総説と解説

表面・界面の光散乱分光

佐々木 芳朗・仁科 雄一郎

東北大学金属材料研究所 仙台市片平 2-1-1 (〒 980)

(1983年11月16日受理)

Light Scattering Spectroscopy of Surfaces and Interfaces

Yoshiro SASAKI and Yuichiro NISHINA

The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Sendai 980

(Received November 16, 1983)

1. はじめに

物質の表面・界面には固有の化学結合および電子状態(表面エネルギー準位, 表面フォノン等)が存在し, そこに吸着した分子は表面における化学反応に関与し得る。したがって, 半導体素子の開発や触媒の研究にとって, 表面・界面の研究は非常に重要な問題である。従来この種の実験的研究には, 電子線をプローブとしたオージェ分光や電子エネルギー損失分光(EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy)あるいは光電子分光(ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)の測定が吸着種の同定やエネルギー状態の解明に用いられ, LEED (Low Energy Electron Diffraction)やRHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)等と称されている電子線回折が表面構造の解析に用いられてきた¹⁾。しかしながら, これらの測定を行なうためには超高真空(UHV: Ultra High Vacuum)を必要とするので, 溶液中に浸された固体表面(例えば電極)の状態をその場(*in-situ*)で観察するのは不可能である。これに対して, 光散乱分光では固体試料が液体中にあってもガス雰囲気中にあっても問題なく測定ができるので, *in-situ*の観察に適した測定方法である。このような長所に加えて, 光散乱分光で得られるエネルギー分解能は

EELSで現在得られている最高値(入射電子エネルギーが数eVの場合に5meV)にくらべてはるかに高く, 吸着種の振動スペクトルや固体表面に固有な表面モードの研究に適している。このような特長にもかかわらず, 光散乱分光が表面・界面の研究に利用されることが少なかったのは, 検出感度が電子線や赤外光を用いた方法にくらべて著しく低いためであった。この欠点は, 光散乱が高次の摂動過程である以上避け難い要素であった。しかしながら, 最近吸着分子の共鳴ラマン効果²⁾や後述のSERS (Surface Enhanced Raman Scattering)³⁻⁴⁾を利用したり, マルチチャンネル光検出器の利用(Optical Multichannel Analyzer システム等)^{5,6)}やマイクロプロセッサを用いた長時間にわたるデータのため込み^{7,8)}によって, 金属表面の単分子吸着膜によるラマン散乱の測定も可能となっている。このような事情により, 光散乱による表面界面の研究が現在盛んになりつつあり, いくつかの解説書もすでに刊行されている^{4,9)}。ここではこれらの解説との重複を避けるために, ごく最近のSERSに関する報告を中心としたトピックスについて述べる。

SERSは, 電解液中のAg電極に吸着したピリジンのラマン強度が非常に大きくなる現象として, 約10年前に見い出されて以来¹⁰⁾, 物理・化学の両分野から注目を集め, 数多くの種類の金属と吸着種の組み合わせについて

の研究がある。10⁶ 倍にも及ぶ吸着分子のラマン強度の増大の機構が完全に解明されたとはいえないが、SERS を金属表面への分子吸着の研究に利用する試みは興味ある結果をもたらしつつある。ここでは、SERS の機構解明のために行なわれた最近のいくつかの実験結果と SERS を利用した表面の研究とを紹介したい。なお、SERS の測定の詳細に関してはすでにいくつかの解説があるので^{2-4,11)}、それらも参考にしていきたい。

SERS は物理・化学の両分野の研究に関連のある現象である。一方、物理の観点から興味ある問題として、薄膜中に閉じ込められたフォノンポラリトン* や電子ガスによる光散乱がある。このようなフォノンポラリトンや電子ガスは、膜と垂直方向の運動が量子化されて、とびとびのエネルギー準位をもつことになる。薄膜中のフォノンポラリトン (TO (横光学) フォノンと電磁波(光)の結合した連成波) は、ちょうど薄膜光導波路中の光と同じ性質をもつために、GWP (Guided Wave Polariton) と呼ばれている。ラマン散乱では GWP が直接観測されるが^{12,13)}、これは遠赤外光導波路の性質を可視光の光散乱で調べることに相当する。一方、MBE (Molecular Beam Epitaxy) によって作られた多重量子井戸 (MQW: Multiple Quantum Well) や MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 界面に閉じ込められた電子ガスでは、量子化された単位間の電子遷移に対応するラマン散乱が観測されており、MBE によって作られた結晶のキャラクタリゼーションにラマン散乱を応用しようとする試みもある¹⁴⁾。なおフォノンのラマン散乱による半導体のキャラクタリゼーションについては河東田と中村の解説¹⁵⁾も参考にしていきたい。

最近ブリルアン散乱によって種々の表面波 (Rayleigh 波, Sezawa 波, Lamb 波, 表面スピン波等) の研究¹⁶⁻¹⁸⁾が行なわれ、多くの興味ある結果が報告されているが、ここではページ数の都合で省略する。またラマン散乱と相補的な関係にある赤外分光による表面の研究については、末高の解説¹⁹⁾を参照されたい。

2. Surface Enhanced Raman Scatterings

SERS に関する報告は膨大な数になるが、現在までの実験結果を整理すると次のようになる。

(1) ラマン散乱測定波長領域での誘電率虚数部 (ϵ_2) が小さい金属表面に分子 (原子) を吸着させると、それによる散乱光の強度に大きな増倍を受ける^{20,21)}。しかし

ϵ_2 の大きな Pb や Pt 表面の分子でもラマン強度の増倍が観測されている^{22,23)}。

(2) Ag 表面では、粗い表面の方が大きな増倍率 (f) を与える^{24,25)}。平滑な表面を用いた場合には、10³ 倍程度の増倍を示すという報告と増倍はないという二つの対立した報告がある^{26,27)}。

