

光音響分光法 (PAS) における光熱偏向分光法 (PDS) の検討
Investigation of Photothermal Deflection Spectroscopy in PAS

竹中 進*、栗田満史*、中川紀美雄**、赤尾文雄**
(Susumu Takenaka*, Mitufumi Kurita*, Kimio Nakagawa**,
Fumio Akao **)

* 岡山理科大学 理学研究科、**岡山理科大学 工学部
(*Graduate School of Science, **Faculty of Engineering,
Okayama University of Science, Okayama-shi.)

SYNOPSIS: Photothermal deflection spectroscopy (PDS) is very effective for measuring the small absorption coefficients of thin films. Liquid CCl_4 is used to the fluid layer adjacent to the sample surface in PDS. Several problems arise along with it; the sample can not be recovered easily from liquid CCl_4 and the sample must have shape such as the block. Then we proposed the prism type of the new sample cell and we made numerical calculation of photothermal deflection signal in the gas (air, Ar, etc.).

(1) まえがき

光熱偏向分光法 (Photothermal Deflection Spectroscopy : PDS) は、光音響分光法 (PAS) と同様に、物質の光吸収による励起状態からの非発光遷移に基づく評価法である。我々は、PAS を用いて、 a-C:H 膜、及び超イオン導電体 Ag_3SI の光吸収スペクトルの測定を行い、サンプルの禁制帯のエネルギー幅、含まれる不純物の種類と量などを明らかにしてきた。PDS は従来の分光透過法では測定出来なかった、微弱な光吸収を測定できるため、特に薄膜半導体において、サブギャップ吸収スペクトルを測定し、バンド端付近のギャップ内準位を評価する場合に威力を発揮する。一般に、PDS で使用される試料表面に接する媒体には、液体：四塩化炭素が使われてきたが、これでは、粉体や液体をサンプルとして測定しにくく、そのうえ、試料回収に問題がある。そこで、今回、媒体に気体（空気、アルゴンガス等）を採用し（図1(a)を参照）、PD信号の数値計算を行なった。また、図1の(b)に示すような新しいサンプルセルを提案し、このモデルを用いた場合のPD信号の数値計算を行ったので、その結果を報告する。以下、PDSの原理と数値計算に用いたPDSの理論について述べる。

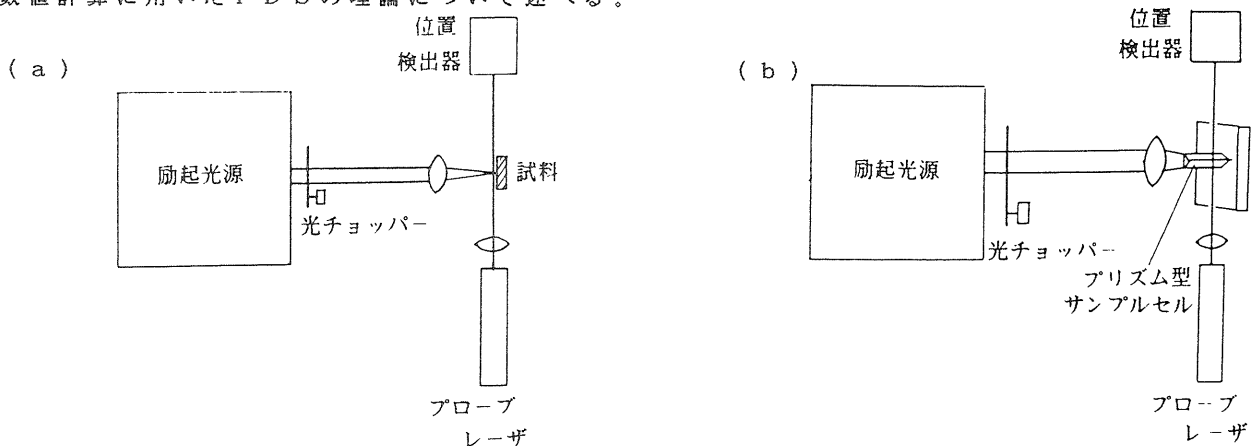


図1. PDSの測定系 (a) 横方向型PDS (b) プリズム型PDS.

