レーザー分光の基礎III：吸収・反射分光

中島 信一, 伊藤 正*

宮崎大学 工学部電気電子工学科 (〒889-2192 宮崎市学園木花台西1-1)

*大阪大学大学院 基礎工学研究科物理系専攻 (〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3)

Fundamentals of Laser Spectroscopy III: Absorption and Reflection Spectroscopy

Shinichi NAKASHIMA and Tadashi ITOH*

Department of Electrical and Electronics Engineering, Miyazaki University, 1-1 Gakuen Kibanadai-nishi, Miyazaki 889-2192

*Department of Physical Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University

1-3 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-8531

(Received December 24, 1999)

1. はじめに

太陽光をプリズムを使って種々の色の光に分けることから始まった分光という言葉は、現在では非常に広い意味に使われていて、分光学は波(radiation)と物質の相互作用を調べる分野であると考えられるようになってきた。光と物質の相互作用によって起こる吸収(反射)は、物質に入射した光が透過或いは反射する際に起きる強度の減少や位相の変化を測定することによって調べられる。この測定の原理は非常に単純であるが、この吸収、反射率の測定結果から物性を調べるために様々な手法が考えられている。光の強度が十分弱い線形分光の領域でも、スペクトルの微弱な変化を高い感度で計測できる変調分光法、薄膜、表面を計測する全反射減衰法(ATR: attenuated total reflection)、微粒子や粉体を測定するための拡散反射法、RAS(反射-吸収)分光、差分光や二光子吸収などの分光手法が考えられている。また環境(温度、磁場、電界、圧力など)を変えて吸収・反射分光スペクトル測定することによって多彩な物性情報が得られている。

紫外、可視域のスペクトルからは結晶の電子帯のバンド構造(例えば直接遷移型か間接遷移型か)やバンドギャップの値が精密に求まる。固有吸収端の低エネルギー側に存在する励起子スペクトルは、 Cu_2O や GaAs-AlAs 超格子に対して非常にきれいな水素様のシリーズ吸収線を示す。励起子は伝導帯の電子と価電子帯の正孔がクーロン引力で束縛された中性粒子として振るまい、また光と結合して励起子ポラリトンを形成する。励起子に対してはこれまでに固体における新しい素励起として非常に多くの研究がなされてきている。

可視域から赤外線領域にかけては自由キャリアのバンド内遷移に加えて、フォノンの励起、不純物原子による局在振動モード等が吸収スペクトルで観測されていて、例え

ばシリコン中の酸素やカーボンの量が局在モードの吸収強度から評価されている。

さて、結晶表面に吸収波長領域のレーザー光(ポンプ光)を照射すると、レーザー照射面積とレーザー波長における吸収係数の逆数程度の積で決まる体積内に励起子や電子・正孔が多数励起され、様々な光学応答の変化が生じる。この変化を別の弱い光(プローブ光)を用いて観測するのがレーザーポンプ・プローブ分光法である。比較的弱いポンプ光励起によって表面付近の内部電場を変調して反射スペクトルの変化を捉えるフォトリフレクタンスもその一例であるが、もっと強いパルスのポンプ光励起によって屈折率や吸収係数を変調し回折、反射、吸収スペクトルの変化を捉えるのが非線形過渡分光法である。後者の場合、励起された電子や励起子は有限の寿命を持つので、これらの変化を時間経過とともに観測する時間分解過渡分光法を用いると、励起後に生成された励起電子状態がどのような時間経過を経て励起前の状態に戻るかを知ることができるなど、多彩なレーザー分光が可能である。

ところで、光は波の性質を持つため光学顕微鏡では回折限界(光波長程度)を越えて細かい構造を見ることができない。最近、この回折限界を越えて物質の形状と光学的性質を同時に観察することができるレーザー近接場顕微分光技術が実用化された。これを用いると透過や反射配置でナノメートルスケールの構造を持つ膜中の光伝播の様子や、微小領域の屈折率変化を捉えることなども可能である。

以下、固体の光吸収、反射について述べた後、線形分光法、ポンプ・プローブ分光法(非線形分光法)、近接場顕微分光法の順に例を挙げながら、その特徴を紹介する。

2. 固体の光吸収・反射

吸収・反射率は透過光(反射光)と入射光強度の比とし

て与えられる。

通常そのスペクトルはFig.1 (a)に示すように物質によって吸収(反射)された白色光を分散型分光器で分光して求められる。また赤外域ではスペクトル測定にフーリエ変換型分光器が広く用いられている。波長可変レーザーを光源として用いた場合にはスペクトルを得るのに分散系を必要とせず(Fig.1 (b)), またレーザーの輝度が高いので精度の高い測定が可能である。