(3) f の励起光波長依存性は、金属の種類や形状 (平面か微粒子か) に依存する²⁸⁻³⁰⁾。

(4) 同一の金属でも吸着種によって f の値が異なる³¹⁾。

(5) 異方性のある分子の場合、吸着の方向によって f が異なる³²⁾。

これらの実験事実を説明するために、大別して二つの機構が提唱されている^{2-4,11)}。

(a) 物理的な (いわゆる Classical と名付けられている) 機構: 表面プラズモンの励起により入射・散乱光の電場が増倍され得る。

(b) 化学的な機構: 金属と吸着種間の電荷移動により生じた電子状態を中間状態とした共鳴ラマン散乱は散乱効率を増大させる。

これらの二つのモデルのうちどちらか一方のみではすべての実験事実を説明出来ない。例えば前述の(1)の実験事実は(a), (b)両方の機構がSERSに寄与していることを示唆している。このような観点から物理的・化学的機構のそれぞれによって説明できるような最近の実験結果を紹介する。

2.1 表面プラズモンポラリトンによる寄与

表面プラズモンポラリトン (SPP: Surface Plasmon Polariton) は表面に局在したプラズマ振動と電磁波の結合したモードで、その電場の振幅は表面から遠ざかるにつれて指数関数的に減衰する (第3章参照)。このような SPP による SERS への寄与について調べるために、次のような実験が行われている。ガラス製半球プリズムの平面上に数百 Å の Ag 薄膜を蒸着し、Fig. 1 に示すように Ag 表面を液体に浸す。プリズム側からの光によって SPP を共鳴励起した場合、(Ag/液体) 界面の液体側における法線方向の電界強度の二乗の時間平均値 $\langle E_z^2 \rangle$ は励起光の約 150 倍にもなる^{33,34)}。さらに液体中の分子による散乱光の電場も散乱光波長における SPP との共鳴条件下では同程度増倍されてプリズム側に放出される結果、界面近傍 ($\leq 10^3$ Å) の液体中の分子による散乱光強度は理論上最大 4×10^4 倍増される³⁵⁾。プリズムを BK-7 ガラスで作し、液体としてメタノールを用いると、Ag-メタノール界面の SPP の分散は Fig. 2 に示すようになる。入射光波長を 514.5 nm とし、メタノールの C-H

* ポラリトンとは光 (電磁波) と分極波 (光学フォノンやプラズマ振動等) が結合した連成波である。詳しくは豊沢 豊: 岩波講座現代物理学の基礎7, 物性II, 第5章。

Fig. 1 プリズム-Ag 薄膜-液体系の配置図。下は SPP を共鳴励起した時の電場の界面と垂直方向成分の二乗の時間平均 $\langle E_z^2 \rangle$ の変化を示す。Ag-液体界面で電場の増強が生じている。

Fig. 2 Fig. 1 の配置で、Ag-液体(メタノール)界面に局在した SPP の分散曲線。 $k_{||}$ は界面と平行な波数ベクトルを表わす。入射・散乱光の波数ベクトルの $k_{||}$ 成分は $2\pi\sqrt{\epsilon_1}\sin\theta_i, s/\lambda_i, s$ で与えられ、この値が SPP の波数ベクトルと等しい時に SPP を共鳴励起できる。ここで、 ϵ_1, λ_i, s はプリズムの誘電率・入射・散乱光の波長である³⁶⁾。

Fig. 3 Fig. 1 の配置で、 θ_i あるいは θ_s を固定し、メタノールのラマン線 (2835 cm^{-1}) 強度を θ_s あるいは θ_i の変化に対してプロットしたもの。実線は計算で得られたものである³⁶⁾。

伸縮振動 (2835 cm^{-1}) によるラマン線を観測する場合、半球プリズムへの入射角 θ_i を 72.6° 、プリズムからの散乱角 θ_s を 68.0° に選ぶと、Fig. 2 に示すように SPP との共鳴条件 (入射、散乱光のプリズム表面に沿った波数ベクトルと SPP の波数ベクトル $k_{||}$ が一致する場合) を満たすことができる。Fig. 3 は上に述べた実験配置でメタノールの 2835 cm^{-1} のラマン強度を θ_i あるいは θ_s の関数としてプロットしたものである³⁶⁾。ラマン強度は比較的狭い角度範囲で共鳴増大し、SPP の共鳴励起条件にはほぼ一致する入射角 $\theta_i = 73.5^\circ$ 、および散乱角 $\theta_s = 68^\circ$ で散乱強度は最大となる。さらに散乱強度の θ_i, θ_s 依存性は、SPP による光電場の増倍モデルに基づいた計算値 (Fig. 3 の実線) とよく合う。 f の絶対値は共鳴時で 4×10^4 で、先に述べた予測値と一致している。これと同様の実験は、回折格子上に蒸着した Ag 表面の吸着分子についても行なわれているが³⁷⁾、SPP のダンピングが大きいためか、散乱強度の入射角依存性は Fig. 3 にくらべてかなりブロードである。

以上の実験は、SPP の励起によって最大 10^4 程度の散乱強度の増大が期待できることを示している。しかし、実際に SERS の観測されている金属表面は平らでもなく、規則的に凹凸が並んでいるわけでもない。現実の島状 Ag 蒸着膜は、 10^2 Å 程度で不規則な凹凸構造をしている。このような表面での SPP による共鳴は上に述べた例にくらべて非常にブロードなので、 f が小さくなるとも考えられる。しかし 10^2 Å 程度の曲率の金属表面近傍の電界強度は非常に増強されるために、入射・散乱光の電界強度増倍が生じる。この結果として、 10^6 程度の散乱強度の増倍を期待できるが、増倍を生じ得る吸着物質の厚みの範囲は表面が平坦な場合 (10^3 Å) にくらべてずっと狭くなる (金属球の場合半径の約 10% の範囲)³⁸⁾。

直径 10^2Å 程度の金属コロイドによる SERS は Ag 島状膜の場合と似た状況にある。しかし、コロイド粒子の直径にはバラツキがあり、いくつかの粒子が集まってクラスターを形成する場合もあり、理論と実験の対比を行なうのは困難である。Liao 等²⁸⁾はリソグラフィー技術を用いて、Si 基板上に周期的 (300nm) に並んだ柱状の SiO_2 (高さ 500 nm, 直径 100 nm) を形成しその上に Ag を斜め蒸着することにより、大きさおよび (長径/短径) 比 (a/b) の制御された回転楕円体状の微粒子 array を作り、SERS の実験を行なった。このような微粒子の array は金属コロイドや島状蒸着膜を単純化したモデルと考えることができる。Fig. 4 は、この微粒子 array に CN を UHV 中で吸着させ、CN の 2144 cm^{-1} のラマン線強度を入射レーザー光波長の関数としてプロットしたものである。 a/b の値が 2 と 3 の二つの場合について測定され

Fig. 4 Ag の微少回転楕円体による SERS. 長径短径比が 3:1(a) と 2:1(b) の二種の場合について CN のラマン線 (2144 cm^{-1}) 強度を入射レーザー光エネルギーに対してプロットしたもの²⁸⁾.

