

# 用語解説(5)

## 『光が関与した表面分析法』

**AR-UPS** (Angle-Resolved Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy; 角度分解紫外光電子分光法)\*

紫外線励起による光電子分光法では光源のエネルギーが低い(10~数10 eV)ことから価電子あるいは浅い内殻電子のみを励起することが出来る。放出される価電子帯からの光電子強度はバンド構造を反映した異方性を持っている。従って種々の角度で光電子強度を測定するとバンド構造がわかる。このような測定法を AR-UPS という。ここで光電子の検出器の偏角, 方位角を  $\theta, \phi$  とすると次のような固体試料のエネルギーバンドの分散関係をうる。 $k$ 空間の平行成分は  $\hbar k_{\parallel} = \{2m(E_i + \hbar\nu - \phi)\}^{1/2} \sin \theta$ , 垂直成分は  $\hbar k_{\perp} = \{2m\{(E_i + \hbar\nu - \phi) \cos^2 \theta - V_0\}\}^{1/2}$  と表わせる。ここで  $\hbar(h), m, E_i, \hbar\nu, V_0$  はそれぞれプランク定数, 電子の質量, 始状態のエネルギー, 用いる光源のエネルギー, 真空レベルエネルギーを表わす。上記2式を用いて  $\theta, \phi, \hbar\nu$  を変化させることにより実験的に試料のバンド構造を求めることが出来る。偏光した光源を用いると吸着分子の配向を知ることが出来る。すなわち入射光のベクトルが分子軸に垂直な場合,  $\sigma$  軌道電子の微分光電子イオン化断面積は0となり, ピークは表われない。これを利用して吸着 CO や NO 分子の配向が決められた。(福田)

\* 例えば L. Ley, M. Cardona: Photoemission in Solids I, Springer-Verlag, N. Y. (1979).

**ATR** (Attenuated Total Reflection; 全反射減衰法)\*

表面ポラリトン(光学フォノンやエキシトンと電磁波との混成波の表面局在モード)は光と直接相互作用しないために光吸収によって観測されない。また波数の表面垂直成分が虚数なので表面からの放射としても検出できない。この困難を克服した光学的測定法が ATR である。

まず試料表面近傍に三角プリズムを底面が試料に平行になるように配置する。次に単色光をプリズム底面で全反射させる。この時プリズム底面から試料に向かって指数関数的に減衰する波が存在する。更に光の入射角を変えることによって, この減衰波の波数の表面平行成分を変えることができ, 適当に入射角と光の波長を選らぶと, この減衰波によって表面ポラリトンが励起され, 光の吸収が起る。このように光の反射率が極小となる波長と入射角の組み合わせを測定することによって表面ポラリトンの分散関係を実験的に求めることができる。ATR は最初 Otto によって Ag の表面プラズモンの分散関係の測定に用いられ, その後アルカリハライドや化合物半導体の表面ポラリトンの分散関係の測定に用いられるようになった。(大島)

\* A. Otto: Z. phys. 216, 368 (1968).

**Ellipsometry** (偏光解析法)\*

試料表面で反射させた偏光の変化を測定し, 解析することによって表面上の薄膜厚さや他の光学的な知見を得ようとする手法である。偏光の一般的な状態であるだ円偏光(Elliptically polarized light)のパラメータ, 即ち位相差  $d$  と方位角  $\psi$  を測定することから, Ellipsometry と云う言葉が使われていると思われる。測定装置を Ellipsometer と呼び, 古くからある手法ではあるが今日極薄膜の工業的な利用が盛んになって脚光を浴びてきた。

$d, \psi$  を求める方法には 1) 補償子を使って直線偏光に戻し, その時に要した位相量とこの直線偏光の方位から得る消光法, 2) 回転検光子を透過する光強度を測定してだ円偏光のパラメータを算出する測光法とがある。前者は高精度, 後者は短時間で得られるという特長がある。