近年の単色性の良い波長可変レーザーの出現は吸収スペクトルの高分解能測定を可能にした。このレーザーを用いて、原子スペクトル、同位体の精密測定が行われている。

2.1 光吸収に伴う種々の遷移過程

物質内で光の吸収が起こるのは、電子、原子や分子が光のエネルギーを受け取って、他のエネルギー状態に遷移するからである。この遷移は非常に多くの過程があって、代表的なものを遷移エネルギーの大きいものから並べると、

- 1) 内殻電子の遷移
- 2) バンド間遷移(interband transition)
- 3) 不純物、格子欠陥による局在準位とバンドとの間の遷移
- 4) 局在準位間遷移
- 5) 電子、正孔の同一バンド内の遷移(intraband transition)
- 6) 自由キャリアのプラズマ振動
- 7) 格子振動(フォノン)の励起
- 8) 分子の振動および回転準位間の遷移

がある。これらの遷移エネルギーに等しいエネルギーの光に共鳴して種々の電気極性が誘起される。物質内の誘電率、言い替えると屈折率 n 、消衰係数 k などの光学定数はエネルギー(或いは波長)に依存して変化する。これを分散と呼ぶ。

吸収係数 α と消衰係数 k とは $\alpha = 2\omega k/c$ の関係にある。広い波長範囲に渡って反射率スペクトルを測定するとこのスペクトルから光学定数 n, k が求まる¹⁾。

垂直入射の配置での反射率 R は n, k を用いて次のように表される。

Fig.1 Measurement of absorption and reflection: (a) using white light and (b) tunable monochromatic light.

$$R = r r^* = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (1)$$

また振幅反射率 r は

$$r = \sqrt{R}(\cos\theta + i\sin\theta) \quad (2)$$

と表され、この θ と R を用いると、 n と k は次のような形になる。

$$n = \frac{1-R}{1+R-2\sqrt{R}\cos\theta} \quad (3)$$

$$k = \frac{2\sqrt{R}\sin\theta}{1+R-2\sqrt{R}\cos\theta} \quad (4)$$

θ に対してクラマース・クロニツヒの関係式から次式が得られる

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln \left[\frac{R(\omega')}{R(\omega)} \right]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (5)$$

測定した反射スペクトルから式(5)を用いて $\theta(\omega)$ を計算で求め、式(3)と(4)を用いると、 n, k や吸収係数 α を求めることが出来る。この方法はクラマース・クロニツヒ解析と呼ばれている。

2.2 固有吸収端とエネルギーバンドの構造

絶縁体や半導体で価電子帯から伝導帯への遷移によって生じる吸収は固有吸収と呼ばれ、この吸収バンドの低エネルギーの裾は固有吸収端と呼ばれている。固有吸収端のエネルギー依存性や温度依存性から電子帯の構造が調べられる。半導体はそのバンド構造から、伝導帯の底と価電子帯の頂上とが同一の波数ベクトル k の位置にない間接遷移型と、これらが同一の k 点にある直接遷移型に分けられる。間接遷移型の物質では、固有吸収端で電子が異なる k ベクトルの伝導帯に励起される際に、運動量の保存則が成り立たなければならないので、フォノンの吸収或いは放出を伴った遷移が起こる。低温になれば、フォノンの数は減少するので、フォノンの吸収を伴う遷移は減少し、フォノン放出の過程が支配的になる。Si²⁾, Ge²⁾, GaP³⁾などの間接遷移型半導体で固有吸収端の詳細な測定が行われ、伝導帯の底の k におけるフォノンのエネルギーが求められている。Fig.2に77および296KでのGaPの吸収係数のエネルギー依存性³⁾を示す。遷移に関与するフォノンの放出、吸収が記号で示してある。

これに対して、直接遷移型結晶では固有吸収端でフォノンが関与せず、吸収係数は

$$\alpha \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

で表されるエネルギー依存性を示す。

2.3 自由キャリアによる吸収

半導体や金属に存在する自由キャリアは光の吸収、反射に関与する。

Fig.2 $(\alpha)^{1/2}$ against phonon energy at 77 and 296 K at the absorption edge of GaP. The subscripts E and A represent emission and absorption, respectively.

