赤外透過スペクトルデータによる赤外高感度反射 スペクトルの形状予測

山 崎 修 一*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 5 (1992), pp. 548-552

Infrared Reflection-Absorption Spectra Predicted from Infrared Transmission Data

Shuichi Yamazaki*

Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., Futtsu

Interpretation of infrared reflection-absorption spectra for inorganic films on metallic substrates is complicated by distorted band shapes and frequency shifts as compared to the absorption spectra of bulk material. These alterations were successfully estimated by a theoretical expression for reflection spectra with the optical constants which were derived from the transmission spectra of bulk materials by the KBr pellet technique and Kramers-Kronig analysis. Some regularity was found between transmission spectra of oxides and reflection-absorption spectra of inorganic films on metals, and it was interpreted by the behavior of dispersion in the real part of refractive index and the theoretical expression of reflection spectra.

(Received November 12, 1991)

Keywords: *infrared reflection-absorption spectrum, transmission spectrum, optical constant, refractive index, band shape, peak shift, oxide films, simulation*

I. 緒 言

赤外高感度反射分光法(Infrared reflection-absorption spectroscopy)は、試料表面に平行な偏光を法線方向に対して比較的大きい角度で入射することにより、金属表面上薄膜の赤外スペクトルの高感度化をはかったものである⁽¹⁾。同法によれば金属表面上の薄い誘電体薄膜(数~数十 nm)に関する情報を得ることができ、オージェ電子分光法やX線光電子分光法等と並んで有効な表面解析手法である。さらに高感度反射分光法には、分子構造に関する情報が得られる、用いるプローブのエネルギーが小さいため測定対象を変質させるおそれがない、測定が大気中で行える、装置が比較的安価である、といった利点がある。したがって、金属表面で起こる諸現象、例えば、接着、潤滑、表面処理、腐食、酸化等の解析に重要な手段である。

しかしながら現実には赤外高感度反射法の利用はそれほど一般化していない。これは赤外高感度反射スペクトルの解釈の困難さにあると思われる。すなわち、薄膜が無機化合物の場合には、吸収のある波長域での屈折率の分散が大きいので、反射スペクトルは透過法で測定される吸収スペクトルと比較して変形しかつ移動していることが多い⁽²⁾。したがって、透過スペクトルのデータを基に高感度反射スペクトルのデータを解析するならば誤った結果を与える場

合もある。赤外高感度反射法における標準スペクトルの蓄積はまだ不十分であり、赤外高感度反射スペクトルの解釈は容易ではない。

ところで、反射スペクトル形状は後述するように薄膜の光学定数を用いて理論的に表現することができる。したがって、各種無機化合物の赤外域における光学定数の波長依存性が得られるならば、高感度反射スペクトル形状の予測が可能となる⁽³⁾。しかしながら、吸収帯のある、したがって、本目的に必要な波長域における光学定数を正確に求めることは一般にかなりの労力を要する。また、われわれに興味のある、金属の酸化物、水酸化物の赤外域における光学定数に関するデータもほとんど報告されていない。したがって、赤外高感度反射スペクトルの解釈、すなわち各ピークの同定は一般には困難な状況にある。

著者は、KBr錠剤法で得られた赤外透過スペクトルからKramers-Kronig解析により求めた光学定数を用いることにより、赤外高感度反射スペクトルの形状予測が可能であることを確認したので、その計算手続きを本報告に示す。また、二、三の物質について計算した反射スペクトルと実測の透過スペクトルを比較した結果、両者の間におおよその傾向を見いだしたので、その解釈を含めて報告する。

