単結晶表面上の物理吸着系の偏光解析法による研究

板 倉 明 子・荒 川 一 郎*

金属材料技術研究所 ㊟305 つくば市千現 1-2-1
* 学習院大学理学部 ㊟171 東京都豊島区目白 1-5-1

(1992年7月29日受理)

Ellipsometric Study of Physisorbed Layers on Single Crystal Surfaces

Akiko ITAKURA and Ichiro ARAKAWA*

National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305
* Department of Physics, Gakushuin University, 1-5-1, Mejiro, Toshima, Tokyo 171

(Received July 29, 1992)

原子的に均一かつ平坦な表面に物理吸着した気体分子の系は、その相転移において2次元的な振舞いを示すことが知られている。吸着平衡測定、熱量測定、X線、粒子線回折などの手段を用いて、この系の熱学、統計力学の実験的な研究が行われてきた。これまでは実験上の制約から、異なる系、異なる手法での結果を互いに比較することは困難であった。偏光解析法は、測定圧力などの実験条件の制約が少なく、実験対象の選択の自由度も大きい。偏光解析法を測定手段として用いることによって、異なる吸着媒上の2次元系の広い範囲での相図を比較対照し、下地の影響などを議論することが可能となる。また、厚い物理吸着相の有力な観察手段となる。本稿では、物理吸着系の研究における偏光解析法の特徴と役割を紹介し、現在までにグラファイト単結晶表面および金属単結晶表面で得られた研究成果を紹介する。

1. はじめに

気体分子の固体表面への吸着現象は、物理吸着と化学吸着に分けられる。物理吸着は、(1)吸着に関与する力が分散力 (van der Waals 力) あるいは永久/誘起電気モーメント間の静電的相互作用、(2)特定の結合手をもたない、(3)結合エネルギーは1分子あたり 0.3 eV 程度以下、などで特徴づけられる。固体表面における物理吸着の研究は、表1に示したように不均一表面への吸着と均一表面への吸着とに分類できる。前者は、実用的な観点からの研究という趣が濃く、歴史も長い。均一表面を対象とする研究は、よく定義された (well-defined) 表面を手にすることができるようになってからのもので、物理吸着の本質を明らかにしようという方向であるともいえる。ここにも二つの観点がある。分子の個々の吸着状態に関するものと、集団としての振舞いに関するものである。本稿は後者、すなわち、「よく定義された均一表面上に物理吸着した分子集団の振舞い」を研究対象としたものである。

物質を透過した光、あるいはその表面で反射した光の偏光状態の変化から、物質の光学的性質を測定する偏光解析法は長い歴史をもっており、近年では表面処理や薄膜製造プロセスのモニターとしても実用化されている。単結晶固体表面上の物理吸着系の研究に偏光解析法が用いられたのは比較的最近のことで、グラファイト上に吸着した何種類かの気体の2次元の相図が示されたのは、1970年代後半のことである。また、金属単結晶表面の希ガス吸着層の2次元系としての振舞いが、偏光解析法を用いて観察されたのは、最近の著者ら^{1,2)}の研究が最初である。

ここでは、2次元分子系としての物理吸着層の研究を概説し、偏光解析法の特徴を紹介した後、グラファイト表面上の系で示されたいくつかの成果、われわれの行った金属単結晶表面での結果を紹介する。

2. 2次元分子系としての物理吸着層

吸着した分子の運動が表面上に束縛されているということから2次元系という表現が使われる。しかし、この

表 1 物理吸着の研究分野

系は2次元の中の間閉じた系ではない。吸着相は吸着・脱離によって、3次元の気相と分子の交換を行っている。いわば3次元の気相は2次元相の化学ポテンシャルを決めている粒子源であり熱浴であるといえることができる。