自由キャリアによる誘電率への寄与は

$$\epsilon_p(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\gamma)} \right] \quad (7)$$

と表される。ここで ω_p はプラズマ振動数 $[\omega_p = (4\pi e^2/m^* \epsilon)^{1/2}]$ で、 γ は減衰定数である。

また格子振動も誘電率に寄与する。一組のTO(横波光学)とLO(縦波光学)フォノンしか存在しないような立方対称の極性物質であれば、その寄与は

$$\epsilon_L(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2 - \omega^2 - i\Gamma} \quad (8)$$

で与えられる。 ω_{TO} , ω_{LO} はそれぞれTO, LOフォノンの振動数, Γ は減衰定数である。 $\omega = \omega_p$ で $\epsilon_p(\omega) = 0$ となり, ω_p が ω_{TO} より十分に大きいとき, ω_p の近傍で反射率が最大値から最小値に急激に変化する。この場所はプラズマエッジと呼ばれる, このプラズマエッジから ω_p 言い替えるとキャリア濃度が推定される⁴⁾。

3. 線形分光手法の例

吸収・反射スペクトルを高い精度で測定するため, 或いは対象としている物質の形状に応じて, 種々の測定手法が取られている。ここでは幾つかの例を紹介する。

3.1 変調分光法

変調分光法⁵⁾は電界, 圧力などの外力を加えたときの吸収反射率の変化を検知する手法で, 実際には外力を周期的に加え, 信号をこの周期に同期してロックイン検出器増幅し, スペクトルの変化を求める。これまで種々の変調の手法が考えられていて電界を変調させた場合は(1)electroreflectance, 圧力変調の場合は(2)piezoreflectanceと呼ばれている。光照射による変調“photoreflectance”は非接触で簡単に測定できるので広く用いられていて, バンド間遷

移エネルギー, 超格子のミニギャップ, 準位励起子, バンドギャップが高い精度で求められている。

3.2 全反射減衰法(ATR)^{6,7)}

屈折率 n_1 のプリズムと屈折率 n_2 の媒質が接していて, $n_1 > n_2$ であるとき媒質に吸収がなければ, プリズムに入射した光が界面となす角が臨界角 $\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$ より大きければ, 光は界面で全反射する。媒質に吸収があって $n_2 = n_2 + ik_2$ で表されるとき, 入射光のエネルギーは一部吸収されて反射光は減少する。 k_2 が大きくなれば反射率は低くなり, k_2 が大きいほどその変化率も大きい。従って, かなり弱い吸収で, 通常の反射測定では明確なピークとして観測されない場合でもATR法では高い感度で観測される。

またFig.3 (a)に示すようにプリズムと媒質の間にエバネッセント波を設け, 媒質とプリズムの間を減衰波(エバネッセント波)が伝搬するようにしてやると, ギャップが十分に狭ければ, エバネッセント波は媒質の表面励起子-ポラリトンと結合する。ポラリトンとの結合は全反射波の強度を減少させる。Fig.3 (b)にZnOのATRスペクトルにおける励起子共鳴⁸⁾を示す。

ATR法を用いてAgやAuの上に表面プラズモン・ポラリトンを励起すると, 振動電場が誘起される。このことによって吸着分子の振動の表面増強スペクトルを測定することが行われている。このATR測定法は表面フォノン-ポラリトン, 表面励起子-ポラリトンの研究に用いられていて, 赤外領域でのATR測定から固体表面や表面吸着分子, 溶液, さらに超薄膜などの研究に応用されている。

3.3 分光エリプソメトリー(楕円偏光解析法)

物質からの反射光の強度と位相を同時に計測するエリプソメトリー⁹⁾は反射測定法の範疇に入れてよいだろう。45度方位の直線偏光を試料に入射したとき反射光は一般に楕円偏光になり, p偏光とs偏光成分の振幅反射率の比は

$$r_p/r_s = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (9)$$

と表される。エリプソメトリーではこの Ψ と Δ を測って, n , k を求める。

最近では光源として固定波長のレーザー以外に光源の

Fig.3 (a) Optical geometry of the ATR measurement and (b) experimental and theoretical ATR spectra of CT_1 exciton in ZnO.