* 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所

II. 透過スペクトルからの反射スペクトルの予測計算方法

1. 赤外高感度反射スペクトルの理論的表式

MacIntyre らは、金属表面における薄膜の反射スペクトルに関する理論的考察を行っている⁽⁴⁾。彼らは膜の厚み d が波長 λ より十分小さいという条件下で Fresnel 係数を 1 次近似すると、表面に対して平行な偏光成分に対する反射率 $\Delta R/R_0$ が次式で表されるとしている。

$$\frac{R_0 - R}{R_0} = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{8\pi d \cos \theta}{\lambda} \operatorname{Im} \left\{ \left(\frac{\epsilon_f - \epsilon_m}{1 - \epsilon_m} \right) \times \left[\frac{1 - (1/\epsilon_f \epsilon_m)(\epsilon_f + \epsilon_m) \sin^2 \theta}{1 - (1/\epsilon_m)(1 + \epsilon_m) \sin^2 \theta} \right] \right\} \quad (1)$$

ここで、 R_0 は薄膜の存在しないときの金属の反射率、 θ は光の入射角、 ϵ_f 、 ϵ_m はそれぞれ薄膜、金属の複素誘電率である。Im は複素数の虚部をしめす。未高はさらに、一般に $\epsilon_m \gg \epsilon_f$ であることを考慮し、次式を得ている⁽¹⁾。

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{-16\pi n k \sin^2 \theta d}{(n^2 + k^2)^2 \lambda \cos \theta} \quad (2)$$

ここで n 、 k は薄膜の複素屈折率の実部および虚部であり、複素誘電率と以下の関係で結びつけられる。

$$\epsilon_f = (n + ik)^2 \quad (3)$$

式(2)より、薄膜を構成すると思われる物質の複素屈折率 (n , k) が得られるならば高感度反射スペクトルの形状が予測できることになる。ただし、式(2)が有効となるのは以下の条件下である。

- ① 膜厚が波長に比べて十分薄い ($d \ll \lambda$)。
- ② 下地金属の赤外域での反射率が十分高く、かつ薄膜の吸収はさほど強くない ($\epsilon_m \gg \epsilon_f$)。

以下の節において n と k の比較的簡単な求め方を述べる。

2. 複素屈折率の計算法

(1) 虚部 k の測定法

吸収係数 α は

$$\ln(I/I_0) = -\alpha l \quad (4)$$

と定義されるゆえ (l は試料の厚み)。

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (5)$$

の関係を用いて、透過率 I/I_0 から複素屈折率の虚部を求めることができる。しかしながら、バルク試料の正確な透過率を求めるためには、厚みが正確に測定された数十 μm の薄片試料を用意しなければならず、容易ではない。そこで、試料を細かく砕いて KBr 粉末に希釈混入し錠剤に成形する、いわゆる KBr 錠剤法によって得られた透過スペクトルから k を求める方法を考察した。

KBr 法においては、錠剤の体積を v 、混入させた試料粉末の体積を v_s とすると、 v_s/v に希釈されていることによるゆえ、式(4)を次のように書き換えなければならない。

$$\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\frac{v_s}{v} \alpha l \quad (6)$$

錠剤の半径を r とすると $v = \pi r^2 l$ 、試料の密度を ρ 、試料重量を w とすると $v_s = w/\rho$ であるから、式(5)、(6)より次式を得る。

$$k = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \left(\frac{\lambda r^2 \rho}{4w} \right) \quad (7)$$

したがって、KBr 錠剤に混入させた試料の重量を計っておけば、透過スペクトルデータから式(7)により試料の複素屈折率の虚部を求めることができる。

(2) 実部 n の計算法

複素屈折率 n 、 k の間には Kramers-Kronig の関係式が成立する⁽⁵⁾。

$$n(\nu) - n^\infty = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\nu' k(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' \quad (8)$$

ここで ν は波数 (cm^{-1})、 ν' は積分におけるダミーパラメータで波数と同じ次元を持つ。 n^∞ は波数無限大における屈折率、 P は主値積分を示す。厳密には、式(8)の積分はすべての波数域について実行しなければならないが、実際上は、対象とする吸収帯もしくは吸収帯群の両端の範囲内で十分近似できる。なぜならば、 ν に対して十分遠方の ν' の寄与は積分の全体に対して非常に小さくなるからである。したがって、

$$n(\nu) - n_0 = \frac{2}{\pi} P \int_{\nu_a}^{\nu_b} \frac{\nu' k(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' \quad (9)$$