2次元に束縛された分子の集団は、分子間の相互作用が無視できれば、2次元の理想気体のように振舞うであろう。しかしわれわれが観測する物理吸着系では多くの場合、「温度が低いこと」と「分子密度が高いこと」の二つの理由から、希ガスであっても理想気体と近似できることは稀である。実際に多くの物理吸着系で2次元の凝縮現象が観測されている。相転移を特徴づける臨界温度は、適当な分子間相互作用のモデルを与えれば理論的に導くことができる。たとえば、van der Waals の状態方程式に従う仮想的な系では、3次元系での臨界温度 T_{c3} と2次元系での臨界温度 T_{c2} は、 $T_{c2}/T_{c3}=0.5$ の関係にある。現実の系、たとえばグラファイト表面の希ガスの系では、 T_{c2}/T_{c3} は 0.4 前後の値をとる³⁾。理論値との差は、分子間相互作用の真の形と下地の影響に起因するなど。

物理吸着系で観察される現象の中では、以下のような研究課題に興味もたれている。

〔下地の影響〕 下地の上ののっているという点で、吸着分子系はそれ自身の固有の2次元系を形成しているわけではない。異なる吸着媒のうえでの吸着相の振舞いの違いなど。

〔下地と吸着層の結晶構造の周期性の相違〕 整合・不整合構造とその構造転移など。

〔濡れ (wetting)〕 吸着層による固体表面の「濡れ」現象の系による相違、wetting-nonwetting の転移など。

〔2次元/3次元転移〕 吸着層の2次元系的な性質から層が厚くなっていったときの3次元 (バルク) 的性質へ

の転移。

2次元分子系で起こるこれらの現象を観察する実験手法には以下のものがある。

〔吸着平衡測定〕 温度と吸着量と気相の平衡圧力の関係を調べる。ボルメトリ法で吸着量を決定する方法は、均一で大きな表面積をもつグラファイト (exfoliated graphite) を吸着媒として、この分野の研究で大きな役割を果たしてきた。単結晶表面を吸着媒とする研究では、各種の電子分光法が吸着量の測定手段に用いられる。ここで紹介する偏光解析法の応用もこの部類に属する。

〔熱量測定〕 吸着熱の測定、相転移にともなう比熱の変化を測定する。通常大表面積の吸着媒が必要である。

〔構造解析〕 電子線、分子線、X線、中性子線などの回折により結晶構造を決める。中性子線の回折では回折線のエネルギー幅の変化から吸着分子の移動度を知ることができる。

〔昇温脱離〕 脱離の活性化エネルギーと吸着量を知る手段としてつかわれる。相の共存がある系からは、特徴的なゼロ次の脱離⁴⁾が見られる。

3. 薄膜の測定への偏光解析法の応用

3.1 偏光解析法の特徴

偏光解析法が固体表面の表面膜や表面層の研究手段として有要であることは、20世紀初頭から示唆されている^{5,6)}。しかし、研究手段として積極的に用いられるようになってきたのは1970年代中ごろからであり、同じ頃から偏光解析装置が商品として開発されはじめた。偏光解析の測定方法は消光法と測光法の2種類に大きく分類できる。Aspnes⁷⁾ はそれぞれの方法の特徴を表2のようにまとめた。偏光解析法の基本的な原理と種々の測定装置については、文献8)、9)を参照されたい。商品化

表 2 各種の偏光解析法の特徴⁷⁾

	消 光 型		測 光 型	
	手 動	自動 (偏光面回転)	回転検光子	位相変調
測定する量	ρ	ρ	$ \rho , \text{Re } \rho$	$ \rho , \rho ^{-1}$ と $\arg \rho$
測定時間	>1 min	10 ms~10 s	5~25 ms	20~100 μs
精度を制限するもの	回転装置の機構	光強度の変動, 電気系	光強度の変動	電気系
確度を制限するもの	同上	同上	検出器の非直線性	検出器の非直線性
分光偏光解析の波長域	移相子で決まる	移相子で決まる	光源, 検出器で決まる	位相変調器で決まる
最適な試料	なんでも	なんでも	金属面	金属面
長 所	簡易さ, 確度	精度, 確度	精度, 波長依存がない	精度, スピード

されている自動偏光解析装置は、薄膜製造過程などにおいて、非接触、非破壊で膜厚測定を行えること、in situ な測定が可能であることなどを利点としている。また、これらの装置の測定対象である比較的厚い薄膜に対しては、測定値の解析理論が確立しているので、膜厚や屈折率を容易に算出できるようになっている。

