

# プリズム型光熱偏向分光法の検討

竹中 進・栗田 満史・中川紀美雄\*・赤尾 文雄\*

岡山理科大学大学院理学研究科

\*岡山理科大学工学部電子工学科

(昭和63年9月30日 受理)

## 1. まえがき

光熱偏向分光法 (Photothermal Deflection Spectroscopy : PDS) は光音響分光法 (Photoacoustic Spectroscopy : PAS) <sup>1)</sup>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、*a*-SiC:H 膜、超イオン導電体 (Ag<sub>3</sub>SI と AgI) の光吸収スペクトルの測定を行い、試料の禁制帯のエネルギー幅、含まれる不純物の種類と量、試料物質の構造モデルなどを明らかにしてきた。PAS および PDS は従来の分光透過法では測定でき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<sup>2)</sup>。特に PDS は PAS より約 1 桁低い領域まで光吸収係数が求められたという報告がされている<sup>3)</sup>。一般に、PDS では試料表面に対して垂直方向にプローブビームが偏向する場合しか行なわれていない。今回、我々は試料に照射するポンピング光をプリズム型に整形するか、あるいは試料の上にポンピング光をよく反射させる

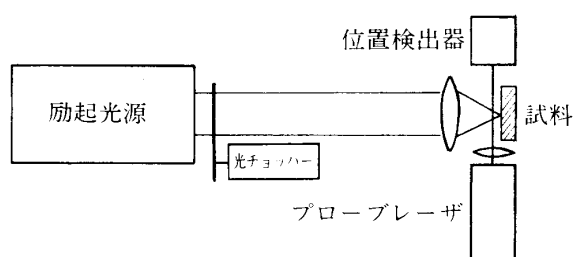


図1 従来の PDS の測定系

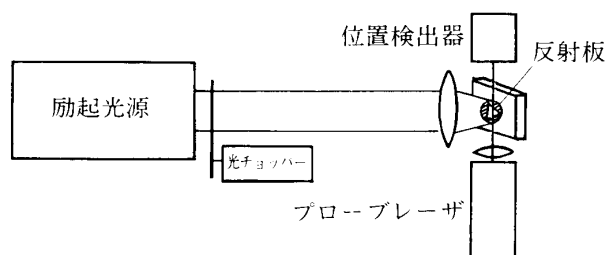


図2 プリズム型 PDS 測定系

物質でできたカバーを置きそしてそれに試料用の窓をつけるなどの方法を用いて、試料表面に対して平行な方向にプローブビームが偏向する場合のPD信号も検出できるのかどうかを数値計算により検討したので、その結果を報告する。以下、従来のPDSの理論、プリズム型PDSの理論、計算結果、考察の順に述べる。

## 2. 従来のPDSの理論

PDSを理論的には図3に示すように光吸収に伴って発生した熱流を単純化した一次元モデルの場合について取り扱う。これはMandelisら<sup>4)</sup>によって行なわれたものである。試料表面に断続周波数 $\omega$ の単色光(ポンピング光)を照射する。試料は厚さ $\ell_1$ で基板(backing material)は厚さ $\ell_2$ である。 $y$ 平面に広がっている試料はポンピング光の幅 $L$ に比べて大きいものとする。プローブビームは媒体中の熱の追いつきを考慮して、媒体の熱拡散長より短い距離 $x_0$ に試料表面に平行に通す。ポンピング光の吸収は試料の $y$ 座標の $-L/2$ から $L/2$ の領域で起こり光の吸収される領域では励起状態からの非発光遷移により光の断続周波数に同期した熱が発生する。この熱の発生により試料に接する媒体(fluid)の薄い層(境界層)における温度勾配は試料表面から遠ざかるにつれて減衰ししかも周期 $2\pi/\omega$ で変化する。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(圧力一定のもとで)、媒体中には屈折率の勾配が生じ試料表面の近傍を通過するプローブビームを偏向させるという効果はMirageあるいは蜃気楼効果と呼ばれる。この偏向の大きさ $\theta$ から非発光遷移の大きさがわかる。特に、室温下での $a$ -Si:H膜のように非発光遷移による緩和がほとんどである場合、偏向の大きさは光吸収量に1対1で対応する。