ここで ν_a 、 ν_b は吸収帯もしくは吸収帯群の両端の波数である。また、 n_0 は対象としている赤外吸収帯より高波数側での全吸収帯の寄与による屈折率であるが、紫外部での寄与が大部分を占めるため、近似的に可視部において透明な波長域における屈折率を用いることができる。

式(9)の実際の計算においては、 $k(\nu)$ が実測の離散的データであり解析的な関数ではないため、積分は数値積分により行わなければならない。しかしながら、式(9)のように被積分関数に特異点があるような場合には、数値積分によって主値積分を行うことは一般に難しい。今回は、Hawramack らが報告した方法⁽⁶⁾により式(9)の計算を行った。Hawramack の方法は、 $\nu' = \nu$ の近傍における $k(\nu)$ の関数形を 2 次関数で近似することにより、 $\nu' = \nu$ 近傍における主値積分値を解析的に挿入するものである。

III. 計算結果とその評価

1. 屈折率の計算結果

市販の非晶質 SiO_2 、 Fe_2SiO_4 (Fayalite)[†]、および Cr_2O_3 試薬をめのう乳鉢を用いて微粉末化し、KBr 錠剤法により赤外透過スペクトルを測定した。測定には日本分光製

[†] Fe_2SiO_4 には多少の Fe_3O_4 (マグネタイト) の混入が X 線回折により認められたため、磁選した後測定に供した。

A-3 型赤外分光光高度計を用いた。得られた透過スペクトルの例を Fig. 7~9 に示した。計算に必要な n_0 の値には文献(7)の Na-D 線における屈折率を用いた。数値計算における波数間隔は 10 cm^{-1} である。

Fig. 1~3 に、II. 2 節の方法により得られた上記酸化物についての光学定数の計算結果を示す。なお、非晶質 SiO_2 については Steyer らによって報告されているバルク試料についての測定値⁽⁸⁾と比較して示した(Fig. 1)。

Fig. 1 より、本法(KBr 錠剤法で得られた透過スペクトルから k を求め、さらに Kramers-Kronig の分散式により n を計算する方法)により、少なくとも n, k の分散挙動は再現できることがわかる。しかし、やや詳細に Fig. 1 における計算値(KBr 錠剤法)と文献値(バルク試料の反射解析法)を比較してみると、KBr 錠剤法では n, k の振幅がやや小さい、 k のピークが 10 cm^{-1} ほど高波数側にシフトしている、 1200 cm^{-1} 付近における n の挙動に不一致がみられる、等の差異が認められる。これらは、Steyer ら⁽⁸⁾が指摘しているように、非晶質 SiO_2 の微粒子が KBr 中に分散していることによる surface mode の発生や、散乱効果によるものと思われる。Steyer らは従って KBr 法によって得られた k の信頼性は低いとしている。しかしながら、今回の目的は正確な光学定数を求めるところにあるのではなく、高感度反射スペクトルの形状を予測するところにある。後述するように、本目的に対しては KBr 錠剤法によって得られる光学定数の精度は十分である。われわれに興味のある物質(金属酸化物や珪酸塩等)について特殊な試料形態(反射スペクトルを求めるに十分に研磨されたバルク試料もしくは板厚が正確に測定された薄片試料)に仕上げることは一般に容易ではないゆえ、簡便に行える KBr 錠剤法による光学定数測定法は、高感度反射スペク

Fig. 1 Optical constants of SiO_2 . The present work with KBr pellet technique is denoted by dashed line (n) and solid line (k). Open circle (n) and closed circle (k) are determined values by Steyer *et al.*⁽⁸⁾ for bulk material.

† 文献(8)における光学定数は、基本的に熔融石英板の正反射スペクトルの Kramers-Kronig 解析によって得られたものであり、さらに吸収の少ない波長域について薄膜試料の透過率測定データを用いて補正したものである。

Fig. 2 Optical constants of Fe_2SiO_4 .