単分子層から数分子層程度の物理吸着層に対して偏光解析法の応用を試みることを考えると、以下のような長所・短所が予測できる。

【長所】

- (1) 非接触、非破壊である。
- (2) 他の測定あるいは表面処理と併用できる。
- (3) 試料温度、試料雰囲気の状態を選ばない。超高真空から大気圧までの広い圧力範囲にわたって測定できる。
- (4) 100 分の 1 分子層程度の吸着量の変化を検出できる。
- (5) 測定にわずかな面積 (1 mm² 程度) しか必要としないので、下地となる単結晶物質の選択範囲が広い。また、グラファイトや層状ハロゲン化物を下地とした吸着の実験で問題となる、毛細管凝縮の影響を考えずにすむ。

【短所】

- (1) 操作手順が複雑で、若干の熟練を要する。
- (2) 測定された偏光解析パラメータから測定対象の物理量 (膜厚, 屈折率, 吸収率, 分極率, など) を一義的に導き出せる場合は少なく、系に対して何らかの仮定が必要になることが多い。
- (3) あらゆる情報 (表面形状, 不純物, 光学系の歪み, 汚れ, など) に敏感すぎる。それらの中から注目する情報だけを取り出す工夫が必要である。

3.2 偏光解析法の測定値の解釈

数分子層から単分子層以下の吸着層 (以下では超薄膜

と呼ぶことにする) に偏光解析法を用いた場合の測定値の解釈について述べる。偏光解析法では、試料表面の複素振幅反射率比,

$$\rho = \tan \Psi \exp i\Delta, \quad (1)$$

が直接測定されるパラメータである。この中で位相差 (Δ) は、下地表面上の異分子の存在にも敏感で、単分子層を形成していなくても、その吸着分子密度の変化を Δ の変化として検出できる。数十分子層以上、あるいはそれに匹敵する微粒子から形成されているような比較的厚い薄膜に対する偏光解析では、全体を平均膜厚 (d)、平均屈折率 (n) の平行膜として解析する方法がある¹⁰⁾。超薄膜に対してこの解析を適用し、 n の値に吸着分子のバルクでの値を用いると、得られる膜厚値が真の値の数倍から数十倍になってしまうなどの矛盾が生じる¹¹⁾。

Dignam と Fedyk¹²⁾ は微視的なモデルに基づいて吸着分子と偏光状態の変化の関係を導いた。清浄な下地面を測定したときの値を Δ_0 と Ψ_0 、分子が吸着したときの値を Δ と Ψ とすると、それらの差の絶対値 $\delta\Delta$ と $\delta\Psi$ は、吸着分子の分極率を α 、単位面積あたりの吸着密度を N とすると、

$$\begin{aligned} \delta\Delta &= |\Delta - \Delta_0| = CN\alpha \\ \delta\Psi &= |\Psi - \Psi_0| = C'N\alpha \end{aligned} \quad (2)$$

となる。比例定数 C, C' は入射光の波長, 入射角, 吸着下地となった表面の光学定数によって決まる。しかし、 C と C' の値を a priori に決めるのに成功している理論は現在のところない。また、 α の値も孤立分子の分極率とは異なるであろう。吸着分子密度 N のわかっている系の測定値と十分厚い系での測定値の外挿値とを比較すると、比例係数 $C\alpha(C'\alpha)$ にはファクターで 2 程度の差が現れる¹³⁾。ともかく、現状では偏光解析パラメータから直接に超薄膜の膜厚 (または分子密度) の絶対測定をすることはできない。測定値の中に絶対膜厚を示す参照

値が必要になる。均一表面上の物理吸着系では、1層ごとに現れる凝縮現象が最適の参照値になる。

4. 実験装置と方法

偏光解析による物理吸着系の研究装置は、真空排気系、試料の冷却系、気体導入系、偏光解析の光学系などで構成される。偏光解析系の構成には多くのバリエーションがあるが、ここでは著者らの開発した装置を例として示す。装置の詳細は文献 14) に報告されている。図 1 に光学系を中心とした装置の模式図を示す。