Fig. 5 球形微粒子の表面ポラリトン. l はモードを表わす整数である³⁹⁾.

ているが、実験曲線は両者で約 0.15 eV 平行移動している。Fig. 4 に示す実験結果は、微粒子の SPP の共鳴励起を考えることにより説明された。

微粒子の SPP は平らな表面の場合と異なり、Fig. 5 に示すような定在波状のモードとなるために、エネルギー固有値はとびとびの値をとる³⁹⁾。今の粒子径 (10^3Å) と波長範囲では、 $l=1$ の双極子型のモードのみを考えればよい。そのエネルギー値は、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_m(1 - 1/A) \approx 1 - (\omega_p/\omega)^2 \quad (1)$$

を ω について解いて求められる²⁸⁾。ここで、 $\epsilon(\omega)$ は金属の周波数 ω における誘電率の実数部、 ω_p は金属のプラズマ周波数、 ϵ_m は媒質の誘電率、そして A は a/b の値で決まる定数で $a/b=1$ で $A=1/3$ 、 $a/b=3$ で $A=0.11$ である。したがって、 a/b が増加すると双極子型 ($l=1$) の SPP の共鳴周波数は低くなり、この実験でのラマン強度の増大が Ag 微粒子の SPP の共鳴励起によるとすると Fig. 4 の a/b の値に依存した励起スペクトルのシフトは説明できる。さらに、Liao 等は Fig. 4 のスペクトルを説明するためには、 a/b の値として 2 と 3 のかわりに 3.2 と 3.9 を仮定し、それぞれの値に約 10% のバラツキを考えればよいとしている。実験結果を説明するのに実際と異なる粒子サイズを考える必要があるのは、粒子間の相互作用の存在あるいは光の波長にくらべて粒子径が十分に小さくないので、用いた近似がよくないためと考えられている⁴⁰⁾。一方実験で求められた f の値は共鳴ピークで約 10^7 で、彼らの計算結果の 10^8 あるいは Wang と Kerker の計算値⁴¹⁾ $10^6 \sim 10^7$ とほぼ一致する。ここで述べた微粒子の SPP による f の値は、先に述べた平坦な表面の SPP による場合に比べて 3 ケタ程大きい、増倍の有効な表面からの距離は逆にずっと短くなる²⁸⁾。

ここで述べた二つの例では、 f の絶対値およびその励起波長あるいは入射・散乱角依存性が SPP に基づいた計算値とよく一致しているが、次に述べるような別の散乱強度増大の機構が関与していないとは断定できない。何故ならば、Fig. 3 や Fig. 4 のデータからは、 θ や入射光エネルギーにほとんど依存しないような、別の機構による弱いバックグラウンドの存在が否定できないからである。

2.2 電荷移動状態による寄与

金属表面に化学的に吸着した分子によるラマンシフト量は多くの場合、自由な状態の分子や非常に厚く吸着した分子膜のラマンシフト量と少し異なっている。Fig. 6 に UHV 中の平滑、清浄な Ag 表面にピリジンが 150 K で吸着させた場合を例として示す²⁶⁾。 $10L$ ($1L=10^{-6} \text{ Torr} \cdot$

Fig. 6 平滑と思われる Ag(100) 研摩面に UHV 中で低温吸着されたピリジンのラマンスペクトル²⁶⁾。ガス状態および液体ピリジンのスペクトルも参考のために示されている。

sec) に相当するピリジンの吸着層(約 1.5 分子層)では、 1004 cm^{-1} と 1032 cm^{-1} にラマン線が見られるが、100 L (約 15 分子層) の吸着層では新たに 991 cm^{-1} にラマン線が現れる。より厚い吸着膜では、 1004 cm^{-1} にかわって 991 cm^{-1} のラマン線が支配的となるが、この値はガスあるいは液体状態のピリジンの値と一致している。さらにはほぼ単分子吸着膜における 1004 cm^{-1} のラマン線に対する f の値(440)は²⁶⁾厚い膜で現れる 991 cm^{-1} のラマン線に対する f の値にくらべてかなり大きい^{26, 42)}。このような実験事実は、吸着第一層目は金属の表面原子との相互作用のために分子振動数が変化しており、散乱強度の増倍はこのような分子に対しては大きい、第二吸着層以上の分子については金属原子との相互作用がほとんどないために振動数の変化はなく、散乱強度の増倍も小さい、というように理解できる。

ところで、UHV 中で Ag 表面のピリジン単分子膜の EELS を測定すると約 2.5 eV を中心とした幅広いバンドを生じ^{31, 43)}、電解液中でピリジンの吸着による Ag 表面の光反射率の変化を測定すると約 1.7 eV で最大となることが報告されている⁴⁴⁾。これらは、Ag とピリジン間の電荷移動により生じた状態に起因すると考えられて

Fig. 7 電荷移動状態 (CTS) を中間状態とした共鳴ラマン散乱。入射光(ω_i)で CTS に励起された電子は分子振動(ω_q)を励起した後散乱光(ω_s)を放出して初期状態に戻る (Persons のモデル⁴⁵⁾による)。

