

用語解説(6)

『音波・超音波・熱波・弾性波の利用』

PAS (Photoacoustic Spectroscopy 光音響法) については、すでに用語解説(5)に掲載されているが、PAS にも各種あり通常の光音響法以外にも音波や熱波を利用した多くの方法がある。

なお、超音波顕微鏡を除いては、音波・超音波・熱波・弾性波といういい方は本質的に同じもので、発生の主因は光や電子が試料に吸収されて熱エネルギーに変換され、そのために起こる熱膨張によるものである。

AM (Acoustic Microscopy 超音波顕微鏡)*

SAM (Scanning Acoustic Microscopy 走査形超音波顕微鏡)*

AM と SAM は同じものである。反射形と透過形がある。ZnO 等の薄膜で作られた圧電トランスデューサを用いて 100 MHz~1 GHz 程度の超音波を発生させ、それをサファイアや溶融石英で作られた音響レンズ(凹面)で集束して試料に照射する。トランスデューサ自身を凹面にして音響レンズを用いない方法もある。透過形では薄い試料を通過した超音波は、試料の反対側にはほぼ対称的に設けられた音響レンズトランスデューサにより検出される。反射形では、試料により反射・散乱・吸収を受けた後、照射レンズを通過してトランスデューサにもどる。このとき送信波と受信波を区別するため、数 10 nsec~590 nsec のパルス波にして照射し、ゲートをかけて送信と受信の間の時間に受信波を取り出す。超音波ビームはカップラーと呼ばれる液体(多くの場合、水)を伝播媒体として試料に照射される。試料あるいは照射系を機械的に 2 次元走査することにより 2 次元像が得られる。受信波の強度や位相、速度および伝播経路の異なる波の干渉などを検出することにより、試料形状、組成、硬度、界面に関する情報、さらに表面弾性波の微小部での音速といった超音波と物質の相互作用に起因する多様な情報が得られる。特に、生体組織を染色しないで観察できる点や、固体材料の表面下の組織や欠陥が観察できる点などの特色があり有効に利用されている。(副島)

* 1) 山中一司: 表面科学 4, 149 (1983)

2) 中鉢憲賢: ぶんせき, 1985, 481 (1985)

EAM (Electron Acoustic Microscopy 電子音響顕微鏡)*

ESM (Electron Supersonic-wave Microscopy 電子超音波顕微鏡)*

ETM (Electron Thermal-wave Microscopy 電子熱波顕微鏡)*

いずれも同じものである。熱波 SEM, 超音波 SEM といういい方もある。試料に電子線を断続的に照射すると、試料が局部的に加熱され、周期的な熱応力が発生し熱波が生ずる。この熱波は音波・弾性波として試料内を伝わっていき、試料に密着

させた圧電素子 (Piezoelectric Transducer) により電気信号として検出される。検出信号はロックイン増幅器により入射ビームの断続 (Beam Blanking あるいは Beam Chopping) と同期して処理される。入射ビームの 2 次元走査と信号の CRT 表示は通常の SEM と同じである。この熱波・音波の検出により次の現象にともなう情報を得ることができる。第一は入射電子の試料への侵入、吸収であり、これは通常の SEM の吸収電子 (試料電流) 信号と共通性がある。第二は入射電子のエネルギーが試料に吸収された結果としての、入射点とその周辺部の温度上昇である。この熱は、変調周波数 (グラッキング周波数) の平方根に反比例する熱拡散長の領域から発生する。たとえば、200 kHz~20 MHz の場合、金属では 5~0.5 μm 程度、熱絶縁体では 1~0.1 μm 程度である。そして第三には熱波・音波の伝播経路の性質に関するものである。第二の項が特に重要で、通常の SEM 像が主に試料最表面の凹凸によって形成されるのに対して、本手法では入射点の少し内部一表面下の熱拡散長に相当する領域一の組成や欠陥、界面の情報が得られる。

(副島)

* A. Rosenzweig: Scanned Image Microscopy, E. A. Ash ed. Academic Press, New York (1980) 291-317 317

FTIR-PAS (Fourier Transform Infrared Photoacoustic Spectroscopy フーリエ変換赤外光音響分光法)*

IR-PAS (Infrared Photoacoustic Spectroscopy 赤外光音響分光法)*

いずれも PAS の一種である。可視域の PAS に比較して、赤外光を用いた PAS は分子振動に起因するスペクトルが得られるので、固体表面の化学結合に基づく状態を解析する有力な手段である。IR 源としてはレーザー光とニコロム線の熱輻射が用いられる。前者は強力光源であり高感度測定に適しているが、赤外域での波長範囲が限られているので広い範囲でのスペクトル測定が困難である。後者は光源の強度をそれほど強くすることはできないが、測定波長範囲がきわめて広いので、それだけ物質表面に関して多くの情報を得ることができる。こういったことから後者の光源を用いた FTIR-PAS は情報量の点からも感度の点からも有効である (FTIR については用語解説(5) Vol. 6, No. 1 参照)。FTIR-PAS では、マイクロホンで検出した光音響信号を交流増幅器、フィルタを介して FTIR 装置の信号処理系に入力し (これはインターフェログラムつまり干渉曲線である)、逆フーリエ変換することにより、吸収スペクトルに対応した高感度で分解能の良い IR-PAS スペクトルが短時間で得られる。(副島)