図3に示した3つの領域は下記の様な熱拡散方程式を満足する。

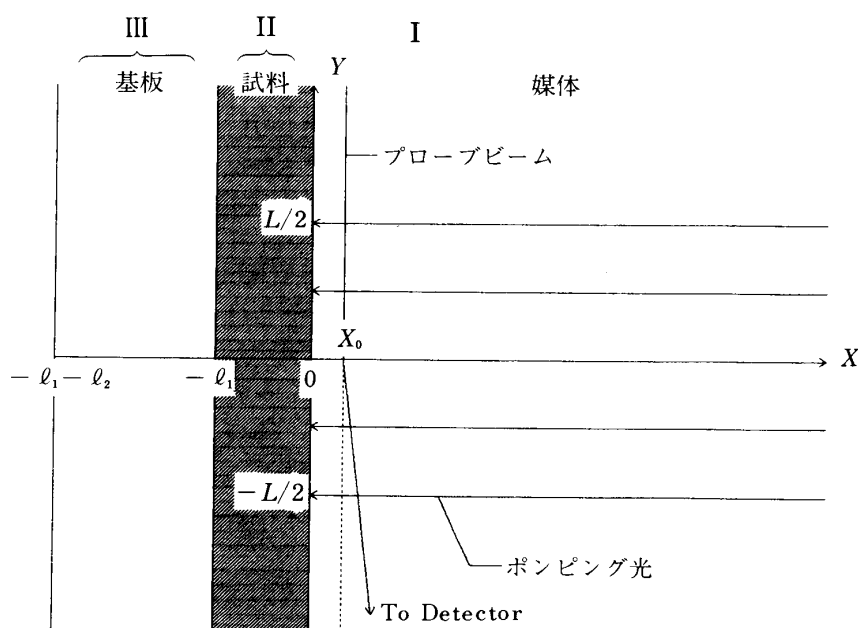


図3 PDSの1次元モデル

領域II 熱源を含む熱拡散方程式 (試料物質中の  $-\ell_1 \leq x \leq 0$  での多重反射を無視) :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T_s(x, t) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} T_s(x, t) = \frac{\dot{H}(x, t)}{k_s} \quad (1)$$

領域 I, III 熱源を含まない熱拡散方程式 :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T_i(x, t) - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial}{\partial t} T_i(x, t) = 0 \quad (2)$$

ここで添字の  $i$  は固体試料に対して  $s$  (solid), 媒体に対して  $f$  (fluid), 基板に対し  $b$  (backing) とし,  $T_i$  は複素温度 [K] を表す。試料内部の位置  $x$  で光吸収の結果生成する熱  $\dot{H}$  [ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] は次の様になる<sup>5)</sup>。

$$\dot{H}(x, t) = \frac{1}{2} \eta I_0 \beta \exp(-\beta|x|) \text{Re}[1 + \exp(j\omega t)] \quad (3)$$

$\eta$  は熱変換効率でここでは  $\eta = 1$ ,  $I_0$  は入射光の強度 [ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ],  $\beta$  は光吸収係数 [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $k_i$  は熱伝導率 [ $\text{cal}(\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K})^{-1}$ ],  $\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$  は熱拡散率 [ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ],  $\rho_i$  は密度 [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ],  $C_i$  は比熱 [ $\text{cal}(\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$ ] である。

ここで興味のある物理量は  $T_f(x, t)$  であり, これは室温  $T_A$  を基準とした温度である。従って実際の温度は次式で与えられる。

$$T_f(x, t)_{\text{actual}} = \text{Re}[T_f(x, t)] + T_A \quad (4)$$

熱拡散方程式(1), (2)を解くにあたって, 試料で発生した熱の媒体及び基板への伝導機構, 即ち界面での境界条件が必要となる。界面での温度および熱流の連続条件から次の関係式が成り立つと仮定する。

$$T_b(-\ell_1, t) = T_s(-\ell_1, t) \quad (5-a)$$

$$T_s(0, t) = T_f(0, t) \quad (5-b)$$

$$k_b \frac{\partial T_b}{\partial x} \Big|_{x=b} = k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=b} \quad (6-a)$$

$$k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_f \frac{\partial T_f}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (6-b)$$