Fig. 8 Ag 蒸着膜上に UHV 中で低温吸着された単分子層以下の厚さのピリジン (1L) のラマン強度を入射レーザー光の変化に対してプロットしたもの。それぞれの記号は、◆: 623 cm^{-1} 、●: 1008 cm^{-1} 、▲: 1596 cm^{-1} 、■: 3033 cm^{-1} のラマン線に対する結果である³⁰⁾。

いる。一方、SERS の非常に弱い Ag/ベンゼン系ではこのような状態は見つかっていない³¹⁾。ここで述べたラマン散乱と EELS や光反射スペクトルの関係は、Fig. 7 に示したような吸着種と金属表面原子間の電荷移動状態に共鳴したラマン散乱が、化学吸着した分子の SERS の

重要な機構となっていることを示している。PtやPd等のように可視光領域で ϵ_2 が大きい金属では、SPP のダンピングが大きいので、SPP が SERS に寄与するとは考えられず、電荷移動状態を中間状態とした共鳴ラマン散乱が、これらの金属での SERS の原因と考えられている^{2-4,45,46}。共鳴散乱モデルは定性的には実験事実を説明できるが、例えば Fig. 8 に示すように SERS の励起スペクトルに入射光と散乱光それぞれの共鳴によるダブルピークが見られなかったり³⁰、SERS の励起スペクトルのピーク位置と EELS あるいは光反射率より求められた電荷移動状態のエネルギー値が一致しない等定量的な議論には未解決の部分が多く残っている。このような研究の現状を呈する原因の一つには、電荷移動状態そのものに関する解析が進んでいないことが挙げられる³¹。

それでは、Ag 表面にピリジン吸着させると必ず SERS が観測されるであろうか？ UHV 中の平滑な表面上の実験によると、 10^3 倍程度の増強を受ける場合²⁶とまったく増倍のない場合²⁷の二通りの対立する結果が報告されている。さらに、UHV 中での Ag 蒸着膜への CO 吸着の実験によれば、低温 (120 K) 蒸着膜の場合には SERS が観測されるが、低温蒸着膜を室温でアニールした後 CO を吸着させると CO によるラマン線は観測されない²⁵。これらの実験結果は、金属表面の微妙な構造の差によって SERS の強度が著しく変化することを示唆していて、SERS の原因となる電荷移動状態が形成されるためには、分子は金属表面の特定の site (格子欠陥、ステップ, adatom 等) に吸着されなければならないという考え¹¹を支持している。

一般の系での SERS は、2.1, 2.2 で述べた二つの機構の相乗効果によって生じているとするのが妥当であろう。両者の寄与の割合はそれぞれの系によって異なっている。さらに、共鳴ラマン効果に寄与し得る状態が、金属表面の特定の site に吸着した分子についてのみ生ずるとすれば、SERS 強度はこのような site の密度にも依存することになる。

2.3 SERS の応用

SERS の機構は、今までの議論から明らかなように、完全に解明されたとは言いがたいが、SERS を表面や界面の研究に利用しようという試みが既にいくつか報告されている。Fig. 9 に示すのは、1 M KCl 水溶液中の Pt 電極に吸着した Cl による SERS スペクトルの電極電位依存性である⁴⁷。2本のラマン線は、

Fig. 9 1 M KCl の水溶液中の Pt 電極に吸着された Cl のラマンスペクトルの電極電位依存性⁴⁷⁾。入射レーザー光波長は 496.5 nm である。

Fig. 10 1 M KCl+0.05 M ピリジン水溶液中の Ag 電極表面のラマンスペクトルを電極電位を 5 mV/s で走査しながら OMA で測定したもの。(a) は水分子の伸縮振動、(b) はピリジンのラマンスペクトルである⁴⁸⁾。

のように吸着した Cl_2 分子の振動によると同定されている⁴⁷⁾。ガス状の Cl_2 の振動数 ($^{35}\text{Cl}_2$: 554 cm^{-1} , ^{35}Cl , ^{37}Cl の存在比は約 4 : 1) に比べて吸着分子の振動数の方が低いのは、 Cl_2 結合中の電荷の一部が移動して $\text{Pt}-\text{Cl}_2$ の吸着に寄与していることを示唆している。金属表面に吸着した分子の振動スペクトルの測定は、従来 EELS や赤外反射スペクトルによって行なわれてきたが、これらの

測定法は溶液中の試料には適用できなかった。従って、この例のような実験は、今後触媒反応の研究に貢献すると期待される。

ところで、SIT (Silicon Intensified Target) ビデオコン等のマルチチャンネル光検出器 (OMA) を用いると測定時間を著しく短縮できるので⁵⁾、ラマンスペクトルの時間変化を詳しく調べることができる。このような測定例を Fig. 10 に示す⁴⁸⁾。これは、1 M KCl+0.05 M ピリジン水溶液中の Ag 電極表面の水およびピリジンによる SERS スペクトルで、電極電位を 5 mV/s で走査し、7~8 秒毎に 2~4 秒の露光により測定されたものである。Fig. 10(a), (b) のスペクトルはそれぞれ約 8 分間で得られたことになる。Fig. 10(a), (b) の比較から、水のラマン強度が最大になる電極電位とピリジンの強度が最大になる電極電位には差があることがわかる。この結果から、これらの二種の分子が Ag 電極に吸着する際には、それらが互いに競合しているという結論を得ている。また、水のラマン線の幅が強度の増大とともに狭くなっているのは、電極に吸着した水分子がそのすぐ外側の Cl⁻ イオンによって外部の“バルク”の水分子と隔てられるために、水分子間の相互作用が減少するためであると説明されている。この例のように、マルチチャンネル光検出器の利用は、特に *in-situ* 観察に適した方法と言える。

3. Surface Polariton および Guided Wave Polariton によるラマン散乱

半無限結晶の表面には、波数 $k_{//}$ で表面に沿って伝播し、表面と垂直方向には振幅が指数関数的に減衰するポラリトンのモードが存在し、表面ポラリトン (SP: Surface Polariton) と呼ばれている。Fig. 11 に示すような座標をとると、SP の電場 $\vec{E}(x, z, t)$ は

$$\vec{E}(x, z, t) = \vec{E}_0 e^{i(k_{//}x - \omega t) - \alpha|z|} \quad (2)$$

で与えられる。ここで α は境界条件により決まる定数 (実数) である。マックスウェル方程式を表面での境界条件および(1)式を考慮して解くと

$$c^2 k_{//}^2 / \omega^2 = \epsilon(\omega) / (\epsilon_m + \epsilon(\omega)) \quad (3)$$

