1)式の $\vec{\epsilon}(z, \omega)$ の不連続を取り去ることである. 第2の問題は(2)式の変位場にある. 古典的に \mathbf{D} は

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \vec{\epsilon}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (5)$$

によって定義されるが, \mathbf{r} の変化によって $\vec{\epsilon}$ が大きく変化しないバルクの中では(5)式の局所的な定義は可視光領域 ($\omega < \omega_p$ (プラズマ振動数)) では問題がない. しかし表面では電子密度が急激に変化しているから固体の電子系の外からの電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r}', t')$ に対する応答が観測点 \mathbf{r} の近傍の \mathbf{r}' , t' より前の時間 t' の応答の積分によって表わされねばならない.

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} d^3r' \vec{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') \quad (6)$$

時間に関するフーリエ変換をして, 誘電率を

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3r' \vec{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) \quad (7)$$

のように非局所的 (nonlocal) に定義することは表面の議論では本質的である^{8,9)}. 第1, 第2の問題は関連し

ていて, われわれは表面近傍の領域では固体の誘電率 $\epsilon_s(\omega)$ ではなく, 固体表面の誘電率 $\epsilon_s(\mathbf{r}, \omega)$ を定義しなければならない. $\epsilon_s(\mathbf{r}, \omega)$ は \mathbf{r} とともに急激に変化し, 真空側で $\epsilon_0 = 1.0$ に滑らかに接続し, かつ(7)式で示されるように非局所的に評価されるものである.

以上の物理的性質は清浄平滑表面のものであるが, われわれの関心はむしろ現実の表面の原子の凹凸の効果や, 吸着原子, 分子の効果にある. 清浄表面の $\epsilon_s(\mathbf{r}, \omega)$ は吸着層の存在によって $\epsilon_a(\mathbf{r}, \omega)$ と変化するであろう. この変化を理論的にどう理解し, 数式化してわれわれのエリプソメトリー実験値の解析に役立てるのが当面の課題である. 問題は二重に困難である. 今のところわれわれは $\epsilon_s(\mathbf{r}, \omega)$ がどのような値になるかがほとんどわからない. このような状況で $\epsilon_a(\mathbf{r}, \omega)$ を決定する議論をしなければならない.

この問題に対する重要な指針が Feibelman⁸⁾, Bagchi⁹⁾ の理論に示されている. この研究領域は未開であって実験結果が理論を検証するといった段階にはない. 本解説は微視的表面効果の導出の理論とその性質を紹介する.

3. 微視的表面効果の理論

Feibelman⁸⁾ は金属表面の電磁場強度と境界条件の微視的接続の新しい理論を提唱し, 非古典的フレネル式の導出を行なった. 微視的接続とは表面を横切るにつれての表面電場, 誘電率の連続的变化を求めることである. マクスウェル方程式を表面に適用すること自体に原理的疑念はないと思われるからできるだけ厳密な解を得ることが課題である. (2), (7)式の変位場の微視的接続は $\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho = 0$ を解いて得られるが, そのときに表面を扱う常套手段として, 表面に平行な $x-y$ 座標を並進周期性よりフーリエ変換して運動量空間で表わし, \mathbf{D} の z 成分に対して以下のような解が得られる.

$$D_z(z) = D_z(Z_v) + i\mathbf{q}_n \cdot \left[\int_{Z_v}^z dx' z' \frac{d}{dz'} \mathbf{D}_n(x') - z \mathbf{D}_n(z) + Z_v \mathbf{D}_n(Z_v) \right] \quad (8)$$

ここで z は表面に垂直な座標で金属内部を正とする. Z_v は表面から数 Å 以上離れた真空側の座標である. q は光の波数で $q^2 = (\omega/c)^2 = (2\pi/\lambda)^2$, $q_z = q \cos \theta_0$, (θ_0 : 入射角), $\mathbf{q}_n = (q_x, q_y)$, $\mathbf{D}_n = (D_x, D_y)$ である. [] 内第1項は変位場の表面近傍での変化を表わす. この項を除けば, (8)式は単に(1)式と同じような階段関数である. (2)式の電界の境界条件は $\nabla^2 \mathbf{E} - \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) + q^2 \mathbf{D} = 0$

