

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 赤外線ではかる

July 1993 ■ No.7

赤外分光技術の展望

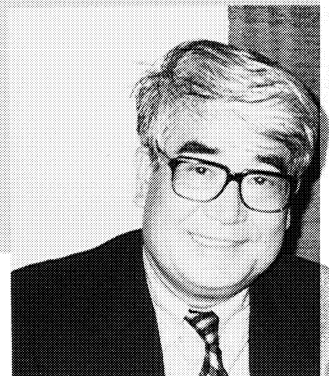
Outline of Infrared Spectroscopic Techniques

三石明善

Akiyoshi MITSUIISHI

(Pages5-12)

株式会社 堀場製作所



龍谷大学理工学部教授

三石 明善

Akiyoshi Mitsuishi, Dr. Sci.

大阪大学名誉教授
理学博士

<略歴>

1948年：京都大学理学部卒業
1950年：同上大学院特別研究生
前期終了
1964年：大阪大学工学部助教授
1968年：大阪大学工学部教授
1968年～69年：

アレキサンダーフォン
フンボルト財団奨学生
西ドイツフライブルク
大学留学

1989年：大阪大学定年退官

同 年：龍谷大学理工学部教授

<研究分野>

光物性
赤外及びラマン分光

<研究業績>

「赤外分光と光散乱分光」
(実験物理学講座第6巻, 光学
技術, 第11章, 桑原五郎編, 共
立出版)
「赤外線工学」(共著, オーム
社)

<趣味>

スポーツ(野球, テニス),
音楽鑑賞, 推理小説

1. はじめに

赤外線は周知のように、1800年にHerschelによって発見された。彼は分光された太陽光の強度分布を測定していて、赤外の外側の目に見えない所に置かれた水銀温度計が赤色部よりさらに高い温度上昇を示すことを見出した。Hudson¹⁾によると、Herschelはこれをinvisible rays, thermometric spectrum, the rays that occasion heatとかdark heatとか述べていて、infraredという言葉は1880年代までの文献には出ていないとのことである。なお、これが熱線のような特殊なものでなく、可視光と同じ電磁波であることを確立したのはAmpere(1835年)である。

赤外線は①目に見えない、②光子エネルギーが小さい、③波長が長く散乱されにくい、④物体の熱放射として放射されている、⑤多くの物質に吸収され易く、その温度を上昇させるなどの特色を持っている。

光子エネルギーの小さい赤外領域(波長で0.75 μm から1 mm位まで)には、分子の回転・振動、固体の格子振動を始めとする多様な励起があり、これらの基礎研究およびその分析・評価への応用が精力的に行なわれてきている。このための分光法、光学素子、分光装置の研究開発は目覚ましいものがある。

物体の熱放射は黒体の場合、その温度をT(K)、分光放射強度のピーク波長を λ_m (μm)とすると、 $\lambda_m T = 2,898 \div 3,000 (\mu\text{mK})$ の関係がある。常温で10 μm 、1000Kで3 μm とそのピークは赤外域にあり、これから温度計測・リモートセンシング応用が、主として検出器を含めた検出系の進歩と共に発展し、多方面に利用されている。

目に見えず、散乱されにくい性質は、赤外光通信として利用され、第2次大戦では、ドイツでリモートセンシング技術と共に強力に研究され、実戦に供されたとのことである²⁾。しかし現在では、光ファイバーを用いた近赤外光通信の方が、研究開発の主力であり、中赤外域の赤外光ファイバーも各種研究されているが、ごく近距離のエネルギー輸送や温度情報伝達などに用いられ、赤外光通信にまでは至っていない。

金属以外の多くの物質が赤外線を吸収することは、赤外線による乾燥・加熱に応用される。この分野も古くから開発されていたが、本格的に注目されたのはFordが車輻の塗装の乾燥に大型の赤外乾燥設備を導入してからである(1935年)。当時は赤外線電球が用いられていたが、現在は、被加熱物質の赤外吸収バンドと合致した放射分光分布をもつセラミックヒーターが開発され、多方面へ実用されている。

これらの赤外線の技術の発展には、近年のコンピューターによる機器の機能・操作制御、データ処理技術の目覚ましい進歩や、半導体を始めとする種々の機能性材料の開発なども大きく寄与している。

筆者は、永年、遠赤外域の固体分光の研究に従事してきたので、ここでは紙数の関係もあり、分光分野についてだけ展望する。その他の分野について関心のある読者は文献を参照されたい³⁾。