境界条件式(5), (6)の下に熱拡散方程式を解くと, 時間に依存する媒体温度の成分は次式の様になる。

$$T_f^{(ac)}(x, t) = \frac{A}{\beta^2 - \sigma_s^2} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s \ell_1} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell_1} + 2(b-r)e^{-\beta \ell_1}}{(f+1)(b+1)e^{\sigma_s \ell_1} - (f-1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell_1}} \right\} e^{\sigma_f x + j\omega t} \quad (7)$$

ここで,  $A \equiv I_0 \beta / 2k_s$ ,  $\sigma_i \equiv (1+j)\alpha_i$ ,  $\alpha_i \equiv (\omega / 2\alpha_i)^{1/2} \equiv 1/\mu_i$  は熱拡散係数 [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $\mu_i$  は熱拡散長 [cm],  $i = b, s, f$  である。

$$r \equiv (1-j)(\beta/2a_s) \quad (8)$$

$$b \equiv (a_b k_b / a_s k_s) \quad (9)$$

$$f \equiv (a_f k_f / a_s k_s) \quad (10)$$

時間に依存しない媒体温度の成分は、次式の様になる。

$$T_f^{(dc)}(x) = -\frac{A}{\beta^2} \left\{ \frac{(1-e^{-\beta l_1})(1-F_{sb}\beta l_2) - \beta l_1}{1+F_{fs}G l_1 + F_{fb}G l_2} \right\} \exp(-Gx) \quad (11)$$

ここで  $G$  は試料表面から媒体の温度が試料表面上の温度の  $1/e$  になる位置までの距離の逆数である。

$$F_{ij} \equiv k_i/k_j; i, j = b, s \text{ か } f.$$

媒体領域 (I) の屈折率  $n(x, t)$  は、試料から発生した熱により空間的、時間的に変動する。プローブビームの軌線は伝搬媒質の屈折率が一様でない場合の軌線伝搬方程式から得られる。

$$\frac{d}{ds} \left[ n(\mathbf{r}, t) \frac{d\mathbf{r}}{ds} \right] = \nabla n(\mathbf{r}, t) \quad (12)$$

$s$  は  $y = L/2$  の入口から測られた光路に沿っての距離である。そして  $r$  は  $s$  に沿った点の位置ベクトルである。

試料から熱が伝わってくる境界層での屈折率  $n$  とポンピング光の周囲の温度における屈折率  $n_0$  との差および偏向角  $\theta$  が微小であることから、式(12)は簡単化される。

$$n_0 \frac{\partial^2 x}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial x} n(x, t) \quad (13)$$

偏向したビームの経路  $s$  にそって式(13)を積分すると次式の様なビームの偏向角  $\theta$  を表す式を得る。

$$\theta(x_0, t) = \frac{L}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \Big|_{T_A} \left[ \frac{\partial}{\partial x} T_f(x, t) \Big|_{x=x_0} \right] \quad (14)$$

ここで

$$T_f(x, t) = T_f^{(ac)}(x, t) + T_f^{(dc)}(x) \quad (15)$$

$x_0$  はプローブビームオフセットつまりプローブビームを通す位置である。

さらに次のようにマテリアルパラメータ  $T_0$  を定義する。

$$-\frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \Big|_{T_A} \equiv \frac{1}{T_0} \quad (16)$$

式(14)が偏向角  $\theta$  と媒体の温度  $T_f$  との関係を表す式で、温度勾配  $\partial T_f / \partial x$  およびポンピング光が試料表面を照射する幅  $L$  が大きい程偏向角  $\theta$  は大きくなる。式(7), (11)からわかるよ

うにプローブビームを試料表面から遠ざけるに従い  $\partial T_f / \partial x$  が小さくなり、偏向角  $\theta$  も指数関数的に減少する。さらに  $T_0$  はポンピング光の波長に対してゆっくりと変化する関数であるが、それを無視するなら、 $T_0$  は媒体温度の周囲温度からの微小なずれに対して一定であると見なされる。