を解いて

$$E_x(z) = E_x(Z_v) + \frac{q^2}{iq_x} (x - Z_v) D_x(Z_v) - iq_x \left[\int_{Z_v}^{\infty} dz' z' \frac{dE_x(z')}{dz'} - z E_x(z) + Z_v E_x(Z_v) \right] \quad (9)$$

のように得られる。[]内第1項は表面における電場成分の変化を表わす表面効果の部分である。(8), (9)式が p-偏光波の非古典的境界条件であるが, s-偏光波に対する $E_x(z)$, $H_x(z)$ の微視的接続も同様の議論により求められる。(8), (9)式のような境界条件の下に反射波振幅を計算する。入射光振幅は反射および透過光振幅に分けられるが, それらは λ (または q), θ_0 , $\epsilon_b(\omega)$, ω_p の関数であり, さらに表面での誘電率と表面電場, すなわち光-表面電子系相互作用の詳細に依存している。光の吸収は反射, 透過振幅の虚数部で表わされるが, その大きさは金属内での複素波数 $q_x^{*2} = \epsilon_b(\omega/c)^2(1 - \sin^2 \theta_0/\epsilon_b)$ による。(8), (9)式に現われる $\text{grad } D(z)$, $\text{grad } E(z)$ を正しく評価することは現状ではむずかしいので以下のようなパラメータとして計算を完結させる。変位場の表面での変化は $D = \epsilon E$ の関係を使って

$$\int_{Z_v}^{Z_b} dz' z' \frac{d}{dz'} D_x(z') = (E_x^0 + R_x^p)(\epsilon_b - 1) d_{||}(\omega) \quad (10)$$

$$d_{||}(\omega) = \frac{1}{(\epsilon_b - 1)} \int_{Z_v}^{Z_b} dz' z' \frac{d}{dz'} \int_{-\infty}^{\infty} dz'' \epsilon_{xx}(z', z''; \omega) \quad (11)$$

とする。ここで E_x^0 , R_x^p は p-偏光波の入射および反射光振幅である。 ϵ_{xx} は表面誘電率テンソルで(11)式のように非局所的に計算される。積分は真空側 Z_v から金属内部 Z_b まで実行される。 $d_{||}(\omega)$ は Feibelman の表面応答関数と呼ばれる。(9)式の表面電場の変化に対しては別の表面応答関数

$$\int_{Z_v}^{Z_b} dz' z' \frac{dE_x(z')}{dz'} = (1 - \epsilon_b) T_x^p d_{\perp}(\omega) \quad (12)$$

$$d_{\perp}(\omega) = \frac{1}{(1 - \epsilon_b)} \int_{Z_v}^{Z_b} dz' z' \frac{d}{dz'} \left(\frac{E_x(z')}{T_x^p} \right) \quad (13)$$

を定義する。ここで T_x^p は p-波の透過光振幅の z 成分である。これら二つの応答関数は表面での光-電子系相互作用の性質をすべて表わす。 $d_{||}(\omega)$, $d_{\perp}(\omega)$ は長さの次元を有しており $\text{Re } d_{||}(\omega)$, $\text{Re } d_{\perp}(\omega)$ は実効的な金属表面の位置, または厚さを示すと考えられる。一方 $\text{Im } d_{||}(\omega)$, $\text{Im } d_{\perp}(\omega)$ は表面における光の吸収能を表わす。 $d_{||}(\omega)$, $d_{\perp}(\omega)$ の詳細の性質は実際に $\epsilon(z, z'; \omega)$, $E_x(z)$ を与えて計算してみなければわからない。表面の $\epsilon(z, z'; \omega)$

を表わすモデル計算による議論が Feibelman の原報⁸⁾にある。以上の二つの表面応答関数の関数として非古典的フレネルの反射式は最終的に

$$r_s = r_s^0 \left[1 + i \frac{4\pi \cos \theta_0}{\lambda} d_{||}(\omega) \right] \quad (14)$$

$$r_p = r_p^0 \left[1 - i \frac{4\pi \cos \theta_0}{\lambda} \left[\frac{\sin^2 \theta_0}{\sin^2 \theta_0 - \epsilon_b \cos^2 \theta_0} \left\{ \left(\frac{\epsilon_b}{\sin^2 \theta_0} - 1 \right) d_{||}(\omega) - \epsilon_b d_{\perp}(\omega) \right\} \right] \right] \quad (15)$$