位相差 (Δ) と振幅比 ($\tan \Psi$) の微小な変化 (0.01° のオーダー) を測定するために、測光法より時間はかかるが精度の良い消光法を採用している。光学素子の配置は PSCA 系である。移相子 (C) の角度を固定して、試料表面 (S) の Ψ を偏光子 (P) で、 Δ を検光子 (A) で読み取る設定である。手動操作に伴う振動が測定精度を決定するので、検光子の最終的な消光角決定には、ファラデーセル (FC 1, FC 2) を使用した。ファラデーセルは磁場旋光性のあるファラデーガラスとソレノイドで構成されており、ソレノイド電流と偏光面の回転角の関係はあらかじめ校正してある。ファラデーセルを用いた位相変調偏光解析法は、文献 15) を参考にした。消光位置付近で偏光子の回転角を変化させると、検出される光の強度は図 2 の曲線 T のような変化を示す。通常、この上に雑音に乗っているので、FC 1 のコイルに交流を流して偏光面を $\pm 1^\circ$ 程度変調して出力の位相敏感検出を行いながら、FC 2 のコイルの直流電流を調整して消光位置を探す。消光角は、出力が極小値をとること、振動周波数が 2 倍になることから決定できる。あらかじめ真の消光角からのずれと出力の関係を校正しておく方法もある。この方法の測定精度は主に光源の強度のゆらぎで決まる。たとえば、光源の強度が一時的に増大して T' のような応答をするときには、検光子の回転角 3 の位置での透過光は

図 2 偏光角変調法の模式図。T, T' : 偏光面に位相変調をかけないときの透過光強度
(a) 偏光面変調の大きさ, (b) 変調をかけたときの透過光強度の振動

(3b') となり、真の消光位置からのずれが大きくなったように読みとれる。温度によるファラデーセルのヴェルデ定数 (磁場旋光能力) の変化は、光源強度の不安定性よりは制御しやすい。

金属表面に希ガスが吸着する場合、膜厚が $0 \sim 20$ nm の範囲では、膜厚に対する Δ の変化率は Ψ の変化率より 2 けた近く大きいので¹³⁾、 Δ の変化だけを精密に測定すればよい。この装置では、偏光子を固定しておいて、検光子の角度検出のみにファラデーセルを用いて Δ の変化を測定した。この方法による $\delta\Delta$ の測定精度は 0.01° である。

5. グラファイト単結晶表面上の物理吸着層

偏光解析法を用いた研究は、グラファイト単結晶表面上の種々の物理吸着系を対象に、Quentel, Hess, Knorr をそれぞれ中心とする三つのグループで行われてきた。ここでは、そのうちから偏光解析法の有効性と可能性を示す二つの例を紹介する。

図 1 偏光解析系装置図¹⁴⁾

偏光解析法で物理吸着層が測定できることを初めて示したのは、1970年代後半の Quentel ら^{16,17)}の実験であった。図3は、温度一定のもとで、Xeの吸着したグラファイト単結晶表面の偏光解析パラメータと気相のXe圧力との関係を示したものである¹⁶⁾。横軸はXeの相対圧力(飽和蒸気圧に対する吸着平衡圧力の比)で、縦軸は清浄表面からのパラメータの差 $\delta\Delta$ (図3(a))と $\delta\psi$ (図3(b))で表わしてある。ボルメトリー法で測定されている吸着等温線と同様な、層状成長を示すステップが現れている。単分子層以下の領域で、偏光解析で得られた $\delta\Delta$ - p 曲線とボルメトリー法で測定した吸着等温線(θ - p , θ は被覆率)とを比較すると、図4に示す

図3 偏光解析パラメータ $\delta\Delta$ と $\delta\psi$ で示されるグラファイト上のXeの吸着等温線¹⁶⁾。温度は97 K

図4 ボルメトリー法(●)と偏光解析法(□)で測定したXe/グラファイトの吸着等温線の比較¹⁶⁾。温度は112.8 K

ように測定誤差の範囲で両者はよく一致する¹⁶⁾。2次元の気相/液相($0.2 < \theta < 0.6$)、液相/固相($\theta \sim 0.85$)の共存による垂直の立上りも明瞭に現れている。Quentel らはこの実験で、偏光解析法では $\delta\Delta$ を吸着量の指標とすることによってボルメトリー法と同等の情報が得られることを示した。また、毛細管凝縮の影響がないので、偏光解析法は物理吸着層を測定する非常に有効な手段であると指摘した。