が得られ、SP の分散は(3)式に $\epsilon(\omega)$, ϵ_m を代入してこれ

を解くことにより得られる。ここで、 $\epsilon(\omega)$ は結晶の誘電率、 ϵ_m は媒質の誘電率である。 $k_{//} \rightarrow \infty$ の極限では、 $\epsilon(\omega) = -\epsilon_m$ を満足する周波数が SP の固有値である。すなわち、SP が存在するのは $\epsilon(\omega) < 0$ となる周波数領域に限られる。これは、誘電体では光学フォノンや励起子の縦モードと横モード周波数間、あるいは金属のプラズマ周波数以下の周波数領域等に相当する。

ところで、結晶が薄い平行平板(膜)の場合には、両側の表面に局在した SP は互いに無関係に存在し得なくなり、二つの SP モードに分裂する。一方、バルクポラリトンは、結晶内部に閉じ込められるために電場振幅が

$$\vec{E}(x, z, t) = \vec{E}_0 \begin{pmatrix} \sin(k_{\perp} z) \\ \cos(k_{\perp} z) \end{pmatrix} e^{i(k_{//}x - \omega t)} \quad (4)$$

で表されるような、 z 方向(表面と垂直)には定在波で膜と並行に伝播するモードになる。膜と垂直方向の波数 $k_{\perp}$ は膜厚を d とすると

$$k_{\perp} d \simeq m\pi \quad m: \text{正の整数} \quad (5)$$

のように量子化される。この様子は、井戸型ポラリトン内の調和振動子に似ている。別のモデルでは、ポラリトンは両側の表面で全反射しながら結晶中をジグザグに進行する⁴⁹⁾。この伝播の様子が導波路中の電磁波と似ているために、このモードは GWP (Guided Wave Polariton) と呼ばれている^{12,13)}。Fig. 12 は、薄膜結晶中の

Fig. 12 薄膜中の SP および GWP の電場振幅のパターン。m は GWP のモード固有整数値を、d は膜厚を表わす。

Fig. 11 半無限結晶表面の座標。

Fig. 13 真空中の薄膜の SP および GWP の模式的な分散曲線。m は Fig. 12 あるいは (5) 式を参照のこと。破線は真空中の光の分散を表わす。

SP および GWP の電場振幅の分布を、Fig. 13 はこれらのポラリトンの分散曲線を模式的に示したものである。Fig. 13 において、フォノンポラリトン場合には ω_T , ω_L はそれぞれ TO, LO フォノンの周波数に等しく、プラズモンポラリトン場合には $\omega_T=0$, $\omega_L=\omega_P$ である。SP は二つのモードに分裂しているが、Fig. 2 に示した SPP の分散曲線は、これらのうち一方に相当する。GWP は (5) 式で与えられる $k_{\perp}$ の量子化に対応して多数の分枝に分裂するが、Fig. 13 にはそのうちの一部だけが示されている。

SERS の機構の一部を担う SPP は SP の一種であるが、光散乱では直接観測されていない。一方、TO フォノンと光の連成波であるフォノンポラリトンは、反転対称をもたない結晶でラマン活性となるので、このような結晶を用いると SP や GWP によるラマン散乱が測定できる。EELS によっても SP の測定は可能であるが、測定されているのは $k_{||}$ が大きくエネルギー分散のほとんどない領域のみである^{50,51)}。また、ATR (Attenuated Total Reflection) の測定によっても SP の測定を行なえるが⁵²⁾、測定可能な $k_{||}$ の最大値が制限されているし、試料表面近傍におかれたプリズムの影響も受けるという欠点がある。これに対して、Fig. 14 に示すような前方散乱配置でラマン散乱の測定を行なうと、フォノンによる SP, GWP のラマンスpektrum を非常に広い $k_{||}$ の範囲にわたって測定することができる。測定されるポ

Fig. 14 前方ラマン散乱測定配置。 $k_{||}$, k_i , k_s はポラリトン、入射光、散乱光の波数ベクトルである。 $k_{||}=k_s \sin \theta_s$ のポラリトンのラマンスpektrum が測定される。

Fig. 15 サファイア基板上的 GaAs 薄膜の前方ラマン散乱スペクトル⁵⁴⁾。矢印のついたものが、二つの SP モードのうち低エネルギー側のモードによるラマン線である。 ψ は結晶内での散乱角である。

ラリトンの $k_{||}$ の大きさは、 $k_s \sin \theta_s$ である。なお k_s , θ_s は散乱光の波数および散乱角である。一方、後方散乱配置で測定を行なうと、SP による散乱強度が前方散乱の場合にくらべて 10^{-2} 以下に弱くなるために SP の測定には適当でない⁵³⁾。しかも後方散乱配置では、観測にかかる GWP の $k_{\perp}$ が大きいために、量子化準位間のエネルギー差が小さくなってラマンスpektrum はバルク結晶と同じになってしまう。従って SP, GWP の研究のためには、前方散乱配置によるラマン測定を行なう必要がある。

Fig. 15 は、サファイア上の GaAs CVD 膜(厚さ2500 Å) の前方ラマン散乱スペクトルである⁵⁴⁾。TO フォノン(正確には GWP)と LO フォノンによるラマン線の他に、矢印で示された散乱角に大きく依存するラマン線が見られる。この線は Fig. 13 に示されている二つの SP のうち低エネルギー側のモードによるものである。前述の SP によるラマン強度の前方散乱と後方散乱との間の異方性を利用すると、Fig. 15 では LO フォノン線と分離されていない高エネルギー側の SP によるラマン線を明瞭に観測できる⁵⁵⁾。このようにして得られた SP のエネルギー分散は、計算で求められたものとよく一致している。