* 寺前紀夫, 田中誠之: 表面科学 20, 306 (1982)

PA-RAS (Photoacoustic Reflection Absorption Spectroscopy 光音響高感度反射分光法)*

PAS の一種である。この方法は入射するレーザー光を試料面と平行に偏光させて斜めから照射して、反射分光スペクトルを測るもので、他の方法に比べて信号強度が大きく、表面膜厚にも敏感である。たとえばアルミニウムの陽極酸化被膜を生成するとき、陽極酸化電位——この電位と酸化被膜の厚さには一定の関係 14 $\text{\AA}/V$ がある——と PAS 信号強度とは良好な直線関

TECHNICAL TERMS (6)

係にあり、 10^{-2} 単分子層の検出が可能と報告されている。

(副島)

* P.E. Nordal and S.O. Kanstad: Opt. Commun, 24, 95 (1978)

PARS (Photoacoustic Raman Spectroscopy 光音響ラマン分光法)*

PTDS (Photothermal Deflection Spectroscopy 光熱偏向分光法)**

PTR (Photothermal Radiometry 光熱輻射分光法)***

PAS に似ているが、PAS が光入射-吸収による熱発生過程を利用してのに対して、これらの手法は光により励起された後の熱緩和過程を利用して振動スペクトルを得るもので、PAS とは相補的な関係にある。

(副島)

* G.A. West, D.R. Siebert and J.J. Barrett: J. Appl. Phys., 51, 2823 (1980)

** W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara and D. Fournier: Appl. Opt. 20, 1333 (1981)

*** P.E. Nordal and S.O. Kanstad: Scanned Image Microscopy, E.A. Ash ed. Academic Press, New York (1980) 331-339

PTM (Photothermal Microscopy 光熱顕微鏡)*

SLAM (Scanning Laser Acoustic Microscopy 走査形レーザ音響顕微鏡)*

SPAM (Scanning Photoacoustic Microscopy 走査形光音響顕微鏡)*

いずれも同じものであり、PAS の一種である。PAS の入射光を細く絞る、この入射光あるいは試料を機械的に2次元走査し、音響信号の2次元分布像を得るものである。

(副島)

* 1) Y.H. Wong: Scanned Image Microscopy, E.A. Ash ed. Academic Press, New York, (1980) 247-271

2) M. Luukkala: 同上, 273-289

3) G. Busse: 同上, 341-345

注) 表面を音響分析するとき分析される領域の深さや大きさは重要であるが、これらの値は主に熱拡散長 μ と入射光 (入射電子) の侵入深さによって決まる。この μ は次式で求められる。

$$\mu = 1/a = \sqrt{2\alpha/\omega} = \sqrt{2k/\omega\rho c}$$

a : 熱拡散係数 cm^{-1}

α : 熱拡散率 cm^2/sec

k : 熱伝導度 $\text{cal}/\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{C}$

ρ : 密度 g/cm^3

c : 比熱 $\text{cal}/\text{g}\cdot\text{C}$

ω : 変調周波数 (プランキング, チョッピング周波数)

今回で「表面分析の手法名」についての解説をひとまず終わり、次回からは分野別にその分野での用語について解説していく予定です。御意見、御希望を用語解説委員、あるいは編集委員会までお寄せ下さい、なお、これまでに解説した項目は次のとおりです。(用語解説(4)プラズマと表面は除く)

- (1) 励起 (入射) と検出信号のいずれも電子
BSE, Cryo-TEM, DAPS, EBIC, ECP, EELS, LLE.
- (2) イオンが関与したもの
AP-FIM, ESD, FAB-SIMS, GDS, IBS, ICISS, LIMS, PIXE.
- (3) X線が関与したもの
AR-XPS, EDXWDX, PSD, Scanning ESCA と Imaging XPS, SEXAFS, SXAFS, SXANES, SXAPS
- (5) 光が関与したもの
AR-UPS, ATR, Ellipsometry, FT-IR, OSEE, PAS, SCANIR, SERS.

お詫び

用語解説 (5) Vol. 6, No. 1 の SCANIR の執筆者を (志水) としましたが (奥谷) の誤りでした。お詫びして訂正いたします。

用語解説委員会

池田雄二, 大島忠平, 副島啓義, 田嶋和夫, 馬場宣良

(五十音順)