Drir と Hess¹⁸⁾ は、2次元-3次元転移に関する研究に偏光解析法の応用を発展させた。図5は、位相変調型の測光法で得られたグラファイト上の酸素の吸着等温線である。図では2層目以上の層成長の様子が示されている。温度が酸素の3重点温度より高いときの等温線(F~J)は、吸着層が層状成長の凝縮現象を繰返し飽和蒸気圧(この図では飽和蒸気圧よりやや低い圧力)に漸近することを示している。これに対し、温度が低いときの等温線(A~E)は、有限の層厚で信号強度が極端に低下し測定が中断する。この原因は、吸着層内にできる3次元の結晶粒が光を散乱するためで、ここで2次元-

図5 グラファイト上に吸着した酸素の吸着等温線¹⁸⁾。温度はA から Kへ=50.05, 51.10, 52.15, 53.24, 54.34, 54.39, 56.13, 57.17, 58.29, 60.17 Kの順。酸素の三重点温度は54.35 K

3次元転移が起きていることを示している。このような三重点温度前後での飽和蒸気圧に近い圧力領域での吸着実験では、系内の圧力が高いために吸着量の測定に電子線、粒子線回折を使用できない。単結晶表面上での厚い物理吸着層の観察は偏光解析法によって初めて可能になったといえる。

6. 金属単結晶表面上の物理吸着層

異種吸着媒上での吸着層の振舞いを比較することができれば、吸着層の作る2次元相やその相転移に下地が及ぼす影響を明らかにする方向へ研究を進展させることができる。金属上の物理吸着層に関する研究は、低速電子線回折やオージェ電子分光^{19,20)}、光電子分光²¹⁾、粒子線回折^{22,23)}などの手法で行われ、2次元の気相、液相、固相の存在、整合固相—不整合固相の間の転移などがすでに報告されている。しかし、それらの手法では対象は単分子層以下に限られている。ここに偏光解析法を応用すれば、広い温度・圧力範囲、厚い吸着層に研究を進展させることが可能である。

偏光解析法を金属上の物理吸着層の研究に応用する試みは、グラファイト上の研究に先だって、すでに1960年代に Somorjai ら²⁴⁾によって行われた。しかし、明瞭な2次元の相転移を示す結果は得られなかった。著者ら¹⁾は、Ag 単結晶(111) 表面に吸着した Xe の2次元凝縮を偏光解析法を用いて測定した。金属表面上の物理吸着系の2次元相転移が偏光解析法で観察されたのは、この研究が最初のものである。これまでに、Ag(111)、Pt(111) 上の Xe、Kr の吸着等温線を広い温度範囲(40 K から 90 K) と圧力範囲(10^{-7} Pa から 10^{-0} Pa) にわたって測定している^{2,14)}。

Xe/Ag(111) の吸着等温線を図6に示す²⁾。横軸は吸着相と平衡状態にある3次元の気相の圧力を対数で表わしたもの、縦軸は清浄表面の Δ_0 を基準にして、相対位相差 Δ の変化量 $\delta\Delta = |\Delta - \Delta_0|$ をとったものである。 $\delta\Delta$ の分解能は 0.01° 、圧力の相対精度は 0.01 程度である。それぞれの吸着等温線は層状成長を示す階段状の変化を示している。階段の垂直に近い部分は2次元の凝縮現象に対応し、水平部分では各単分子層が形成されている。温度 63.5 K の等温線に着目すると、Ag(111) 上の Xe 吸着層は少なくとも第三層まで層状成長し、 4×10^{-4} Pa では単分子層ごとの成長は区別できなくなっている。この圧力で急激に層が成長することから、ここで3次元凝縮が始まっていると考えられる。また、この付近では反射光強度が減少することから、吸着層表面が3次元凝縮によって平坦でなくなったため、あるいは吸着層内に結晶粒ができたために光が散乱されていることなども想像できる。さらに、Xe 圧力を低圧から高圧へ、高圧から低圧へ変化させて吸着、脱離の両方向で測定を行っても、吸着等温線に現れるステップの位置(圧力)と高さは、測定精度の範囲で一致し、ヒステリシスは見られない。これは、毛細管凝縮の影響を受けない吸着等温線が得られていることを示しているとともに、それ以外のヒステリシスの原因、たとえば3次元凝縮に伴う吸着層の再構成などがこの条件下では起きていないことを示している。