と求められる。ここで r_s^0 , r_p^0 は古典的フレネル式で(3)式に等しい。[]内第2項が非古典的補正項で表面効果を表わしている。

以上が Feibelman 理論の結論であるが, 第2章で議論した $\epsilon_s(\omega)$ が $d_{||}(\omega)$, $d_{\perp}(\omega)$ とどのような関係になっているかわからない。そこで r_p , r_s も(3)式の r_p^0 , r_s^0 と同じ形式で表現できると仮定する。すなわち

$$r_s = (\cos \theta_0 - \sqrt{\epsilon_b + \epsilon_s} \cos \theta_b) / (\cos \theta_0 + \sqrt{\epsilon_b + \epsilon_s} \cos \theta_b) \quad (16)$$

$$r_p = (\sqrt{\epsilon_b + \epsilon_s} \cos \theta_0 - \cos \theta_b) / (\sqrt{\epsilon_b + \epsilon_s} \cos \theta_0 + \cos \theta_b) \quad (17)$$

として表面誘電率 $\epsilon_s(\omega)$ を評価してみよう。(14), (15)式では表面の厚さを認めているが, (16), (17)式ではその代りに固体の誘電率が ϵ_b から $(\epsilon_b + \epsilon_s)$ になったと仮定している。誘電率はいくつかの電子系が寄与しているとき, それぞれの誘電率の和で表わされる。これは分極率がそれぞれの電子系ごとに計算されることに起因する。このときの前提はそれぞれの電子系は独立とみなされ, かつ空間的(巨視的)に均一に分布していることである。(16), (17)式では ϵ_s が表面に偏在しているから厳密には正しくないが, $\epsilon_b \gg \epsilon_s$ として偏在性を無視する。これは表面の厚さを無視することに対応する。(14)式=(16)式, (15)式=(17)式より結果として s-偏光波に対し

$$\epsilon_s(\omega) = \frac{\epsilon_b(\epsilon_b - 1)}{(\epsilon_b - \sin^2 \theta_0)^{1/2}} \left(\frac{4\pi i d_{||}(\omega)}{\lambda} \right) \quad (18)$$

p-偏光波に対し

$$\epsilon_s(\omega) = \frac{\epsilon_b(\epsilon_b - 1)}{(\epsilon_b - \sin^2 \theta_0)^{1/2}} \left(\frac{4\pi i d_{||}(\omega)}{\lambda} \right) \left\{ \frac{\sin^2 \theta_0}{\epsilon_b} - 1 + \sin^2 \theta_0 \left(\frac{d_{\perp}(\omega)}{d_{||}(\omega)} \right) \right\} \quad (19)$$

となる。 $d_{||}(\omega)$ が実効的な金属表面の厚さを決めていることがわかる。

4. エリプソメトリ-応答の一般化とレイヤーモデル

p-, s-偏光波の反射率に対する微視的效果の結果を用

いてエリプソメトリー応答の一般化を行なう。エリプソメトリー関数 ρ は p-, s-偏光波の振幅反射率をそれぞれ r_p, r_s として

$$\rho = r_p/r_s = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (20)$$

のように定義される。 Ψ を振幅比, Δ を位相差と呼ぶ。清浄, 平滑表面から観察される Δ, Ψ にはわずかな表面反射率が含まれているが, それを見分けることができないからふつう固体の巨視的誘電率 $\epsilon_b = \epsilon_b' - i\epsilon_b''$ に変換される。 Δ, Ψ 値は試料の純度, 結晶性, 表面の平滑さ, 清浄さに影響を受けるので, ϵ_b の絶対値はかなりばらつく。しかしガス吸着, その他の表面効果による相対的变化

$$\begin{aligned} \delta\Delta &= \Delta(\text{adsorb}) - \Delta(\text{clean}) \\ \delta\Psi &= \Psi(\text{adsorb}) - \Psi(\text{clean}) \end{aligned} \quad (21)$$