偏向角  $\theta$  もまた時間に依存しない成分  $\theta^{(dc)}$  と依存する成分  $\theta^{(ac)}$  とからなり、式(7), (11), (14)を用いて次式を得る。

$$\theta^{(dc)}(x_0) = \left( \frac{LGI_0}{2T_0k_s\beta} \right) \left\{ \frac{\beta\ell_1 - (1 - e^{-\beta\ell_2})(1 - F_{sb}\beta\ell_2)}{1 + F_{rs}G\ell_1 + F_{rb}G\ell_2} \right\} \exp(-Gx_0) \quad (17)$$

$$\theta^{(ac)}(x_0, t) = \frac{L}{T_0} \sigma_f \cdot B \cdot \exp(-\sigma_f + j\omega t) \quad (18)$$

但し

$$B = \frac{A}{\beta^2 - \sigma_s^2} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s\ell_1} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s\ell_1} + 2(b-r)e^{-\beta\ell_1}}{(f+1)(b+1)e^{\sigma_s\ell_1} - (f-1)(b-1)e^{-\sigma_s\ell_1}} \right\} \quad (19)$$

### 3. プリズム型 PDS (横偏向型) の理論

図4, 5のようにプローブビームを通すと周囲と少し温度の異なる領域が直角三角形の形になっているためちょうどプリズムの働きをしてビームを屈折させる。直角三角形にしているのは一般の三角形にすると2回屈折する事を考えなければならず各辺の長さも厳密に決めなければならないからである。計算には Snell の法則を用いてビームが入射角  $\theta_1$  でプリズム内の温度が  $T_f = T_A + T_f^{(dc)}$  である時に入射するとし、屈折角  $\theta_2$  でプリズム内から出ていくとした時の屈折率を  $n_1$  とすると次式が得られる。