SP は結晶表面に沿って進む波なので、表面の粗さに敏感であると予想される。種々の表面処理を行なった試料についてのラマンスペクトルの測定によると、表面が粗い程 SP の線幅が広い(ダンピングが大きい)傾向があるという結果が報告されている⁵⁶⁾。

Fig. 14 から予想されるように、SP, GWP によるラマン散乱の測定では集光立体角が小さいために、測定される散乱光強度は $10^0 \sim 10^2$ cps とかなり弱い。このためか、現在までに報告されているラマン散乱による SP, GWP の実験的研究は、二、三のグループによってのみ成されている。ここで述べた前方散乱配置による測定のために、CARS (Coherent Antistokes Raman Scattering) を利用した実験や^{57, 58)}、後方散乱配置でプリズムを用いた準 ATR 形式による実験の試み⁵⁹⁾も報告されている。

さて、薄膜結晶を用いてラマンスペクトルを測定すると、光とポラリトン(あるいはフォノン)の相互作用する距離が短いために、

$$\delta(k_{1\perp} - k_{s\perp} \pm k_{\perp}) \quad (6)$$

で表される厚さ方向の運動量保存則が緩和され、その保存則に対応する δ -関数は、

$$\left[\frac{\sin[(k_{1\perp} - k_{s\perp} \pm k_{\perp})d/2]}{(k_{1\perp} - k_{s\perp} \pm k_{\perp})d/2} \right] \quad (7)$$

で置き換えられる。ここで、 $k_{1\perp}$, $k_{s\perp}$, $k_{\perp}$ はそれぞれ入射光、散乱光、ポラリトン(フォノン)の波数ベクトルの厚さ方向成分である。(5)式も合わせて考えると、一つのモードの GWP に対して数個の連続した m の値をもつ分枝によるラマン線が観測されることになる。分枝間のエネルギー差は結晶が厚い程小さくなるので、厚さ数十 μm 以下の結晶を用いないと GWP の特徴はラマンスペクトルに反映されない。もちろん、このような結晶を用いると、SP によるラマン線も同時に観測される。

GWP は結晶表面で全反射しながら結晶中を進む波と考えられるので、SP と同様に表面の凸凹に敏感である

と予想される。光導波路では、表面の凸凹による乱反射のため光は一部導波路外部に漏れ出す⁴⁹⁾。言い換えれば、GWP の平均自由行程の減少あるいはダンピングの増加となる。最初に報告された GWP によるラマンスペクトルは機械研磨後に片面のみ化学エッチした厚さ10~30 μm の GaP 単結晶で測定された⁶⁰⁾。ラマンスペクトルには、GWP の特徴である多数のラマン線が TO フォノンの低エネルギー側に見られた。これらのピーク位置は計算で求められた分散曲線に一致していたが、ラマンスペクトルそのものは計算で得られたスペクトル⁶¹⁾との間にかなりの差が見られた。一方、非常に平滑な表面の薄膜をへき開によって容易に得ることができる層状結晶(GaSe)を用いた実験結果は、Fig. 16 に示すように計算で求められたスペクトルとよく一致している⁶²⁾。従って最初の GaP の実験と理論スペクトルの不一致は、当初の解釈すなわち“通常の結晶に対するラマンテンソルは厚さ数十 μm 以下の結晶に対しては適用できない^{60, 61)}”によるのではなくて、試料表面の粗さが原因と考えられる。ところで、GaSe は一軸性結晶なので TO フォノン

Fig. 16 GaSe 薄膜の前方ラマン散乱スペクトルの実験結果(点)と計算結果(実線)の比較⁶²⁾。213 cm^{-1} のピーク以外は SP と GWP の寄与による。

の二重縮退が解け、ポラリトンのモード数は等方性結晶よりも増加する⁶³⁾。これを反映してGWP, SPの分散曲線はFig. 13に示されたよりも複雑で⁶²⁾、Fig. 13とFig. 16の対応は見い出せない。しかし、GWPのラマンスペクトルの特徴はFig. 16の TM_2 モードのピークの分裂に反映されている。高エネルギー側のピークは(5)式の $m=1$ の分枝に対応し、低エネルギー側のピークは $m=2$ の分枝に相当する。他のモードではこのような分裂は明瞭ではない。なお、 213 cm^{-1} 付近に見られる実験と理論スペクトルの不一致は、試料内部で反射されたレーザー光のTOフォノン(あるいは $k_{\perp}$ の大きなGWP)による後方散乱(実験的には前方散乱光と区別できない)が計算では無視されているためである。

4. 二次元電子ガスの関与したラマン散乱

分子線エピタキシー技術を用いて製作したMQWやMIS界面反転層(あるいは蓄積層)においては、その中に自由キャリアを、ポテンシャル障壁を利用して閉じ込めることができる。MQWは、一般に組成の異なる二種類のIII-V族化合物半導体の混晶が 10^2Å 程度の周期で交互に積み重なった構造をしている。電子は、例えばFig. 17(a)のようにBの部分に閉じ込められる。MIS界面の場合には、Fig. 17(b)に例示するように半導体表面近傍の反転層内に閉じ込められ、その密度はMIS接合への印加電圧により変えることができる⁶⁴⁾。MQW, MISの両者ではポテンシャルの型に差はあるものの、いずれの場合にも前に述べたGWPの場合と同様に表面(あるいは層)と垂直方向の運動が量子化されて、エネルギー固有値は離散的な値をとる。このようなエネルギー単位はサブバンドと呼ばれている。

MQWやMIS接合のラマンスペクトルには、フェルミ準位(E_F)よりも下のサブバンドから E_F よりも上のサブバンドへの遷移(例えばFig. 17の $0 \rightarrow 1$)に相当するエレクトロニックラマン過程による構造が現われる。さらに、LOフォノンと結晶中のキャリア(自由電子

Fig. 17 MQW (a) と MIS 接合 (b) における電子エネルギー状態のポテンシャル井戸による量子化。

Fig. 18 GaAs- $Al_{0.18}Ga_{0.82}As$ MQW のラマンスペクトル⁶⁶⁾。挿入図は計算により求められたGaAs層中に閉じ込められた電子のエネルギー単位(単位 meV)を示す。