は正確に測定され, それらは ϵ_b の絶体値のばらつきにあまり影響されない。エリプソメトリー法は鏡面反射光を測定するので表面粗さによる散乱光は観測に入らないと思われる。清浄表面のエリプソメトリー関数を ρ_c とし, ガス吸着した表面のそれを ρ_a とすると, (20)式を Δ, Ψ に関し変分し, その1次の項のみをとると

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{(\rho_a - \rho_c)}{\rho_c} = \frac{2}{\sin 2\Psi_c} \delta\Psi + i\delta\Delta \quad (22)$$

を得る。これを線型近似式と呼ぶ^{5,10,11}。 (14), (15)式よりエリプソメトリー関数 ρ は清浄表面, ガス吸着表面それぞれに対し

$$\rho_c = (r_p/r_s)_c = \rho_c^{e1} \left(1 + i \frac{4\pi}{\lambda} \cos \theta_0 \frac{D_c}{\epsilon_b^{-1} - \cot^2 \theta_0} \right) \quad (23a)$$

$$\rho_a = (r_p/r_s)_a = \rho_a^{e1} \left(1 + i \frac{4\pi}{\lambda} \cos \theta_0 \frac{D_a}{\epsilon_b^{-1} - \cot^2 \theta_0} \right) \quad (23b)$$

となる。ここで $\rho^{e1} = r_p^0/r_s^0$ は古典的エリプソメトリー関数で, 吸着層が下地へ影響を与えなければ $\rho_c^{e1} = \rho_a^{e1}$ である。しかしこれは必ずしも正しくない。また D_c, D_a は

$$D_c = \{d_{11}(\omega) - d_{11}(\omega)\}_c \quad (24a)$$

$$D_a = \{d_{11}(\omega) - d_{11}(\omega)\}_a \quad (24b)$$

である。うまいことに $d_{11}(\omega), d_{11}(\omega)$ の差でエリプソメトリー関数を表現することができる¹²。したがって吸着効果は $\rho_c^{e1} \approx \rho_a^{e1}$ として (22), (23)式より

$$\delta\Delta = -\frac{4\pi}{\lambda} \cos \theta_0 \operatorname{Re} \left\{ \frac{D_a - D_c}{\epsilon_b^{-1} - \cot^2 \theta_0} \right\} \quad (25a)$$

$$\delta\Psi = \sin 2\Psi_c \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta_0 \operatorname{Im} \left\{ \frac{D_a - D_c}{\epsilon_b^{-1} - \cot^2 \theta_0} \right\} \quad (25b)$$

となる。

参考のために吸着層存在下の表面応答関数をレイヤーモデルに還元してみる。 $d_{11}(\omega)$ の古典的極限において吸着層の厚さを $-d_a$ とし, (11)式で $z'(d\epsilon/dz') = (\epsilon_a - 1)$ と近似すると

$$d_{11}(\omega) = \{d_{11}(\omega)_a - d_{11}(\omega)_c\} = -d_a \frac{(\epsilon_a - 1)}{(\epsilon_b - 1)} \quad (26)$$

を得る。 $d_{11}(\omega)$ の古典的極限では吸着層内で $E_z(z') = (\epsilon_b/\epsilon_a)T_z$ であるから (13)式で $z'd(1/\epsilon_a)/dz' = (1/\epsilon_a - 1)$ として

$$d_{11}(\omega) = \{d_{11}(\omega)_a - d_{11}(\omega)_c\} = -d_a \frac{(1/\epsilon_a - 1)}{(1/\epsilon_b - 1)} \quad (27)$$

を得る。 (27)式で $(1/\epsilon_a)$ と近似した誘電率の逆数に関し重要な概念がある。 p-偏光波の表面垂直な電場に対する電子系の応答が誘電率とは独立な逆誘電率 $\epsilon_{zz}^{-1}(\omega)$ によって表わされることである。 $\epsilon_{zz}^{-1}(\omega)$ は古典的極限において $1/\epsilon_a(\omega)$ になるが, 一般的には両者は等しくない。 (26), (27)式を (18), (19)式に代入し (22)式と比較する, または (26), (27)式を (25)式に代入すると