Fig.4 $d(\cos\Delta)/d(\hbar\omega)$ as a function of photon energy for B^+ ion-implanted and subsequently annealed GaAs.

波長を変えて計測する分光エリプソメトリーも広く使われるようになってきた。Fig.4にイオン注入後500°Cで熱処理し結晶性を回復させたGaAsと無注入試料のエリプソメトリーのデータ¹⁰⁾を示す。この分光法では強度、位相の測定から、高い精度で光学定数 n, k が求められる。この手法は特に物質の表面の欠陥、薄膜、吸着物などの解析に多く使われている。

4. 非線形分光法(ポンプ・プローブ分光)

4.1 トランジエントグレーティング法(過渡回折格子)

過渡回折格子法の実験配置図をFig.5に示す¹¹⁾。ポンプ用レーザー光を50%ミラーで2つに分けて左右から同じ入射角 θ で試料表面を照射すると、干渉効果によって試料内に電場の強弱の縞模様が生じる。縞模様のピッチ Λ は入射角 θ と波長 λ を用いて $\Lambda = \lambda / (2\sin(\theta/2))$ と与えられる。ポンプ光が試料の吸収領域にあれば、周期 Λ を持った電子励起状態の密度変化が試料内に生じる。密度変化は屈折率と吸収の変化を引き起こすので、試料内にこれらの濃淡縞模様の回折格子が形成される。ポンプ光が超短パルスであれば、照射直後にできた密度格子は電子励起状態密度が試料内で拡散することを反映して徐々にその濃淡模様が薄まると共に、励起状態寿命が尽きると消滅する。このような過渡回折格子(トランジエントグレーティング)の時間変化

Fig.5 Schematic diagram for transient grating method. Two excitation light beams impinge on the sample from both sides of the normal with the same incident angle θ .

の様子は、時間遅延させて試料に入射したプローブ光の回折光強度の遅延時間依存性から知ることができる。その例として、イオン性半導体CuCl結晶に対して励起子分子を2光子吸収で生成する波長389.1nmを持った強度1MW、パルス幅30psのポンプ光で過渡格子を作ると、390nm付近に励起子分子の存在による屈折率の変化が生じ、プローブ光が回折される。その回折光強度の遅延時間変化を異なる2つの格子ピッチに対してプロットしたものをFig.6に示す¹¹⁾。ピッチの小さなものは拡散によって信号が速く消滅する。実線は励起子分子の拡散係数と寿命をパラメータとした計算曲線であり、これより寿命280psが求まる。蛍光分光の項で述べた励起子分子寿命より長いのは、励起子による分子の再生産の寄与が大きいことを反映している。

なお、プローブ光を用いなくとも入射角 θ が小さければポンプ光が作る回折格子によってポンプ光自身が回折される信号が観測できる。さらに、フェムト秒パルスのような超短パルス光をポンプ光として用いると、2つのポンプ光に時間差を付けて入射させても、ある時間差の間は回折信号が生き残る現象が捉えられる。これは一方のポンプ光によって作られた電子励起状態がポンプ光のコヒーレンスを記憶している効果であり、信号の生き残り遅延時間は励起状態の位相緩和時間(横緩和時間)を表している。このようなコヒーレント分光には4光波混合、フォトンエコー、フェーズロックパルス等があるが、これらの詳細については他の記事に譲る。

4.2 光誘起円二色性

円偏光のポンプ光を試料に照射すると、直線偏光のプローブ光に対して偏光回転(ファラデー回転)や楕円偏光化が起こる。これはポンプ光によって左右両円偏光に対す

Fig.6 Delay time dependence of probe beam intensity diffracted from the transient grating of the periodic density modulation of biexcitons generated in a CuCl thin crystal for two different grating pitches Λ at 1.8 K. Solid lines are theoretical fits with the same diffusion constant and lifetime of biexciton. From Ref. 11).

Fig.7 Angle of rotation of the linear polarization axis of a probe beam after transmission through a CuCl thin crystal of 32 μm thickness under the excitation of circularly polarized pump beam with different intensities at 2 K. Change of refractive index proportional to the rotation angle is also indicated on the left ordinate. From Ref. 12).