あるいは自由正孔)によるプラズマ振動が結合して新たな連成波を形成し、二つの固有状態を生じる⁶⁵⁾。その固有エネルギーはキャリア濃度に依存するので、逆にLOフォノン・プラズモン結合モードによるラマン線の位置からキャリア濃度を推定することができる。

Fig. 18は、GaAsと $Al_{0.18}Ga_{0.82}As$ より成るMQWのラマンスペクトルである⁶⁶⁾。伝導電子は一層の厚さが 204Å のGaAs層に閉じ込められている。挿入図は一つのGaAs層の伝導帯の底、サブバンドの位置および E_F を示している。この実験では、ラマン効率を向上させるために、GaAsの $E_0 + A_0$ 端での共鳴ラマン効果を利用している。Fig. 17で、 E_{O1} のピークは $0-1$ のサブバンド間の遷移に対応し、計算値の 25 meV に近いラマンシフト(21.7 meV)を示している。 I_+ , I_- はLOフォノン・プラズモン結合モードによるピークである。MQWのもう一つの構成物質である $Al_{0.18}Ga_{0.82}As$ 層中にはキャリアがほとんど存在しないので、この層からのラマンスペクトルの寄与は、 LO_1 , LO_2 のLOフォノンによるピークのみである。

MQW構造を利用することにより、非常に高いキャリア移動度をもつトランジスタ(High Electron Mobility Transistor)を作ることが可能である。このような観点から、MQWのラマン分光をそのキャラクターゼーションに利用する試みがあり、キャリア移動度とラ

マンスペクトルの相関を調べた報告がはじまっている¹⁴⁾。MIS 構造における実験では、LO フォノン・プラズモン結合モードによるラマン散乱を利用して、InAs 表面のバンドの曲がり調べた例がある⁶⁷⁾。ラマン散乱は、半導体のキャラクタリゼーションの手段としては、非破壊で、表面に特別な電極を必要としないという長所をもつが、レーザー光の照射によってキャリア濃度や温度が局部的に大きく変化する場合もあるので注意が必要である。

5. む す び

ラマン散乱は化学分析や物質の物性測定的手段として広く用いられてきた。これに加えて、最近の測定技術の進歩やSERSの利用により、光散乱を固体表面での化学反応の研究や固体表面のキャラクタリゼーションに利用できることがわかってきた。溶液中の試料でも測定可能という特長を利用して、ESCA や EELS 等では測定できなかった溶液中の触媒反応や電極反応の研究に光散乱を応用することが今後ますます盛んになってくると予想される。しかし、入射レーザー光が表面での化学反応に影響を与える可能性があることに注意しなければならない。レーザー光によって分子吸着が誘起されたり、吸着分子が脱離する場合もある。2.2 で述べた、共鳴光散乱効果による SERS が関与している場合には、吸着系によるレーザー光の吸収が存在するので、特に注意する必要がある。マルチチャンネル光検出器を用いると測定時間を短縮したり、レーザー光強度を弱くすることが可能なので、入射レーザー光による不要な効果を軽減できる。従って今後マルチチャンネル光検出器の利用はますます盛んになると思われる。

ところで、SERS の機構には物理的な要因と化学的な要因の二通りが考えられ、両者の寄与の割合は各々の吸着系で異っている。SERS の原因が主として物理的な機構による場合(2.1 参照)では SPP の励起を考えることで実験結果がうまく説明されている。一方、化学的な要因を解析するためには、吸着分子(原子)の金属表面での吸着位置や吸着分子(原子)と表面金属原子との間の電荷移動あるいはその結果生じたエネルギー準位に関する研究をまず行なう必要がある。このような研究は未開拓の分野であり、さらに触媒・電極反応の研究と密接な関連をもつことから、今後の応用面での発展が期待される。

文 献

- 1) 二瓶好正：分光研究 **31**, 41 (1982)。
- 2) 山田晴河：分光研究 **30**, 269 (1981)。
- 3) 上羽 弘：日本物理学会誌 **36**, 513 (1981)。
- 4) *Surface Enhanced Raman Scattering*, eds. R. K. Chang and T. E. Furtak: (Plenum, New York, 1982)。
- 5) R. K. Chang and M. B. Long: *Light Scattering in Solids II*, eds. M. Cardona and G. Güntherodt (Springer, Berlin, 1982)。
- 6) A. Campion, J. K. Brown and V. M. Grizzle: *Surface Sci.* **115**, L 153 (1982)。
- 7) S. Ushioda, J. B. Valdez, W. H. Ward and A. R. Evans: *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 479 (1974)。
- 8) Chih-Cong Chou, C. E. Reed, J. C. Hemminger and S. Ushioda: *J. Electron Spectr. & Related Phenomena*, **29**, 401 (1983)。
- 9) *Surface Polaritons*, eds. V. M. Agranovich and D. L. Mills (North-Holland, Amsterdam, 1982)。
- 10) M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillan: *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974)。
- 11) A. Otto: *Appl. Surface Sci.* **6**, 309 (1980)。
- 12) S. Ushioda and R. Loudon: 文献 9) の第 12 章。
- 13) S. Ushioda: *Progress in Optics Vol. XIX*, ed. E. Wolf (North-Holland, Amsterdam, 1981)。
- 14) A. Pinczuk, J. M. Worlock, H. L. Störmer, A. C. Gossard and W. Wiegmann: *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 561 (1981)。
- 15) 河東田 隆, 中村友二：応用物理 **50**, 69 (1981)。
- 16) N. L. Rowell and G. I. Stegman: *Phys. Rev. Letters* **41**, 970 (1978)。
- 17) V. Bortolani, F. Nizzoli, G. Santoro and A. Marvin: *J. de Phys. Colloque C 6*, 804 (1981)。
- 18) R. E. Camley, T. S. Rahman and D. L. Mills: *Phys. Rev.* **B 23**, 1226 (1981)。
- 19) 末高 治：分光研究 **31**, 195 (1982)。
- 20) B. Pettinger: *Proc. 7th Int. Conf. Raman Spectroscopy*, ed. W. F. Murphy (North-Holland, Amsterdam, 1980) p. 412。
- 21) H. Wetzal and H. Gerischer: *Chem. Phys. Letters* **76**, 460 (1980)。
- 22) B. H. Loo: *Solid State Commun.* **43**, 349 (1982)。
- 23) H. Yamada and Y. Yamamoto: *Chem. Phys. Letters* **77**, 5020 (1982)。
- 24) J. C. Tsang, J. R. Kirtley and J. A. Bradley: *Phys. Rev. Letters* **43**, 772 (1979)。
- 25) T. H. Wood and M. V. Klein: *Solid State Commun.* **35**, 263 (1980)。
- 26) M. Udagawa, Chih-Cong Chou, J. C. Hemminger and S. Ushioda: *Phys. Rev.* **B 23**, 6843 (1981)。
- 27) A. Campion: *J. Electron Spectr. & Related Phenomena* **29**, 397 (1983)。
- 28) P. F. Liao, J. G. Bergman, D. S. Chemla, A. Wokaun, J. Melngailis, A. M. Hawryluk and N. P. Economou: *Chem. Phys. Letters* **82**, 355 (1981)。
- 29) A. Girlando, J. G. Gordon II, D. Heitmann, M. R. Philpott, H. Seki and J. D. Swalen: *Surface Sci.* **101**, 417 (1980)。
- 30) I. Pockrand, J. Billmann and A. Otto: *J. Chem.*