$$\delta\Delta = -\frac{4\pi}{\lambda} d_a \cos \theta_0 \operatorname{Re} \left\{ \left(\frac{\epsilon_b}{\epsilon_a} \right) \frac{(\epsilon_a - 1)}{(\epsilon_b - 1)} \left(\frac{\epsilon_b - \epsilon_a}{1 - \epsilon_b \cot^2 \theta_0} \right) \right\} \quad (28a)$$

$$\begin{aligned} \delta\Psi &= \sin 2\Psi_c \frac{2\pi}{\lambda} d_a \cos \theta_0 \operatorname{Im} \left\{ \left(\frac{\epsilon_b}{\epsilon_a} \right) \frac{(\epsilon_a - 1)}{(\epsilon_b - 1)} \right. \\ &\quad \left. \times \left(\frac{\epsilon_b - \epsilon_a}{1 - \epsilon_b \cot^2 \theta_0} \right) \right\} \end{aligned} \quad (28b)$$

を得る。 (28)式は古典的に巨視的厚さ d_a の層で伝播, 反射する光の効果と真に一致する。古典的フレネルの反射式を用いてレイヤーモデルから (28)式を導く計算に関しては文献を参照されたい^{5,10,11}。一方 (25)式が非古典理論と実験との接点となる重要な式である。しかし (25)式を実験値解析のために利用するには, 相当量の工夫された実験値が必要である。 D_c, D_a の定義からわかるように, (25)式は8個の未知数を含んでいて, しかも D_c の情報がなかなか実験的に得られないのである。このため (25)式を利用した非古典的解析はまだ成功していない。

$\delta\Delta, \delta\Psi$ の理論計算をさらに進めるためには表面における電子の分布, 入射電磁波に対する表面電子系の非局所的な応答, 吸着原子分子のボンドの性質の詳細に立ち入らねばならない。これらは今後の発展を待たねばならない。現状では実験値より $d_{11}(\omega), d_{11}(\omega)$ の値を計算して理論家へ指針を与えるのが重要と思われる。今日までわれわれはガス吸着により観測された $\delta\Delta, \delta\Psi$ を古典式 (28)により解析してきた。得られた $\epsilon_a = \epsilon_a' - i\epsilon_a''$ は見かけの誘電率で真の吸着分子のそれではない。しかし

以下に議論するように得られた ϵ_a は吸着層の性質を定性的に表わして吸着ボンドの性質を知ることができる⁷⁾.

H₂, CO, O₂ 等の単純なガスの吸着に対するエリプソメトリー応答 $\delta\Delta, \delta\Psi$ の観測結果が相当蓄積されている。そのなかからいくつかをここに示す。まず Hanekamp ら¹³⁾によって得られた Cu(110) 清浄単結晶表面における Δ, Ψ の入射面依存性を図 1 に示す。入射面を最近接原子間隔 ($d=a/\sqrt{2}$, a : 格子定数) 方向 ($\Omega=0.0^\circ$) とそれに直角な $d=a$ 間隔方向 ($\Omega=90.0^\circ$) にしたときの Δ, Ψ の差 $\delta\Delta, \delta\Psi$ を波長の関数で示してある。これまでの理論はジェリウム金属の等方的表面を扱っていたから、このような結果に対応する理論はない。FCC 構造(110)面の幾何学的表面構造を考えれば、入射光の感じる微視的凹凸の相違は明白である。この結果の解釈はまだできていない。高温ほど変化が小さいのは表面構造がぼけるからと思われる。この効果の一部、とくに 600 nm 近傍の $\delta\Delta, \delta\Psi$ の大きな変化は結晶バンド構造

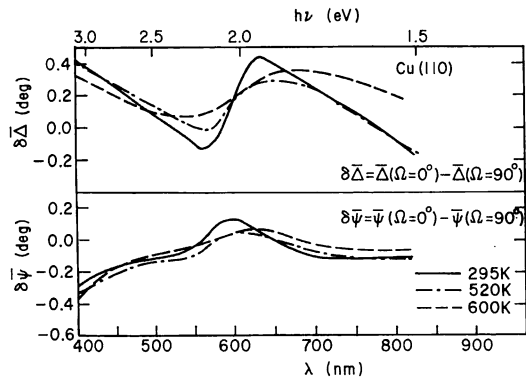


図 1 清浄 Cu(110) 表面における Δ と Ψ の入射面依存性。入射面が $\langle 110 \rangle$ 方向 ($\Omega=0.0^\circ$) と $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向 ($\Omega=90.0^\circ$) のときの Δ, Ψ の差を入射波長の関数で示す。 $\theta_0=66^\circ$ 。