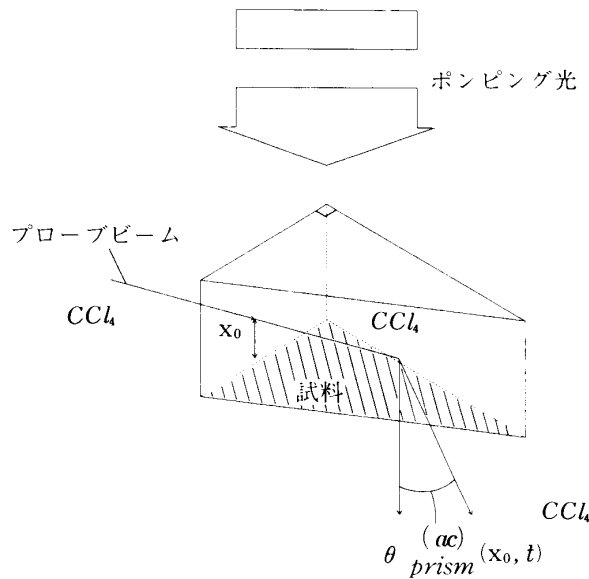


図4 プリズム型 PDS のモデル

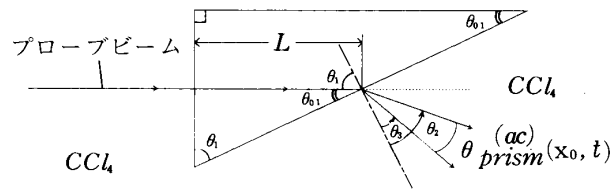


図5 プリズム型 PDS のモデル

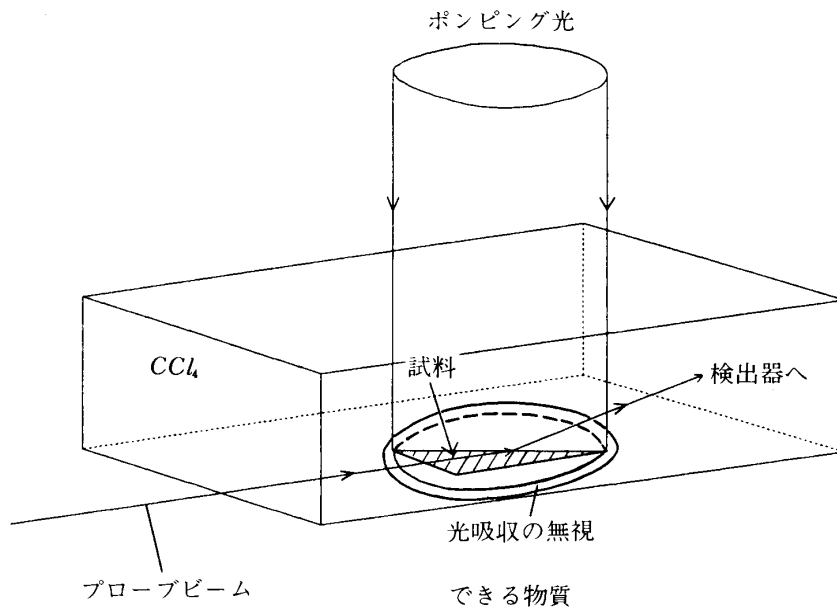


図6 プリズム型 PDS の試料セル

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = n_1 \quad (20)$$

この時の  $n_1$  は次式の様に求められる。

$$\begin{aligned} n_1 &= n_{\text{ccl}_4}(T_f = T_A + T_f^{(dc)}), \text{ccl}_4(T_f = T_A) \\ &= \frac{n_{\text{air}}(T_f = T_A), \text{ccl}_4(T_f = T_A)}{n_{\text{air}}(T_f = T_A), \text{ccl}_4(T_f = T_A + T_f^{(dc)})} \\ &= \frac{n_{\text{air}}(T_f = T_A), \text{ccl}_4(T_f = T_A)}{n_{\text{air}}(T_f = T_A), \text{ccl}_4(T_f = T_A) + \left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_{T_f = T_A} \times T_f^{(dc)}} \end{aligned} \quad (21)$$

但し  $n_{\Delta, \blacklozenge}$  は光が物質  $\Delta$  から  $\blacklozenge$  へ進む時の屈折率をあらわす。

ビームが入射角  $\theta_1$  でプリズム内の温度が  $T_f = T_A + T_f^{(dc)} + T_f^{(ac)}$  である時に入射するとし、屈折角  $\theta_3$  でプリズム内から出ていくとした時の屈折率を  $n_2$  とすると次式が得られる。

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_3} = n_2 \quad (22)$$

この時の  $n_2$  は次式の様に求められる。

$$\begin{aligned}
 n_2 &= n_{\text{CCL}_4}(T_f=T_A+T_f^{(dc)}, \text{CCL}_4(T_f=T_A)) \\
 &= \frac{n_{\text{air}}(T_f=T_A, \text{CCL}_4(T_f=T_A))}{n_{\text{air}}(T_f=T_A, \text{CCL}_4(T_f=T_A+T_f^{(dc)}+T_f^{(ac)}))} \\
 &= \frac{n_{\text{air}}(T_f=T_A, \text{CCL}_4(T_f=T_A))}{n_{\text{air}}(T_f=T_A, \text{CCL}_4(T_f=T_A)) + \left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_{T_f=T_A} \times (T_f^{(dc)} + T_f^{(ac)})} \quad (23)
 \end{aligned}$$

従ってプリズム型 PDS の信号の時間に依存する成分は次式の様になる。

$$\theta_{\text{prism}}^{(ac)}(x_0, t) = \theta_2 - \theta_3 \quad (24)$$

#### 4. 計算結果

図7の横軸にプローブビームの入射角  $\theta_1$  をとり縦軸に PD 信号をとったグラフを示す。直線は従来の PDS の信号で図3あるいは図5に示す  $L$  は  $0.75\text{cm}$  として計算し、そして点線はプリズム型にした時の試料表面に対して垂直方向の偏向角を見た時のものであり両者は同じものであると考えられる。また後者はビームの入射角がかわってもグラフのように一定である。丸のドット線はプリズム型 PDS の信号で入射角  $89$  度以上で上の両者より信号が大きくなる。