Pt(111) 上の Xe も同様の吸着等温線を示す。しかし、図7に比較して示したように、Xe/Ag(111) と Xe/Pt(111) ではステップの位置と高さに違いが現れる²⁾。この違いに対しては以下のような定性的な解釈が可能である。2次元の凝縮現象は、吸着分子間の van der

図6 Ag(111) 表面上に吸着した Xe の吸着等温線²⁾。温度はそれぞれ(■)50.5 K, (△)57.8 K, (●)63.5 K, (○)64.0 K, (▲)65.2 K

図7 60 K 付近での Xe/Ag(111) (○) と Xe/Pt(111) (●) の吸着等温線の比較²⁹⁾。どちらも飽和蒸気圧に対する相対圧で示してある

Waals 力によって引き起こされる。一方、金属表面に吸着した希ガス分子には、金属表面の電気二重層によって電気双極子が誘起される。吸着分子の双極子間の斥力相互作用は、2次元凝縮が起こり難くなる方向に働くので、誘起双極子モーメントが大きいほど、凝縮が起こるときの気相の平衡圧力は高压側に移動する²⁵⁾。凝縮現象を起こす圧力の定量的な解釈を行うためには、吸着分子間引力のほかに、下地—吸着分子間相互作用とその周期ポテンシャルの形状を考慮しなければならないが、Ag(111) 上の Xe のほうが Pt(111) 上の Xe より低圧力で凝縮現象を起こすという結果は、光電子分光を用いた実験などから推測される吸着 Xe 分子の双極子モーメントの大きさ^{25, 26)}と一致する傾向にある。

偏光解析パラメータの吸着量依存性に対する下地の影響は、Ag(111) と Pt(111) 上で Xe 単分子層あたりの $\delta\Delta$ のステップの高さを比較することから考察できる。下地に不整合な第一層が完成したとき、Xe の吸着量は近似的には下地の種類によらず、 $N=5.9 \times 10^{14}$ atom/cm² である。第一層目の形成においてステップの高さは、図7から Xe/Ag(111)、Xe/Pt(111) でそれぞれ、 $0.36 \pm 0.02^\circ$ 、 $0.27 \pm 0.02^\circ$ である。また、層が成長するにしたがって、1分子層に相当するステップの高さは小さくなっていく傾向がある。 $\delta\Delta$ を(2)式で解釈するとき、Quentel ら¹⁶⁾が行ったように、Xe の分極率 α が吸着によって変化しないと仮定するならば、違いは下地金属の光学定数のみに起因する。しかし下地の光学定数の $\delta\Delta$ に及ぼす影響の差は単分子層あたり 0.04° 程度¹³⁾で、実測された二つの系の差を説明するには足りない。Palmberg²⁷⁾は、さまざまな被覆率における仕事関数の測定を行い、Pd(100) 上の Xe の分極率は、孤立 Xe 分子の約2倍の 8.2×10^{-24} cm³ であると報告している。偏光解析の結果も吸着 Xe 分子の分極率の下地による違

いを反映しているものと考えられる。また、下地からの距離が大きくなるにつれて単分子層あたりのステップの高さが小さくなることも、分極率の違いで解釈することができる。グラファイト上の Kr の系でも単分子層あたりのステップは、層が厚くなるにしたがって小さくなっていく傾向があるが、その減少量はわずかに 2% 程度であり²⁸⁾、金属上のような大きな変化は見られない。これも金属表面では電気二重層による吸着分子の分極の効果が強く影響しているためと考えられる。