の性質を反映していると思われる。

図 2 は Merkt¹⁴⁾ と Wissmann によって得られた結果で、Ni 蒸着薄膜 ($D=35$ nm) 上への室温 CO 吸着のエリプソメトリー応答である。このときの $\delta\Delta, \delta\Psi$ の定義は

$$\begin{aligned} \delta\Delta &= \Delta(\text{clean}) - \Delta(\text{ad}) \\ \delta\Psi &= \Psi(\text{clean}) - \Psi(\text{ad}) \end{aligned} \quad (29)$$

で(21)式の逆符号である。(29)式の定義でガス吸着による $\delta\Delta$ は常に正であるが、 $\delta\Psi$ は $\epsilon_a(\omega), \epsilon_b(\omega)$ および吸着ガスの被覆率 θ に依存して正にも負にもなる。 λ の小さいほうで $\delta\Delta, \delta\Psi$ が大きい理由は、(28)式の d_s/λ の項によると考えられる。 θ の大きいところでの $\delta\Delta, \delta\Psi$ の飽和は吸着分子の状態が Ni₂=CO から Ni=CO に変化することおよび双極子間相互作用によると思われる。図 3, 図 4 は筆者が観測した結果で¹⁵⁾, 蒸着 Cu, Ag 薄膜への CO 吸着 (77 K) によるエリプソメトリー応答

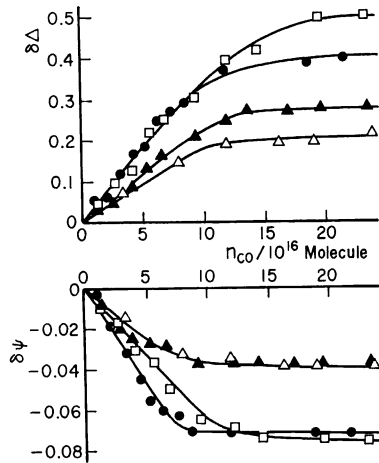


図 2 清浄 Ni 蒸着薄膜への CO 吸着によるエリプソメトリー応答とその吸着被覆率依存性。 $D=35$ nm, 測定温度 295 K, \square : $\lambda=313$ nm, \bullet : 366 nm, \triangle : 436 nm, \blacktriangle : 546 nm, $\theta_0=70^\circ$ 。

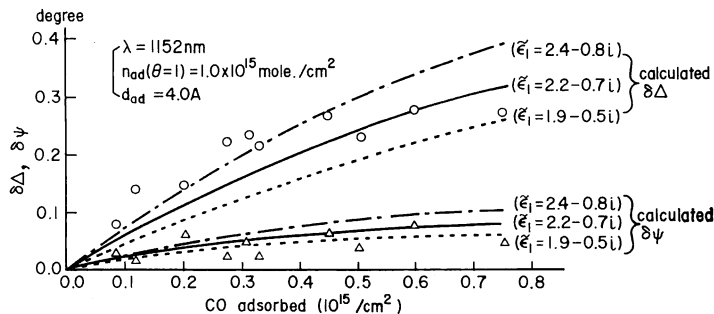


図 3 清浄 Ag 蒸着薄膜への CO 吸着による Δ, Ψ の変化と吸着率曲線に対するシミュレーション。 $\theta_0=70.0^\circ$ 。

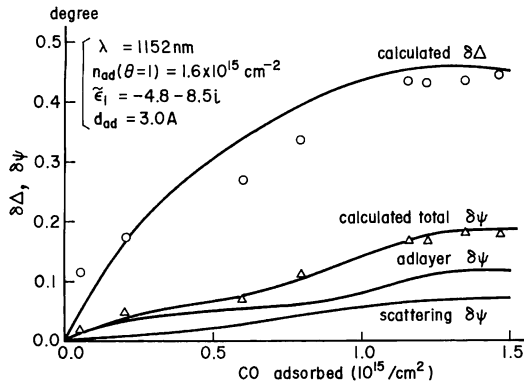


図4 清浄 Cu 蒸着薄膜への CO 吸着による ΔR , $\Delta\psi$ の変化とそのシミュレーション. $\theta_0=70.0^\circ$. $\delta\psi$ は吸着層内の光吸収と吸着 CO による伝導電子散乱効果の寄与から成っている.