る屈折率や吸収係数のバランスが崩れる円2色性が生じるためである。Fig.7にCuClの励起子分子を生成する2光子吸収帯付近に生じる過渡円2色性スペクトルのポンプ光強度依存性を示す¹²⁾。ポンプ光はパルス色素レーザー光(最大強度1MW/cm², パルス幅2ns)を $\lambda/4$ 板を通して右回り円偏光にして32 μm の試料に垂直に照射している。プローブ光はポンプ光の一部(約1/100)を分けて直線偏光にしてポンプ光と小さな角度を付けて試料のポンプ光照射領域を透過させる。励起子分子の2光子吸収では偏光選択則によって左右円偏光の組み合わせでのみ遷移が許容であるため、円偏光のポンプ光は試料で吸収を受けない。一方、直線偏光のプローブ光はその左回り円偏光成分のみが屈折率変化と吸収を受け、透過光は軸が回転した楕円偏光になる。矢印位置より左右のエネルギーで屈折率は各々増大、減少を示す。ファラデー回転角 θ より求まる屈折率変化 Δn は 10^{-3} 程度である。また、ポンプ光強度とともに2光子吸収帯幅が広がることも分かる。

なお、光誘起円2色性は円偏光のポンプ光を照射した試料表面で直線偏光プローブ光が反射する際にも偏光回転を引き起こす(カー回転)。ポンプ光が試料に強く吸収される励起子帯領域やバンドギャップ以上の光子エネルギー領域では反射配置での測定が有効である。

4.3 時間分解過渡吸収分光

ピコ秒またはフェムト秒の超短パルスレーザーをポンプ・プローブ光に用いると、励起直後の電子励起状態の超高速経時変化を捉えることができる。Fig.8に示すように、平均半径4nmのCuCl超微粒子における励起子吸収(実線)は、強励起によって励起直後に破線の様に変化する¹³⁾。ここでは、波長608nmのサブピコ秒色素レーザーパルス光をアンプしたものの2倍波をポンプ光(波長304nm, パルス幅500fs, 励起強度1mJ/cm²)とし、基本波を使って水の自己位相変調で発生した白色光をプローブ光に用いている。励起直後に2つの励起子吸収帯(Z_3 , Z_{12})はともに吸収面積の減少(吸収飽和)、吸収ピークの高エネルギーシフト、幅

Fig.8 Exciton absorption (solid and dashed curves) and luminescence (dotted curve) spectra of CuCl nanocrystals of 4 nm radius. The solid and dashed curves represent the absorption spectra without and with pumping at the probe delay time of 10 ps, respectively. From Ref. 13).

の広がりを起こす。同時に点線で示す励起子分子発光Mの領域に負の吸収、つまり利得(誘導放出)が生じる。通常の吸収との差スペクトルの時間依存性をFig.9に示す。スペクトルのモーメント解析¹³⁾によって、吸収飽和は励起直後の数ピコ秒で消滅し、その後、利得が約100psまで、シフトと幅の広がりが数100ps残ることが分かる。初期の変化はホットキャリアーによる励起子散乱やクーロン遮蔽効果によって引き起こされており、その後の変化は励起子・励起子間相互作用が主要な役割を果たしている。

5. 近接場顕微分光法

光学顕微鏡で回折限界を超えた空間分解能を実現するには、波長より小さな微小開口を観測対象の直近に近づけ、微小開口から発生する波数の大きなエバネッセント波(表面減衰波で、見かけの横方向波長が短い)を利用すれば良い。装置の模式図をFig.10に示すが、光ファイバの一端を細く絞って微小開口プローブとし、レーザー光はファイバを通して微小開口へ送り込まれる。プローブ先端は原子間力顕微鏡の原理で試料表面から10nm程度の直近で一定

Fig.9 Difference spectra of the exciton absorption of CuCl nanocrystals at 77 K for different delay times measured from the pump pulse arrival time. The reference of the linear absorption is taken at the delay time of - 20 ps. From Ref. 13).

Fig.10 Schematic diagram of a scanning near-field optical microscope (SNOM) for illumination mode. Near-field light coming out from a fiber probe illuminates a sample. Transmitted light is collected by an objective lens and fed to a photomultiplier.