2. 分光分野

分光測定には、光源、分光系、検出系それに試料系などが必要である。図1に、赤外域の主な光源、分光法および検出器を示してある。図の上部に全赤外域の波長区分が示してある。分光学では $0.75\sim 2.5\mu\text{m}$ を近赤外、 $25\mu\text{m}$ までを普通赤外または中(間)赤外、それ以上約 1mm までを遠赤外と区分していたが、1960年に $50\mu\text{m}$ 以上を遠赤外とすることが勧告されている⁴⁾。25 μm はKBrプリズム分光の限界で、現在でも多くのフーリエ変換分光装置は $25\mu\text{m}(400\text{cm}^{-1})$ までのものが多いし、ここでは区分にあまりこだわらないことにする。

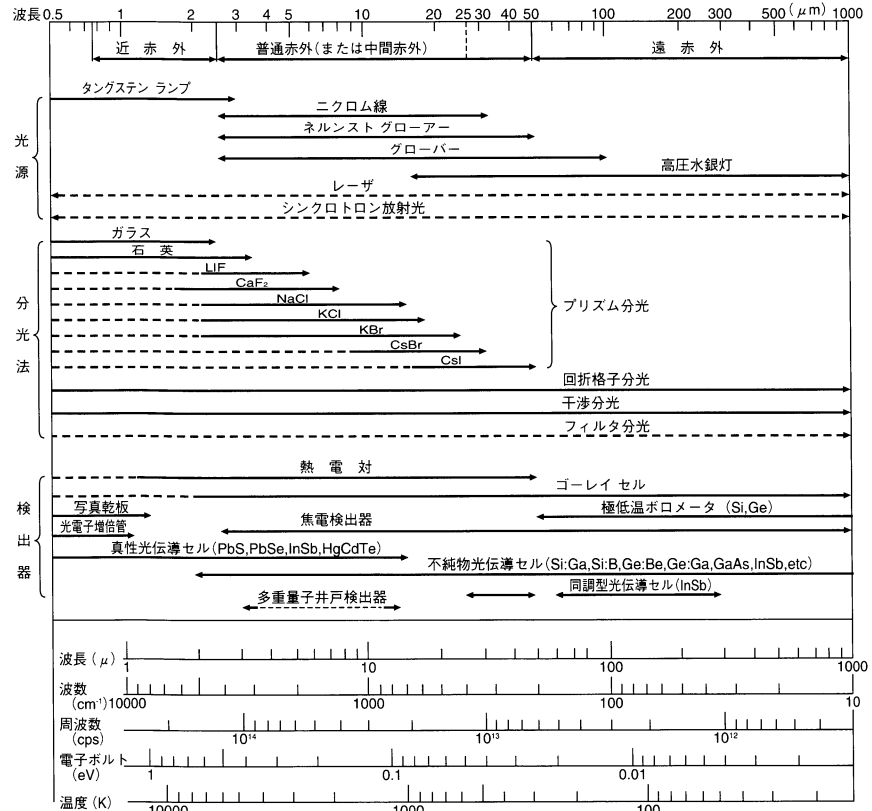


図1 赤外域の主な光学素子の使用波長域
Frequency ranges used in main optical elements in the infrared range

2.1 光源

通常の赤外分光測定は、広い領域に亘っての透過(吸収)スペクトルや反射スペクトルに関するものである。そのためには、赤外全域に亘って放射強度の強い光源が必要で、従来から熱放射体が用いられている。約 $100\mu\text{m}$ 以下の赤外域にはグローバー、遠赤外域では水銀灯が依然として用いられ、新しい発展はない。波長が広い領域に亘って可変であるレーザーがあれば、理想的な分光系不要の光源になる。現在の所、ある限られた領域に対して、非線形光学効果を利用したものなど各種のものが報告されているが、実用には至っていない。ただ鉛塩系の混晶($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ など)から成る半導体レーザーは、約 $3\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ 位までの領域をカバーし、市販品もあり、超高分解能スペクトルなどの研究に用いられている⁵⁾。勿論、各種の離散的レーザーは高磁場と組合わされて、遠赤外ESR、サイクロトロン共鳴、磁気共鳴などの共鳴現象に重用されている。また、光励起遠赤外レーザーは、数種の気体分子を用いることにより、遠赤外全域を平均 7cm^{-1} の波数間隔でカバーできるので、高純度・高輝度の光源として利用されている。