7. ま と め

物理吸着層に関する研究分野では、初めに述べたように種々の話題を挙げるができる。なかでも、グラファイト以外の吸着媒表面における2次元相と厚い吸着相の振舞いには、これまで適切な観察手段がなかったという点で、これからの発展に多くの興味が集まっている。本稿で述べたように、偏光解析法はこの二つの研究対象の観察手段としておおいに期待ができるものである。しかし物理吸着系などを対象としたとき、偏光解析で測定されるパラメータと測定対象の物理量の対応は、現状でははなはだ不確かといわざるをえない。この分野の解析理論の進展が望まれる。また、他の多くの表面解析法と同様、偏光解析だけで得られる情報の質と量には自ずと限界がある。複数の他の手法との併用が不可欠であろう。たとえば、低速電子線回折、光電子分光法、昇温脱離法などとの in situ な測定と結果の比較検討は非常に有効な方法と期待できる。

文 献

- 1) 板倉明子, 伊知地国夫, 荒川一郎: 真空 **32**, 180 (1989).
- 2) A. Itakura and I. Arakawa: J. Vac. Sci. Technol. **A 9**, 1779 (1991).

- 3) J. G. Dash : "Films on Solid Surfaces" (Academic Press, New York, 1975) pp. 122-126.
- 4) R. Opila and R. Gomer : Surf. Sci. **112**, 1 (1981).
- 5) L. Tronstad : Trans. Faraday Soc. **29**, 502 (1933).
- 6) A. B. Winterbottom : Trans. Faraday Soc. **42**, 487 (1946).
- 7) D. E. Aspnes : "Optical Properties of Solids" ed. by B. O. Seraphin (North-Holland, Amsterdam, 1976) p. 799.
- 8) 山本正樹 : "表面・微粒子", 木下是雄編 (共立出版, 1986) pp. 124-168.
- 9) N. M. Bashara and R. M. A. Azzam : "Ellipsometry and Polarized Light" (North-Holland, Amsterdam, 1977).
- 10) C. E. Leberknight and B. Lustman : J. Opt. Soc. Am. **29**, 59 (1939).
- 11) M. Yamuramoto and T. Namioka : Appl. Opt. **31**, 1612 (1992).
- 12) M. J. Dignam and J. Fedyk : J. Phys. **38**, C5-57 (1977).
- 13) 板倉明子 : 学位論文 (学習院大学, 1991).
- 14) A. Itakura, M. Emi and I. Arakawa : J. Vac. Soc. Jpn. **34**, 510 (1991).
- 15) H. J. Mathieu, D. E. McClure and R. H. Miller : Rev. Sci. Instrum. **45**, 798 (1974).
- 16) G. Quentel, J. M. Rickard and R. Kern : Surf. Sci. **50**, 343 (1975).
- 17) G. Quentel and R. Kern : Surf. Sci. **55**, 545 (1976).
- 18) M. Drir and G. B. Hess : Phys. Rev. B **33**, 4785 (1986).
- 19) P. I. Cohen, J. Unguris and M. B. Webb : Surf. Sci. **58**, 429 (1976).
- 20) J. P. Coulomb, M. Bienfait and P. Thorel : Phys. Rev. Lett. **42**, 733 (1979).
- 21) J. Suzanne, J. P. Coulomb, M. Bienfait, M. Matechi, A. Thomy, B. Croset and C. Marti : Phys. Rev. Lett. **41**, 760 (1978).
- 22) B. Poelsema, L. K. Verheji and G. Comsa : Phys. Rev. Lett. **51**, 2410 (1983).
- 23) K. Kern, R. David, P. Zeppenfeld and G. Comsa : Surf. Sci. **159**, 353 (1988).
- 24) R. F. Steiger, J. M. Morabito, Jr., G. A. Somorjai and R. H. Muller : Surf. Sci. **14**, 279 (1969).
- 25) A. Jablonski, S. Eder, K. Markert and K. Wandelt : J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 1510 (1986).
- 26) K. Kern, R. David, P. Zeppenfeld and G. Comsa : Surf. Sci. **195**, 353 (1988).
- 27) P. W. Palmberg : Surf. Sci. **25**, 598 (1971).
- 28) U. G. Volkmann and K. Knorr : Surf. Sci. **221**, 379 (1989).