の距離に保たれている。測定法としては、開口からの光を試料に照射し、試料からの透過光を観察する照射モードや、反射した光を再びプローブで拾い励起光と分離して後に観測する反射モードなどがある。プローブは試料上をXY平面走査できるので、応答光強度の2次元像をAFM像(凸凹像)と対比させて記録することができる。信号強度との兼ね合いで通常のファイバプローブを用いる方法での空間分解能の実用的下限は数10nmと思われる。

直径1 μm のポリスチレン微小球(屈折率1.6)をガラス基板上に細密充填させた2層膜を観測した例¹⁴⁾をFig.11に示す。図(a)は表面のAFM像であり、膜の表面で微小球が六方対称に配列していることが分かる。図(b)はアルゴンレーザーの514.5nmを用いて観測した近接場透過像であるが、白丸で囲った一つの微小球の中に明るいスポットが特異なパターンを持って七個現れている。各スポット間隔は入射波長に依存して変化しており、2層膜を貫いて裏面に伝わる電磁波モードが特異な分布をしていることを示唆している。スポットの大きさは150nm程度であるが、これは微小開口の大きさによって制限されている。

反射モードを用いて半導体量子構造ZnS/CdS/ZnSを観察した例をFig.12に示す¹⁵⁾。プローブ先端の近接場光は観測

Fig.11 4.5 μm $\times$ 4.5 μm images of a double monolayer film of self-organized 1.0 μm polystyrene spherical particles on a glass substrate: (a) AFM topographic image and (b) SNOM optical transmission image. Ref. 14).

Fig.12 Topography (solid curve) and SNOM (open squares) line scan at the wavelength of 458 nm on a topographically flat region of CdS/ZnS single quantum well with a 5 nm cap layer of ZnS at room temperature. From Ref. 15).

対象の屈折率変化があると反射の際に偏光解消を起こすので、反射モードでは入射光と直交した偏光成分を検知すると試料の屈折率変化による反射成分のみを捉えることができる。量子構造は平均2.5モノレーヤーのCdSを含み、その厚さは揺らいでいる。表面のZnS層がフラットであるため、太い実線で示す凸凹像にはノイズ以外ほとんど厚さの揺らぎの影響は現れない。しかし、458nmのアルゴンレーザー光を用いると、波長がCdS薄膜のバンドギャップに近いために膜厚の揺らぎによって量子サイズ効果を通じて屈折率が比較的大きく変化する。屈折率が異なる領域の境界部分で強く偏光解消が起こるので、図の四角点で示す様に信号強度が変化する様子を100nm程度の空間分解能で捉えることができる。

以上のように、近接場顕微分光はナノスケール構造物質の光物性を知る上で形状と対比させて議論できることや、表面の凸凹像には現れない表面直下の光学的性質の変化を非破壊で捉えることに威力を発揮するものと期待される。

参考文献

- 1) 例えばF. Wooten: *Optical Properties of Solids* (Academic Press, New York, 1972).
- 2) G. G. Macfarlane et al.: J. Phys. Chem. Solids **8** (1959) 388; Phys. Rev. **108** (1957) 1377; G. G. Macfarlane et al.: Phys. Rev. **111** (1958) 1245.
- 3) P. J. Dean and D. G. Thomas: Phys. Rev. **150** (1966) 690.
- 4) Klingshirm: *Semiconductor Optics* (Springer-Verlag, Berlin 1995) p.188.
- 5) M. Cardona: *Modulation Spectroscopy* (Academic, New York, 1969).
- 6) A. Otto: in *Optical Properties of Solids, New Developments*, ed. B. O. Seraphin (North Holland, Amsterdam, 1976) p.677.
- 7) D. E. Aspnes: J. Phys. **44** (1983) C 3.
- 8) J. Lagois and B. Fischer: Festkörperprobleme **18** (1978) 197.
- 9) R. M. A. Azzam and N. M. Bashara: *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland, 1977).
- 10) M. Erman and J. B. Theeten: Surf. Sci. **135** (1983) 353.
- 11) Y. Aoyagi, Y. Segawa, and S. Namba: Phys. Rev. **B25** (1982) 1453.
- 12) T. Itoh and T. Katohno: J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 707.
- 13) K. Edamatsu, S. Iwai, T. Itoh, S. Yano, and T. Goto: Phys. Rev. **B51** (1995) 11205.
- 14) T. Fujimura, K. Edamatsu, T. Itoh, R. Shimada, A. Imada, T. Koda, N. Chiba, H. Muramatsu, and T. Ataka: Opt. Lett. **22** (1997) 489.
- 15) W. Langbein, J. M. Hvan, S. Madsen, M. Hetterich, and C. Klingshirm: phys. stat. sol. (a) **164** (1997) 541.