現在、精力的に研究の行われているシンクロトロン放射光や、自由電子レーザーは、赤外全域をカバーできる高輝度光源になりうるが、まだ大型で設置場所での測定が行えるだけである。

サブミリ波領域は、不十分な水銀灯のほか、後進波管(BWO)や、固体発振器とその遜倍が用いられているが、優れた光源の研究の待たれる領域である。

2.2 検出器

検出器は、その検出原理から一般に熱型と量子型(これに整流型を加えることもある)に分類される。また、素子の構成から、単素子と多素子(1次元アレイと2次元アレイ)がある。検出器の性能指数としては、波長感度、時定数、NEP(雑音等価パワーで最小の検出パワーを示す)およびこの逆数を規格化した D^* などがある。

分光測光には、殆どの場合、単素子検出器が用いられる。検出器も、1950年代の半導体を中心とする物性研究と結晶育成技術の進歩により、図1に示す高感度な量子型半導体検出器や極低温ボロメーターが導入され、現在もまだそれらの性能の改善や新しい検出器の開発が推進されている。例えば不純物半導体検出器については、初期には全域にGeを母体とするものが用いられてきたが、シリコン技術の進歩により約 $30\mu\text{m}$ 以下はSiを母体とするものに代わってきている。

市販の回折格子分光装置では依然として熱電対が用いられている。フーリエ分光装置(分光法も含めて以下FT-IRと略する)では、処理する光強度が従来の分光法に比べ比較的大きいので、感度は他の検出器に比べ低いが、数kHzまでの周波数応答を持ち、常温で使用でき、取扱いも容易で丈夫な焦電検出器が汎用されている。高感度を必要とするときは、窒素冷却のMCT($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$)検出器が用いられる。遠赤外

では、図1の極低温ボロメーター、不純物半導体検出器が用いられる。

これらの検出器の検出限界は、背景放射光の雑音で決められる(BLIP: Background limited photodetector)。最近、赤外線天文学が急速に進展し、背景光も著しく小さい(3Kの黒体放射)宇宙空間での赤外測定が行われている。Ge:Ga(長波長限界 $120\mu\text{m}$)やこれに加圧したもの($205\mu\text{m}$ まで延びる)が、新しい不純物ドーピング法の開発などとも関連して強力に研究され、NEPで $10^{-15}\sim 10^{-17}\text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$ が、達成されている。この場合はプリアンプなどの増幅器にも特別な配慮をしなければならない。

検出器も狭帯域の感度を持ち、そのピーク波長を広い波長域に亘って変化できる波長同調型のものがあれば、原理的には分光器不要の分光ができる。図1に示してあるInSb同調型光伝導セルは、高磁場における不純物サイクロトロン共鳴を用いる狭帯域検出器であるが、従来型に比べ特別な利点はなく実用されていない。後に述べる半導体の不純物準位の光学的および熱的2段階励起による光伝導も、磁場によりある波長域に亘って同調型にでき、検出器としての可能性が指摘されている。最近、精力的に研究されている多重量子井戸構造の検出器は、井戸の幅や高さによって同調波長を可変にできるバンド型波長感度を持つ光伝導検出器であるが、まだ今後の研究に待つ所が大きい。

2.3 光学材料

赤外分光は、プリズムによる分光から始まり、図1に示すアルカリハライド、セシウムハライド、アルカリ土類ハライドなどの良質な大きな結晶が育成され、窓板などの光学材料にも用いられてきた。回折格子分光やFT-IRの進歩と共にプリズム分光はすたれたが、ATRプリズムや試料保持基板、窓材などに透過特性に優れ、耐湿性で整形・加工も容易な光学材料は依然として重要である⁶⁾。

結晶育成技術の進歩と共に、高純度の大きなSiやGeの結晶、CVD法による良質な大口径のZnS, ZnSe, CdTeなどの結晶が市販され、赤外光学材料として活用されている。ダイヤモンドは、SiやGeと同じ共有性結晶で2音子過程による弱い吸収しかなく屈折率も比較的low、全赤外域に透明な優れた光学材料であるが、まだ大きな結晶は育成されない。強力な赤外レーザー用の窓材としては、米国のプロジェクト研究で既に吸収係数 10^{-5}cm^{-1} 程度の高純度のものが開発されている。赤外光ファイバーも銀ハライドやタリウムハライド、カルコゲナイドガラス、重金属フッ化物ガラスが研究されている。宇宙応用には、耐環境特性の優れた材料が研究されている。