- Phys. **78**, 6384 (1983).
- 31) Ph. Avouris and J.E. Demuth: J. Chem. Phys. **75**, 4783 (1981).
 - 32) C.Y. Chen, I. Davoli, G. Ritchie and E. Burstein: Surface Sci. **101**, 363 (1980).
 - 33) B. Pettinger, A. Tadjeddine and D.M. Kolb: Chem. Phys. Letters. **66**, 544 (1979).
 - 34) Y.J. Chen, W.P. Chen and E. Burstein: Phys. Rev. Letters. **36**, 1207 (1976).
 - 35) K. Sakoda, K. Ohtaka and E. Hanamura: Solid State Commun. **41**, 393 (1982).
 - 36) S. Ushioda and Y. Sasaki: Phys. Rev. **B 27**, 1401 (1983).
 - 37) J.C. Tsang, J.R. Kirtley and T.N. Theis: Solid State Commun. **35**, 667 (1980).
 - 38) S.L. McCall, P.M. Platzman and P.A. Wolff: Phys. Letters. **77 A**, 5 (1980).
 - 39) 林 真至, 金森仁志, 山本恵一: 固体物理 **17**, 297 (1982).
 - 40) R. Rupp: Phys. Rev. **B 26**, 3440 (1982), M. Inoue and K. Ohtaka: J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 3853 (1983).
 - 41) D.S. Wang and M. Kerker: Phys. Rev. **B 24**, 1777 (1981).
 - 42) J.E. Rowe, C.V. Shank, D.A. Zwerner and C.A. Murray: Phys. Rev. Letters. **44**, 1770 (1980).
 - 43) J.E. Demuth and P.N. Sanda: Phys. Rev. Letters. **47**, 57 (1981).
 - 44) B. Pettinger, V. Wenning and D.M. Kolb: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 1326 (1978).
 - 45) B.N.J. Person: Chem. Phys. Letters. **82**, 561 (1981).
 - 46) H. Ueba: Surface Sci. **129**, L 267 (1983).
 - 47) B.H. Loo: J. Phys. Chem. **87**, 3003 (1983).
 - 48) J.F. Owen, T.T. Chen, R.K. Chang and B.L. Laube: Surface Sci. **125**, 679 (1983).
 - 49) P.K. Tien: Rev. Mod. Phys. **49**, 361 (1977).
 - 50) H. Ibach: Phys. Rev. Letters. **24**, 1416 (1970).
 - 51) L.H. Dubois and G.P. Schwartz: Phys. Rev. **B 26**, 794 (1982).
 - 52) A. Otto: Adv. in Solid State Phys., Festkörperprobleme **XIV**, 1.
 - 53) Y.J. Chen, E. Burstein and D.L. Mills: Phys. Rev. Letters. **34**, 1516 (1975).
 - 54) D.J. Evans, S. Ushioda and J.D. McMullen: Phys. Rev. Letters. **31**, 369 (1973).
 - 55) J.Y. Prieur and S. Ushioda: Phys. Rev. Letters. **34**, 1012 (1975).
 - 56) S. Ushioda, A. Aziza, J.B. Valdez and G. Mattei: Phys. Rev. **B 19**, 4012 (1979).
 - 57) F. De Martini, G. Giuliani, P. Mataloni, E. Palange and Y.R. Shen: Phys. Rev. Letters. **37**, 440 (1976).
 - 58) F. De Martini, M. Colocci, S.E. Kohn and Y.R. Shen: Phys. Rev. Letters. **38**, 1223 (1977).
 - 59) G. Mattei, B. Fornari and M. Pagannone: Solid State Commun. **36**, 309 (1980).
 - 60) J.B. Valdez, G. Mattei and S. Ushioda: Solid State Commun. **27**, 1085 (1978).
 - 61) K.R. Subbaswamy and D.L. Mills: Solid State Commun. **27**, 1085 (1978).
 - 62) Y. Sasaki and S. Ushioda: Phys. Rev. **B 27**, 1122 (1983).
 - 63) R. Loudon: Adv. Phys. **13**, 423 (1964).
 - 64) 例えば, S.M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1969) Chap. 9.
 - 65) 例えば, 豊沢 豊: 岩波講座 現代物理学の基礎 **7**, 物性II, 第5章.
 - 66) A. Pinczuk, J.M. Worlock, H.L. Störmer, R. Dingle, W. Wiegmann and A.C. Gossard: J. Vac. Sci. Technol. **17**, 1132 (1980).
 - 67) L.Y. Ching, E. Burstein, S. Buchner and H. H. Wieder: J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. **A 49**, 951 (1980).