(2) PDSの測定原理

図2にPDSの原理を示す。まず試料面に垂直な方向から単色光を照射し、試料を光励起する。すると非発光遷移による緩和により試料は発熱し、これに接する媒体中には、試料面から遠ざかる

につれて減衰する温度勾配が生ずるが、この減衰する温度勾配は、媒体の熱拡散長に大きく依存している。媒体の屈折率は温度の関数であるから、媒体中には屈折率分布が生じ、この近傍を通過するプローブ光を偏向させる。この蜜気楼効果を利用し、この偏向の大きさから、非発光遷移の大きさがわかる。このPD信号の解析は1次元モデルを用い、Mandelisら¹⁾によって行われており、光音響信号でのRG理論²⁾と同様PD信号においても試料の厚み l_1 、吸光長 β^{-1} および試料と媒体の熱拡散長 μ の3つの物理量が重要となる。以下に熱的に厚い極限での試料の場合の時間に依存するPD信号のac成分の偏向角と時間に依存しないdc成分の偏向角の式を示す。

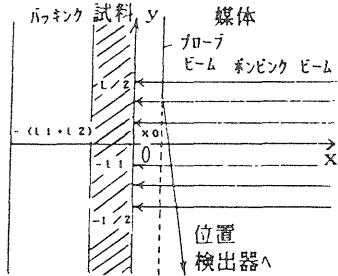


図2. PDSセルの1次元モデル

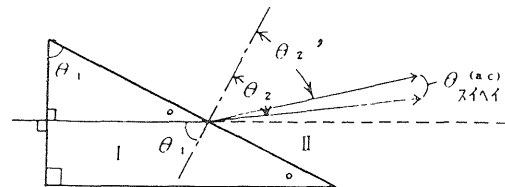
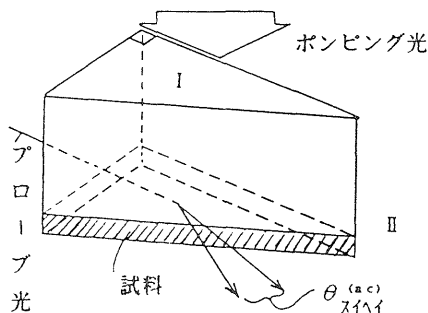
$$\theta_{\text{スライク}}^{(ac)}(x_0) = \left(\frac{L G I_0}{2 T_0 k_s \beta} \right) \left\{ \frac{\beta l_1 \cdot (1 - e^{-\beta l_1}) (1 - F_{s0} \beta l_2)}{1 + F_{rs} G l_1 + F_{rs} G l_2} \right\} \times \exp(-G x_0) \quad (1)$$

$$\left| \theta_{\text{スライク}}^{(ac)}(x_0; \beta \mu_s > 1) \right| \approx \frac{L I_0}{T_0 k_s} \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_r} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\beta \mu_s} \right)^{1/2} \times \exp(-a_r x_0) \quad (2)$$

L はプローブ光が偏向を受ける実効長、 x_0 はプローブ光の試料表面からの距離、 I_0 は光励起強度、 ω は光断続周波数、 β は試料の光吸収係数、 κ_i は熱伝導率、 ρ_i は密度、 C_i は比熱、 $\alpha_i = \kappa_i / \rho_i C_i$ は熱拡散率、 $a_i = (\omega / 2 \alpha_i)^{1/2}$ は熱拡散係数、 $\mu_i = 1 / a_i$ は熱拡散長、

$F_{i,j} = \kappa_j / \kappa_i$ 、 $G = 1/2 \pi \mu_r$ 、 l_1 は試料の厚み、 l_2 はバッキングの厚み、 $i = f, s, b$ はそれぞれ媒体、試料、バッキングを表す。また、 n は屈折率、 n_0 は励起光を照射していないときの媒体の屈折率、 $1/T_0 = n_0^{-1} (\partial n / \partial T_A)$ は試料周辺の雰囲気温度 T_A 近傍での試料に接している媒体の屈折率の温度変化を表す材料パラメータである。

今回、我々は式(1)、(2)に適当な数値を代入することにより、試料表面に垂直方向の実際の偏向角を種々の媒体に対して、計算を行った。また、図3に示すようなプリズム型のサンプルセルを考案し、試料表面と平行な方向に偏向する角度を、PASの理論²⁾を用い試料表面から $2\pi \mu_r / 10$ における温度変化を求め、その温度での媒体の屈折率変化を算出し、スネルの法則を用い計算した。ここで、セル内外の媒体をそれぞれ変えたり、一方、セル内外の媒体を同一のものにしたりして試料表面と平行な方向に偏向する角度を計算したが、その結果、臨界角が生じないようにするように媒体を選択することが、大きなPD信号を得る上で有利であることが判った。また、垂直方向の偏向角は、試料近傍の媒体の屈折率勾配に寄与するのに対し、水平方向の偏向角は、プリズム型セル内外の屈折率の変化に寄与し、陽に媒体の熱拡散長に効かないことを、具体的な数値計算結果を報告する。



スネルの法則： $n_1(T) \sin \theta_1 = n_2(T) \sin \theta_2$
 $\theta_2 = \sin^{-1}(n_1(T) \sin \theta_1 / n_2(T))$

図3. プリズム型PDSのモデル

(参考文献) 1) A. Mandelis, J. Appl. Phys. 54(1983)3404. 2) A. Rosencwaig and A. Gersho, J. Appl. Phys. 47(1976)64.