2.4 分光装置と測定法

1950年前後から市販されて、赤外分光の普及に大きな貢献をしたプリズム分光装置は、その後回折格子分光装置によって駆逐され、さらに現在はFT-IRが全盛である。FT-IRは、周知のように、同時測光の利点(Fellgett advantage)と明るさの利点(Jacquinet

advantage)があり、さらにHe-Neレーザー干渉縞で制御されている波数精度の高い利点もある。市販のFT-IR装置と回折格子分光装置について、検出器の差なども考慮にいたした理論的比較でも、FT-IRの有利さが示されている⁷⁾。

また機器は、コンピューターで機能・操作制御され、データ処理されている。これらのため、従来、不可能か困難であった多くの測定が可能になり、赤外分光の応用分野は多方面にまたがり多彩になっている⁸⁾。

現在、大体 4600cm^{-1} から 400cm^{-1} までの波数域を測定するマイケルソン型のFT-IRが最も多く市販されている。これらは大別して小型低価格の簡易型(波数分解 $\Delta\nu = 4\text{cm}^{-1}$)小型低価格であるが多機能な中級器(例えば $\Delta\nu = 2, 4, 8\text{cm}^{-1}$)、および高感度・高安定で多機能な高級器($\Delta\nu : 0.5, 1, 2, 4, 8\text{cm}^{-1}$)がある。これらの装置は、マイケルソン型干渉計の移動鏡をステップ走査でなく、定速走査する型で、多数回の積算も容易に行なえる。

さらに、高分解能な機種($\Delta\nu \sim 0.002\text{cm}^{-1}$)や、真空中で遠赤外($>10\text{cm}^{-1}$)まで測定可能な機種も高価であるが市販されている。また、赤外顕微分光測定を専門に行なう機種や、干渉部を共有したFT-IRとFT-Raman共用の機種も市販されている。

初期には多くの場合、定型試料に測定が限られていた。即ち、適切な面積・厚さの平行平板(透過測定)か、片面が鏡面の試料(反射測定)である。このための整形、研磨などの前処理が面倒であった。最近は、非定形試料、微小試料、薄膜・表面吸着種など各種の形態の試料が測定できる種々の附属測定部品が開発され、容易に装置に挿入できるようになっている。いろいろな極限へ向かっての測定技術の開発・改良という立場でこれらを簡単に展望する。

(I)より長波長へ

遠赤外域には、分子の回転スペクトルや特色ある振動モード、さらに固体の非常に多彩な励起によるスペクトルが現れる⁹⁾。FT-IR装置は、現在 10cm^{-1} (1 mm)までのものが市販されている。さらに注意深く自作された針金格子偏光干渉分光装置(Martin-Puplett型)で 2cm^{-1} (5 mm)までのものが報告され、市販もされているようである。約 $500\mu\text{m}$ から5mm位の間の領域は、インコヒーレントな光技術とコヒーレントな電波技術の境界領域で、光源、検出器、分光法について盛んな研究が行われている¹⁰⁾。

(II)より高分解能に

スペクトルの微細な構造の解析には、分解能 $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ の小さいことが望ましい。市販装置では 0.002cm^{-1} が得られ、分子分光で振動回転構造や回転スペクトルや電気双極子禁制遷移などの精密な測定が行われている。固体でもGaAs中のSiの局在モードの同位元素効果による置換サイトの決定など興味ある結果が得られている。

(III)より小さく

微結晶等微小な物体や局所分析の測定など、FT-IRに顕微鏡の導入がルーチンになっ

ている。中赤外域で $10\mu\text{m}\phi$ の空間分解能が得られて多方面に応用されている¹¹⁾。

(IV)より早く

FT-IR装置は、既に述べた利点により、高速走査で数十回から数万回の積算が行える。これにより信号・雑音比がよくなり、例えば、LB膜のモノレーヤーから数レーヤーの表面層の透過測定が可能になっている。