$d, \psi$  を用いた解析計算により得られる光学量は薄膜厚さとその屈折率, そして Bulk (特に吸収体)の光学定数(屈折率と消衰係数)である。偏光を用いていることの利点は, 厚さ測定の目盛として波長を位相角度で求めており, 0.1 nm 以下の高い感度を有すること, 検量線を必要とせず絶対測定を行っていることにある。それだけに被測定物に光学的均質性が欠けている場合には, 下地も含めて厚さや光学定数の解釈に注意が必要である。測定対象となる膜厚は略 1 nm~1  $\mu$ m である。

(高知)

\* 1) 横田英詞: 光学ニュース, 106, 3 (1969).

2) 木下是雄: 応用物理, 47, 385 (1978).

**FT-IR** (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; フーリエ変換赤外分光法)\*

光源から放射される光がマイケルソン干渉計に入り干渉計から出てくる干渉光(インターフェログラム)を試料に照射し, 試料を透過あるいは低角反射する光(吸収光)を測定する。測定したインターフェログラムをフーリエ変換(FT)するとスペクトルが得られる。この原理により赤外線領域(IR)のスペクトルを得るのが FT-IR であり, S/N の高いスペクトルが短時間で得られるため広い分野で利用されている。

FT-IR は表面を非破壊で測定でき, 表面の詳細な構造や組成の情報得られる。さらに, 赤外スペクトルには既存の多大なデータの蓄積があるため, 有効な表面分析法の一つである。FT-IR で表面測定をするとき, ATR 法(別項参照), 高感度反射法, 拡散反射法などが用いられている。高感度反射法は大きな角度で正反射スペクトルを測定する方法であり, 金属表面の化学種の分析を行うことができ, 単分子膜程度の表面感度が期待できる。拡散反射法は粉末や粗い表面を有する試料に光を入射したときに, 試料内部に拡散し反射して出てくる光を測定する方法で, 表面に付着, 吸着している物質の検出が可能である。(市村)

\* 大西孝治: おんせき, 630 (1982).

**OSEE** (Optically Stimulated Exoemission; 光励起エキソ放射; PSEE ともいう, P は photo の略)\*

金属表面を引掻いたり摩擦したりすると, その部分から電子, イオン, フォトン, 中性粒子が放出される。この現象が exoemission (エキソ放射)と呼ばれるものである。

エキソ放射は、機械的処理ばかりでなく表面を化学的、熱的または光照射などで刺激することによっても観察される。OSEE とは、光照射によって観察されるエキソ放射現象の呼び名である。エキソ放射の現象は、大別して(1)観察される放射現象が清浄金属表面の固有の性質に由来するもの、(2)表面に存在する吸着分子種あるいは酸化被膜などによって現われる場合の2種類に分類される<sup>(1)</sup>。前者を intrinsic emission, 後者を extrinsic emission と呼ぶ場合がある。OSEE は、例えば研磨などでひずみを与え表面状態を乱すと、一時的にその放射強度が増大する。ひずみ量、その与え方、照射光のエネルギーなどによって強度は変わる。重要なことは、測定中の雰囲気条件に強く依存し<sup>(2)</sup>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> などの存在によって劇的な放射強度の増大をみる。このことから OSEE は、吸着とそれに基づく仕事関数の低下に主因があると考えられている。

(中島)