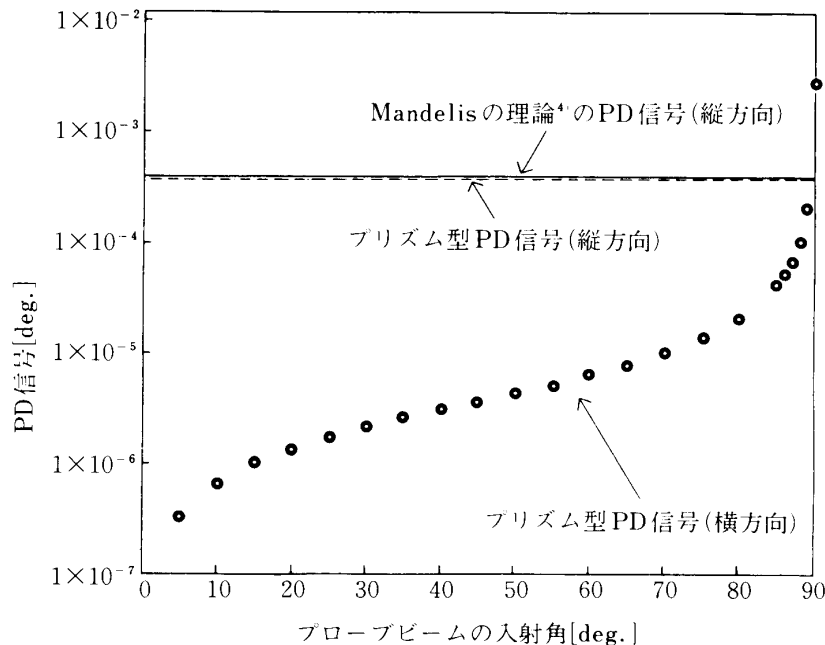


図7 プローブビームの入射角に対する PD 信号の依存性  
 ここで、媒体は  $\text{CCl}_4$ 、ビームオフセットは  $25\mu\text{m}$ 、変調周波数は  $10\text{Hz}$  である。

## 5. 考 察

現在のところプリズム型 PDS (横偏向型) での信号値は入射角が89度以上という実験的には不可能な角度にしないと従来の PDS の信号より大きくなる事はない。つまり媒体に  $CCl_4$  を用いる場合は従来型にした方が良いといえる。しかし  $CCl_4$  を用いると粉体や流体を試料として測定しにくいし試料の回収に問題がある。媒体を  $CCl_4$  から空気に変えて同じ計算をすれば空気の熱拡散長は  $CCl_4$  の16倍もあるのでビームオフセット  $x_0$  を大きくとっていくと媒体の温度勾配より温度変化の方が大きくなる場所があると考えられるので  $CCl_4$  より小さい入射角で従来型より信号が大きくなる可能性がある。ビームオフセット  $x_0$  を大きくすると信号は小さくなるが実験は行いやすくなるし信号は光学系の工夫で大きくできると考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) A. Resencwaig and A. Gersho : J. Appl. Phys. 47 (1976) 64
- 2) 林 久則, 高木亮一, 浅野 斉, 野々修一, 仁田昌二 : 第34回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, (1987) p. 219
- 3) 浅野明彦, 酒井 博 : 応用物理 55 (1986) 713
- 4) A. Mandelis : J. Appl. Phys. 54 (1983) 3404

# Investigation of Photothermal Deflection Spectroscopy Using the Prism Type of the New Sample Cell

Susumu TAKENAKA · Mitsufumi KURITA  
Kimio NAKAGAWA\* and Fumio AKAO\*

*Graduate School of Science,  
\*Department of Electronic Engineering  
Okayama University of Science  
Ridai-cho 1-1, Okayama-shi 700, Japan  
(Received September 30, 1988)*

Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS) is very effective for measuring the small absorption coefficients of thin films. We proposed the prism type of the new sample cell and we made numerical calculation of photothermal deflection signal in liquid  $CCl_4$ .