(V)より薄い層を

薄膜・表面吸着種、界面、表面モードなどの研究が大きな関心を持たれ、FT-IRは有力な手段になっている¹²⁾。高感度反射法(reflection absorption spectroscopy : RAS)は、金属面の吸着種や薄膜を測定する手段である。75°~89°の大きな入射角で鏡面反射させると、入射面に平行な偏光成分は、入射波と反射波が定在波を形成し大きな電場が得られ、通常の透過測定の10~50倍の吸収強度が得られる。試料のついた鏡面を向い合わせて多重反射させると、この効果は増強されるが、反射するたびに強度は弱まるので、反射回数は限られる。RASは鏡面に垂直な電気双極子を持つ振動モードを検出する。また金属面の反射による効果なので、厚い膜には有効でない。

減衰全反射法(attenuated total reflection : ATR)は、高屈折率媒質内での全反射の場合、低屈折率側の媒質にしみ出るエバネッセント波による吸収を利用する方法である。この方法は内部反射分光法(internal reflection spectroscopy : IRS)ともいわれ、全反射素子(internal reflection element : IRE)としては、ZnSe、KRS-5、Si、Geなど高屈折率結晶の三角柱や半円柱の形が用いられている。試料は、全反射面に密着したり、コートして測定し、非常に多くの物質に適用できる。侵入深さは全反射角、IREの屈折率などで変えられ、RASよりは厚い膜が測定できる。全反射で、反射損失はないので細長い直方体のIREで多重反射させるとより効果的である。IREの全反射面と試料面にギャップを置いた配置をOtto配置といい、表面ポラリトンモードなどの測定に用いられる。

また金属面上の薄膜の発光スペクトルを、面の法線に対して大きな測定角で測定すると、表面に垂直な振動双極子成分を持つモードが大きな強度で測定される。

(VI)不定形物質を

従来、粉末試料はKBr錠剤法やNujol法で測られていたが、最近は拡散反射法(diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy : DRIFT)や光音響法(photoacoustic spectroscopy : PAS)が用いられる。DRIFTは、KCl、KBrの粉末に希釈した試料の拡散反射を測定する方法で、試料の調整が簡単である。PASは、測定試料を不活性ガス(ヘリウムやアルゴン)と共に赤外透過窓付きの小室に密閉する。断続した赤外光を照射すると、物質が赤外光を吸収し、温度が周期的に変化する。これによって生じるガスの圧力の変化を高感度マイクロフォンで測定する。この方法は、粉末のほか、ゴムや皮革や繊維などそのままの形態で測定できるので非常に簡便な方法である。

(VII)より弱い吸収を

光ファイバーとか赤外強力レーザー(HF2.7 μ m, DF3.8 μ m, CO₂5.25 μ m, CO₂10.6 μ m)の窓材など、できる限り吸収の弱い物質($\alpha \sim 10^{-5}\text{cm}^{-1}$)が追求され、そのためのレーザーカロリメトリーなどの新しい測定法が開発された¹³⁾。

現在、ミリ波域でジアイロトロン¹⁴⁾の低吸収窓材開発が要請されている。

(VII)より微量な不純物を

赤外分光でどれだけ微量な不純物を測定できるかも興味ある問題である。半導体の電子的な浅い不純物準位の測定には光熱イオン化分光法(photo-thermal ionization spectroscopy : PTIS)が有用である。これは遠赤外光でドナー(アクセプター)を基底状態から励起状態へ励起し、ついで熱的にイオン化して自由になった電子(ホール)を光伝導で測定する方法で、光励起のエネルギーの波数に光伝導のピークが出る。ゼロバックグラウンドの測定であるから高感度で、ホール効果と組合わせてGe中の 10^{10}cm^{-3} の浅いドナー不純物の検出・同定が行われている¹⁴⁾。

このほかにも、時間分解とかいろいろあり測定法もいろんな面で極限への努力や新手法の開拓が続けられている。

3. おわりに

予定の枚数をかなり超過したが、赤外分光は市販品の普及と相伴って、非常に多方面に応用され、またさらなる改良、開発が続けられているが、これらのすべてに言及することはできない。実際の応用例については、各メーカーがアプリケーションデータ集を発行しているし、また適当な文献を参照されたい^{8, 15)}。

近年、レーザーラマン分光も、CCDの導入やFT-Ramanの開発などで急速な進展をとげている。赤外分光とは相補的な面も多いがよきライバルとして両者の益々の発展を願いたい。