\* 1) J. A. Ramsay: 4th Int. Sym. on Exoelectron emission, Liblice, 1974 p. 193

2) E. Linke: 6th Int. Sym on Exoelectron emission, Ahrenshop, 1979, p. 133

**PAS (Photoacoustic Spectroscopy: 光音響法)\***

光子(主として可視光, 赤外, 紫外光も用いられる)が物質に吸収されると音響が発生する現象を利用して分光測定を行う方法。音響発生機構は、吸収された光のエネルギーが熱エネルギーに変化し、結果としておこる熱膨脹によるものが大部分である。そのほか光の吸収にともない化学反応がおこれば、それによる気体発生や体積変化も音響発生の原因となり得る。光源には強力なキセノンランプあるいは各種レーザーを用いる。断続単色光を試料に照射し、発生する音響をマイクロホン(主に気体試料用)、圧電素子(液体試料、固体試料用)などで検出する。強力な光源と鋭敏な検出器を組合せることにより、極めて高感度の吸収スペクトル測定が可能。本法は、本質的には吸収された光のみが信号に寄与するため、散乱の影響をうけにくい。また光源の強度により信号の大きさが決まるため、主にレーザーが励起源に用いられる。気体、液体試料中の極微量成分の測定に適する。固体試料では表面状態だけでなく、発生する熱波あるいは弾性波の固体中の伝播過程の状態も測定でき、表面下の欠陥の観察など、非破壊3次元分析の可能性もある。励起源に電子やイオンなども用いられ類似の測定法となっている。

(志水)

\* 沢田嗣郎編: 光音響分光法とその応用—PAS 学会出版センター (1982).

**SCANIR (Surface Composition Analysis by Neutral and Ion Impact Radiation; イオン衝撃発光分光)\***

加速したイオン(あるいは中性原子)ビームを固体に照射すると、固体構成原子が表面から放出(スパッタ)され、その時励起状態の粒子を放出する。SCANIR は、この粒子が放出する光スペクトルを測定することで、固体表面元素の同定を行なうものである。この方法では、SIMS と同様に水素を含めた全元素の検出が可能であり、また、元素濃度の深さ方向分析も行える。

SCANIR における光放出機構を考えるには、固体衝突カスケード中における原子の励起過程、および励起された、あるいは

は基底状態原子がスパッタされる時に被むる表面との相互作用を調べる必要がある。現在のところ前者については十分には解明されておらず、また、後者については、オーージェ過程や共鳴過程によるイオン化や deexcitation などの無輻射過程が存在することが知られている。このため、放出光強度が SIMS の場合と同様に試料の表面状態に極めて敏感であり、定量分析法の確立が難しいのが現状である。絶縁物試料の場合、光放出効率は  $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$  光子/イオン程度であり、SiO<sub>2</sub> 中に含まれる10数種類の元素に対して、10~1000 ppm の検出感度が報告されている。

(志水)

\* C. W. White et al: Inelastic Ion-Surface Collision (Academic Press, New York, 1977) 201

**SERS (Surface Enhanced Raman Scattering; 表面吸着種の異常ラマン散乱)\***

ある分子が金属などの固体表面に吸着した場合に、その分子のラマン散乱が著しく強度増大して観測される現象である。1974年 Fleischmann が銀電極に吸着したピリジンのラマンスペクトルを報告して以来、その機構解明のために多数の学際的研究が集中的に行われてきた。SERS は電極のほか、大気中や真空中の金属表面金属コロイドについて観測され、強度増大率として通常ラマンの  $10^6$  倍までが得られている。すなわち平滑表面に単分子層あるいはそれ以下の被覆率で吸着した分子の振動スペクトルが、通常ラマン分光法によって容易に観測できる。

銀金属及び銀電極でとくに顕著に観測され、銀—ピリジン系について最も多くの研究がなされてきたが、金、銅、ニッケル、白金、チタン等多数の金属上でも観測でき、また半導体表面でも観測されている。強いSERSは、吸着剤—吸着質の選択的組合せによって実現し、化学吸着種に基づいている。SERSの主要な機構として、(i)銀などの粗い表面における電場効果(金属の表面プラズモンの励起が関与)、(ii)化学吸着種の電荷移動と共鳴した機構、が考えられており、両者の寄与割合は各場合によって異なる。

(山田)

\* 1) R. K. Chang and T. E. Furtok: Surface Enhanced Raman Scattering, Plenum Press, New York, 1982.

2) 坪井他編: 赤外・ラマン・振動 [I], 及び [II], 南江堂, 1983.

●用語解説委員会●

井村 泰三, 大島 忠平, 副島 啓義, 福田 安生,  
宮崎 栄三 (五十音順)