とその古典的解析の結果である. $\delta\Delta$, $\delta\psi$ の定義は(29)式である. Cu, Ag 表面での CO の吸着状態は一種類で, Cu-CO, Ag-CO のように弱く吸着していて, 吸着熱は Ag-CO で 8 kcal/mol, Cu-CO で 14 kcal/mol である. ここでの古典的解析は二つの要素から成っている. 第1は一層吸着 ($\theta=1.0$) での $\delta\Delta$, $\delta\psi$ は(28)式によって表わされると近似する. (28)式から得られる吸着層の誘電率を ϵ_{as} とする. 第2は ϵ_a の θ 依存性はローレンツ-ローレンツの式(二種の誘電物質の混合物に対する有効誘電率の近似),

$$\frac{\epsilon_a(\theta)-1}{\epsilon_a(\theta)+2} = \theta \frac{\epsilon_{as}-1}{\epsilon_{as}+2} \quad (30)$$

によって表わされる. 図3は CO/Ag 系で $\epsilon_{as}=\epsilon_1$ の値を3種類与えたときの理論曲線と実験値(○および△)との比較を示している. これから $\epsilon_{as} \approx 2.2 \sim 0.7i$ が吸着 CO 層の誘電率として結論された. なお気相 CO ガスの分極率から計算された誘電率は $\epsilon_0=1.85-0.0i$ である. 同様の解析を CO/Cu 系に対して行なった結果を図4の曲線が示している. CO の状態は Ag 上のそれとは相当異なる. その相違を端的に示しているのが CO 吸着による Ag(膜厚 $D=25$ nm), Cu($D=40$ nm) 薄膜の電気抵抗の増加である. $\theta=1.0$ での増加量は Ag 薄膜では $\delta R/R=1.2\%$, Cu 薄膜では $\delta R/R=23\%$ である¹⁵⁾. エリプソメトリー測定には近赤外光($\lambda=1,152$ nm)を使用しており, この波長領域では異状表皮効果{ δ (表皮厚さ) $<l$ (平均自由行程)}が顕著で, 薄膜の抵抗変化と光学的性質とは密接に関連している¹⁶⁾. 吸着 CO による伝導電子の散乱効果が Cu の内部 $l \approx 40$ nm に達していることを意味する. このことはガス吸着効果が表面

一, 二層に留まるとした仮定(23), (25)式に反する事実である. Cu 上では吸着 CO の $2\pi^*$ 軌道は E_i の近傍にあって, 結合ポンドに寄与している. 伝導電子は $2\pi^*$ 軌道へホッピングするために吸着 CO の誘電率は金属的な値をとる¹⁵⁾. レイヤーモデル解析の結果は $\epsilon_{as}=\epsilon_1=-4.8-8.5i$ となって, 驚くような ϵ_a の値であるが, Bennett-Penn の理論の結果と一致する¹⁷⁾. しかし古典解析の限界は前章までの議論で明白であるから ϵ_a の数値自体は定性的な意味しかない.

5. おわりに

光反射における微視的表面効果の理論といくつかの実験結果をエリプソメトリー法を中心に概観した. この問題は光学の問題であると同時に表面科学の問題でもある. 理論は理想化, 単純化した平滑な金属表面を扱っていて, 必ずしも実験の現実性を備えているとはいえない. しかし問題の本質, 特性を明白に記述してくれる. 一般化されたフレネルの式は有用な結果である. 一方, 実験的にはここ15年来ガス吸着に対する光学的研究が進展してきたが, 解析方法を十分確立することができず, 実験結果から新しい微視的概念を抽出することができずにいた. 今日ようやく理論的に指針が示されてこの分野の新しい展開のときがきたと思われる. 今のところ, 表面応答関数を実験的に決定した報告は現われていないが筆者を含めた世界の数グループがこの問題に挑戦している. 若い研究者がこの分野へ進出されることを切に期待する.