参考文献

- 1) R.D.Hudson : "Infrared System Engineering" ,Wiley-Interscience(1969)
- 2) R.D.Hudson and J.W.Hudson : "The Military Applications of Remote Sensing by Infrared" Proc. IEEE,63,No.1,pp.104-128(1978)
- 3) 赤外線技術研究会編 : "赤外線工学" オーム社(1991)
日本赤外線学会誌, 1. No.1, No.2(1991), 2. No.1, No.2(1992)
三石明善 : "赤外線技術概論" 精密工学会誌 56,no.11, pp.1957-1960(1990)
- 4) "Transaction of the Triple Commission for Spectroscopy" ,J.Opt.Soc.Amer. 52,no.4, pp.746-747(1962)
- 5) 水谷由宏, 水谷郁夫 : "半導体レーザー分光応用" 分光研究 41,no.5, pp.339-349(1992)
R.C.Eng,J.F.Butler,and K.J.Linden : "Tunable diode laser spectroscopy"

- Opt.Eng. 19,no.6 pp.945-960(1980)
- 6) J.A.Savage : "Infrared Optical Materials and their Antireflection Coating" Adam Hilger Ltd.(1985)
 - 7) P.R.Griffiths,H.J.Sloane, and R.W.Hannah : "Interferometers vs Monochromators: Separating the Optical and Digital Advantages" Appl.Spectr. 31,no.6 pp.485-495(1977)
 - 8) 化学方面ではAnal.Chem.64 no.12,770R-303R(1992). 一年置きに主な成果とその文献が出ている.
坪内正造, 田中誠之, 田淵三生(編), 赤外・ラマン振動(I)基礎と最近の進歩(1983)(II)現状と将来の展望(1983)(III)ハイテク時代の基礎技術と応答(1986)南江堂, 固体についての文献は三石明善: "赤外分光と光散乱分光" (実験物理学講座第6巻 桑原五郎編 光学技術第11章 437頁-623頁(1984))
 - 9) J.R.Izatt : "Far Infrared Science and Technology" ,Proc.SPIE 666, pp.1-217(1986)
M.N.Afsar and K.J.Button : "Millimeter-wave Dielectric Measurement of Materials"
Pros. IEEE 73 no.1, pp.131-153 (1985)
 - 10) 阪井清美 : "遠赤外分光技術" 分光研究 42,no.1, pp.40-61(1993)
 - 11) J.E.Katon and A.J.Sommer : "IR Microspectroscopy" Anal. Chem. 64 no.19, pp.931A-940A(1992)
R.G.Messerschmidt and M.A.Harthcock (eds) "Infrared Microspectroscopy-Theory and Applications." Marcel Dekker. Inc. (1988)
 - 12) 末高治 : "赤外および可視・近紫外領域の分光学と固体表面情報" 分光研究,
31, no.3 pp.195-210(1982)
S.R.Culler, H.Ishida, and J.L.Koenig : "The Use of Infrared Method to Study Polymer Interface" Ann.Rev. Mater.Sci. 13, pp.363-386(1983)
D.M.Back : "Fourier Transform Infrared Analysis of Thin Film" in Physics of Thin Film 15(Thin Film for Advanced Electronic Devices,eds.M.H.Francon and J.L.Vossen), pp.265-310(1991)
 - 13) A.Hordvic : "Measurement techniques for small absorption coefficient:recent advances" Appl.Opt. 16,no.11 pp.2827-2833(1977)
三石明善 : "高出力赤外レーザー窓材の光吸収" レーザー研究 6,no.1, pp.3-15(1978)
 - 14) E.E.Haller : "Semiconductor Physics in Ultra-Pure Germanium" Festkorper Probleme 26 pp.203-229(1986),
E.E.Haller, W.L.Hansen and F.S.Goulding : "Physics of Ultra-pure Germanium" Adv.Phys. 30, no.1 pp.93-138(1981)
 - 15) 錦田晃一, 西尾悦雄 : "チャートで見るFT-IR" 講談社サイエンティフィック(1990)
錦田晃一, 岩本金吉 : "赤外法による材料分析" 講談社サイエンティフィック(1986)
平石次郎編 : "フーリエ変換赤外線分光法—化学者のためのFT-IR—" 学会出版センター(1985)

Outline of Infrared Spectroscopic Techniques

A brief outline is given of the recent status of infrared spectroscopic techniques.

After introducing the main properties of infrared radiation and the applications based on them, the practical light sources, detectors and optical materials are discussed. Then the present feature of the Fourier transform infrared spectrometer and its various measuring techniques are described.