Fig. 3 Optical constants of Cr_2O_3 .

Fig. 4 Observed and calculated infrared reflection-absorption spectra of SiO_2 film on metal.

トル形状予測の目的にはむしろ効果的であるといえる。

Fig. 2 および 3 は複数の吸収帯が近接し、吸収帯群を形成している場合(Fe_2SiO_4 および Cr_2O_3)の計算結果である。これらの図から、吸収帯群における $n(\nu)$ の分散に特徴的傾向を見いだすことができる。すなわち、吸収帯が近

接し $k(\nu)$ が激しく変動しても、その微細構造は $n(\nu)$ にあまり反映されない。これは、式(8)の形からわかるように、 $n(\nu)$ が $k(\nu)$ の近傍の積分で与えられるため、 $k(\nu)$ の高周波成分に対してフィルター効果が現れるためであろう。したがって $n(\nu)$ は吸収帯群全体にわたってゆっくりと分散することになる。

2. 赤外高感度反射スペクトル形状の計算結果および実測値との比較

Fig. 1~3 の n, k を式(2)に代入し、入射角を 70° とし、それぞれの酸化物薄膜について赤外高感度反射スペクトルの形状を計算した。Fig. 4~6 に実測の高感度反射スペクトルと比較して示す。

非晶質 SiO_2 , Fe_2SiO_4 の実測反射スペクトルは、Fe-3%Si

Fig. 5 Observed and calculated infrared reflection-absorption spectra of Fe_2SiO_4 film on metal.

Fig. 6 Observed and calculated infrared reflection-absorption spectra of Cr_2O_3 film on metal.

合金を 850°C において 10 min, それぞれ, $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = 0.03, 0.35$ の雰囲気下で焼鈍することにより生成させた高温酸化膜を用いて測定した^{(9)(10)†}. Cr_2O_3 の実測反射スペクトルには Fe-30%Cr 合金を大気中で 800°C , 5 min 焼鈍して生成させた高温酸化膜を用いた。いずれの試料においてもエリプソメトリーにより測定された酸化物膜厚は数十 nm であり、測定した赤外光波長 ($10 \mu\text{m}$ 程度) より十分に小さい。反射スペクトル測定における入射角はすべて 70° である。

計算されたスペクトルは実測のそれを良く再現している。したがって、本法における光学定数の求め方が簡便なものであり、かつ用いた反射スペクトルの計算式(2)が近似的なものであるにもかかわらず、本法は赤外高感度反射スペクトルの同定、解釈、形状予測を行うに十分なものであるといえる。

3. 透過スペクトルと高感度反射スペクトルの差異について

Fig. 7~9 に実測の透過スペクトルとⅢ.2 節で得られた高感度反射スペクトルの計算結果を比較して示す。これらの図から両者の間におおよそ以下のような傾向を見出すことができる。

- (1) 高感度反射スペクトルにおけるピークは透過スペクトルにおけるそれに比べて高波数側に移動する。
- (2) 高感度反射スペクトルにおいては、同一吸収帯群の中で低波数側にあるピークほど相対的に弱くなる。

これらの傾向は n の分散挙動と式(2)から理解することができる。Fig. 1 に示されているように、孤立した吸収帯においては、 n はもとの吸収帯のピーク(ほぼ k のピークに一致する)の高波数側で極小値を、低波数側で極大値

Fig. 7 Comparison of observed infrared transmission spectrum with calculated infrared reflection-absorption spectrum of SiO_2 .

† Morito らは Fe-3%Si 合金の高温酸化現象を検討し、低酸素ポテンシャル雰囲気下では SiO_2 の薄い酸化膜が生じ、比較的高い酸素ポテンシャル雰囲気下では薄い Fe_2SiO_4 の酸化膜の生成、および SiO_2 の内部酸化が起こるとしている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。内部酸化物は赤外反射スペクトルに寄与しない。

Fig. 8 Comparison of observed infrared transmission spectrum with calculated infrared reflection-absorption spectrum of Fe_2SiO_4 .