本研究は文部省科学研究費(6050190)により援助された.

文 献

- 1) F. H. P. M. Habraken and G. A. Bootsma: "The kinetics of the interactions of O_2 and N_2O with a Cu(110) surface and of the reaction of CO with adsorbed oxygen studied by means of Ellipsometry, AES and LEED," Surf. Sci., **87** (1979) 333-347; "The adsorption and incorporation of oxygen on Cu(110) and its reaction with carbon monoxide," Surf. Sci., **88** (1979) 285-298.
- 2) R. Koetz and B. E. Hayden: "Ellipsometric evidence for optical anisotropy of oxygen covered silver(110) surfaces," Surf. Sci., **135** (1983) 374-382.
- 3) J. J. Carroll and A. J. Melmed: "Ellipsometry-LEED study of the adsorption of oxygen on (011) tungsten," Surf. Sci., **16** (1969) 251-264.
- 4) J. J. Carroll, T. E. Maday, A. J. Melmed and D. R. Sandstrom: "The room temperature adsorption of oxygen, hydrogen and carbon monoxide on (1120) ruthenium: an Ellipsometry-LEED characterization," Surf. Sci., **96** (1980) 508-528.

- 5) F. H. P. M. Habraken, O. L. J. Gijzeman and G. A. Bootsma: "Ellipsometry of clean surfaces, sub-monolayer and monolayer films," *Surf. Sci.*, **96** (1980) 482-507.
- 6) J. Anderson, G. W. Rubloff, M. A. Passler and P. J. Stiles: "Surface reflectance spectroscopy studies of chemisorption on W (1 0 0)," *Phys. Rev.*, **B10** (1974) 2401-2415.
- 7) M. Watanabe: "Optical analysis of adsorbed gases on metals and metal films," *Thin Metal Films and Gas Chemisorption*, ed. P. Wissmann (Elsevier, Amsterdam, 1987) Chapt. 8, pp. 369-434.
- 8) P. J. Feibelman: "Exact microscopic theory of surface contributions to the reflectivity of a jellium solid," *Phys. Rev.*, **B14** (1976) 762-771; "Interpretation of differential reflectance studies of metal surfaces," *Phys. Rev.*, **B23** (1981) 2629-2634; "Surface electromagnetic fields," *Progr. Surf. Sci.*, **12** (1982) 287-407.
- 9) A. Bagchi, R. G. Barrera and A. K. Rajagopal: "Perturbative approach to the calculation of the electric field near a metal surface," *Phys. Rev.*, **B20** (1979) 4824-4838.
- 10) J. D. E. McIntyre: "Optical reflection spectroscopy of chemisorbed monolayers," *Optical Properties of Solids: New Developments*, ed. B. O. Seraphin (North-Holland, 1976) pp. 555-630.
- 11) G. A. Bootsma and F. Meyer: "Ellipsometry in the sub-monolayer region," *Surf. Sci.*, **14** (1969) 52-76.
- 12) K. Kempa and R. R. Gerhardt: "Nonlocal effects in ellipsometry of metallic films on metals," *Surf. Sci.*, **150** (1985) 157-172.
- 13) L. J. Hanekamp, W. Lisowski and G. A. Bootsma: "Spectroscopic ellipsometric investigation of clean and oxygen covered copper single crystal surfaces," *Surf. Sci.*, **118** (1982) 1-18.
- 14) U. Merkt: "Ellipsometrische Untersuchung an reinen und mit Kohlenmonoxyd belegten Metallschichten," Ph. D. Thesis, Univ. Erlangen-Nurnberg(1978).
- 15) M. Watanabe and P. Wissmann: "Dielectric constants of adsorbed CO on Cu and Ag films," *Surf. Sci.*, **138** (1984) 95-112.
- 16) F. Abeles: "Optical properties of metals," *Optical Properties of Solids*, ed. F. Abeles (North-Holland, Amsterdam, 1972) pp. 93-162.
- 17) A. J. Bennett and D. Penn: "Optical properties of adsorbate atoms," *Phys. Rev.*, **B11** (1975) 3644-3657.