Fig. 9 Comparison of observed infrared transmission spectrum with calculated infrared reflection-absorption spectrum of Cr_2O_3 .

を持つ。一方、式(2)に表現されているように、高感度反射スペクトル強度はおおよそ n^{-3} 依存性を有する。したがって反射スペクトルピークは高波数側に移動する。複数のピークが近接して吸収帯群を形成している場合には、Fig. 2 のように、吸収帯群内の k の細かい振動が n の挙動にさほど影響を与えないため、 n はあたかも吸収帯群が単一の吸収帯であるかのように吸収帯群の全体にわたってゆっくりと変化する。すなわち、吸収帯群の高波数側で極小値を、低波数側で極大値を示す。それゆえ、吸収帯群の中で最も高波数側のピークが強調され、低波数になるに従って弱くなる。さらに、薄膜の吸収係数が強くしたがって k が大きい場合には、 n の分散振幅も増大する (Fig. 3) ため、透過スペクトルにおいては複数のピークを有していた吸収帯群が、Fig. 9 のように高感度反射スペクトルではほとんど単一のピークに集束する。

このような傾向を念頭に置きつつ高感度反射スペクトルを透過スペクトルデータと比較するならば、薄膜を構成す

る物質のおおよその見当をするに有効であると思われる。

IV. 結 言

従来同定が困難であるとされていた、金属表面の無機化合物薄膜の赤外高感度反射スペクトルの形状を予測する方法を開発した。計算の手続きは以下のとおりである。

(1) KBr 錠剤法によって測定した赤外透過スペクトルから屈折率の虚部 (k) を求める。

(2) 屈折率の虚部から Kramers-Kronig 変換により実部 (n) を計算する。

(3) n, k を反射スペクトルの理論式に代入する。試料の粉碎を十分に行い透過スペクトルの正確な測定を行うならば、この方法により高感度反射スペクトル形状を予測できる。

さらに、いくつかの酸化物について透過スペクトルと高感度反射スペクトルを比較した結果、両者の間に以下のような傾向を見いだした。

(1) 高感度反射スペクトルのピークは透過スペクトルのそれに比べて高波数側に移動する。

(2) 高感度反射スペクトルにおいては同一吸収群の中で高波数側にあるピークほど強調される。

(3) 薄膜の吸収が大きい場合には、吸収帯群が単一のピークに集束する。

これらの傾向は、屈折率の実部の分散挙動および高感度反射スペクトルの理論的表式により説明できる。

本実験に用いた試料の作製にご協力いただいた今野豊彦氏 (現在: スタンフォード大学)、Kramers-Kronig 変換の計算に助言をいただいた佐藤公博博士 (日本 IBM)、研究を進めるに当たって配慮いただいた大坪孝至博士 (現在: 鉄鋼連盟) に感謝の意を表します。

文 献

- (1) 末高 治: 分光研究, **26**(1977), 251.
- (2) G. W. Poling: J. Electrochem. Soc., **114**(1967), 417.
- (3) D. K. Ottesen: J. Electrochem. Soc., **132**(1985), 2250.
- (4) J. D. E. MacIntyre and D. E. Aspnes: Surf. Sci., **24**(1971), 417.
- (5) R. Loudon: *The Quantum Theory of Light*, chap. 4, Clarendon Press, Oxford, (1973).
- (6) J. P. Hawranek, P. Neelakantan, R. P. Young and R. N. Jones: Spectrochim. Acta, **32A**(1976), 85.
- (7) E. W. Washburn: *Internal Critical Tables of Numerical Data; Physics, Chemistry and Technology*, 3, MacGraw-Hill, (1926).
- (8) T. R. Steyer, K. L. Day and D. R. Huffman: Appl. Optics, **13**(1974), 1586.
- (9) N. Morito and T. Ichida: Scr. Metall., **10**(1976), 619.
- (10) N. Morito and T. Ichida: Corros. Sci., **17**(1977), 961.