

ラマン分光法

小島 誠治

筑波大学物理工学系 〒305 茨城県新治郡桜村

(1984年12月14日受理)

Raman Spectroscopy

Seiji KOJIMA

Institute of Applied Physics, Tsukuba University

Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305

1. はじめに

ラマン効果を応用した分光法は、この10数年で目覚ましい発展を遂げ、物理学、化学、生化学等の基礎的研究から工業材料の評価、臨床検査、大気汚染の監視等に至る広範で多岐に及ぶ応用が行なわれている。ラマン効果は、単色光を照射された物質からの散乱光の中に長波長および短波長側へ同じ振動数だけシフトした光が現われる現象として、1928年、RamanとKrishnanによって見いだされた。しかし、当初は高圧水銀灯を励起光源としていたため、信号強度が弱く、応用範囲も限定されていた¹⁾。1960年代に入ると、可視域で連続発振の可能なレーザーの普及とともに、輝度、指光性、単色性の点で優れたレーザーを励起光源としたレーザーラマン分光が行なわれるようになり、その応用範囲も飛躍的に増大した²⁻⁴⁾。ラマン分光国際会議も1969年から開かれており、本年8月には上智大学において第9回会議が開かれ、七百余名の参加者を迎えて、基礎から応用に及ぶ活発な討論が行なわれた。本稿では、ラマン分光法の多様な応用のなかから、基礎および応用の点で重要な固体材料のラマン分光に焦点を置いて述べることにする。

2. ラマン効果と分光

気体、液体あるいは固体に振動数 ω_0 の単色光を照射したとき、散乱された光を分光器で調べると、 ω_0 の光の他に $\omega_0 \pm \omega_\lambda$ ($\lambda=1, 2, \dots$) の光が含まれている。この ω_λ は物質に固有の量であり、この現象をラマン効果とよぶ。 ω_0 の光の散乱はレイリー散乱、 $\omega_0 \pm \omega_\lambda$ の光の散

乱はラマン散乱とよばれている。通常、 ω_λ は気体、液体では分子振動、固体では格子振動の振動数に対応する。これらの散乱は分極率のゆらぎによるが、結晶では格子振動がゆらぎの起因となり、分極率テンソル α_{ij} は格子振動の基準座標系 q_λ で次のように展開される。

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{(0)} + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_\lambda} \right) q_\lambda + \dots \quad (1)$$

よって結晶中に誘起される電気分極 P_i は、

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j \\ = \sum_j \alpha_{ij}^{(0)} E_j + \sum_{j,\lambda} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_\lambda} \right) q_\lambda E_j + \dots \quad (2)$$

ここで E_j は外部電場であり、簡単のため $E_j = E_{j0} \times \cos \omega_0 t$, $q_\lambda = q_{\lambda 0} \cos \omega_\lambda t$ とおくと、

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij}^{(0)} E_{j0} \cos \omega_0 t + (1/2) \sum_{j,\lambda} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_\lambda} \right) E_{j0} q_{\lambda 0} \\ \times \{ \cos(\omega_0 + \omega_\lambda)t + \cos(\omega_0 - \omega_\lambda)t \} + \dots \quad (3)$$

となり、右辺第一項がレイリー散乱、第二項がラマン散乱を与える。第二項で $\omega_0 - \omega_\lambda$ の成分はストークス線、 $\omega_0 + \omega_\lambda$ の成分は反ストークス線とよばれている。また、このとき格子振動の波数ベクトルを \vec{q} とすると、入射光、散乱光の波数ベクトル \vec{k}_i, \vec{k}_s に対し

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{q} \quad (4)$$

の関係が成り立つ。この \vec{q} は逆格子ベクトルと比べるとその大きさは十分小さく、ブリルアン域では Γ 点(原点) 近傍にある。ただし、吸収があるとき(4)式は成り立たず、ある一定の広がりをもった \vec{q} をもつ振動を観測することになる。 $(\partial \alpha_{ij} / \partial q_\lambda) = R_{ij}(q_\lambda)$ はラマンテンソルとよばれている。このテンソルは以下のようにして決

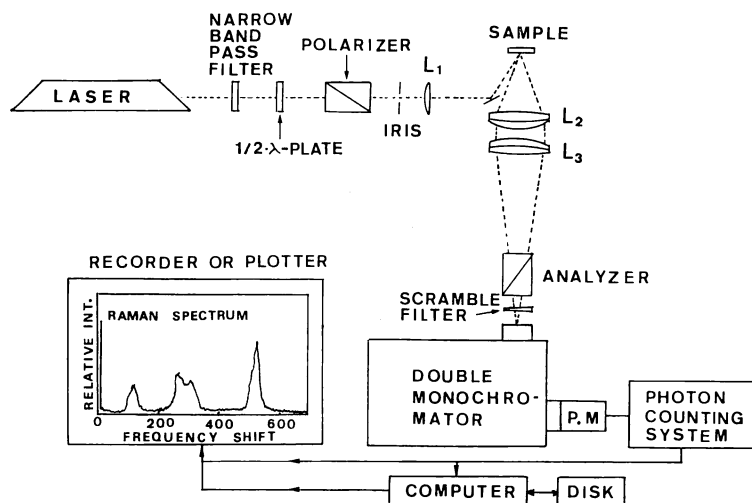


図1 ラマン分光の測定系 (後方散乱配置)

まる選択則がある。結晶の属する点群が与えられると、その点群に属する対称操作に対して α_{ij} の変換に関する表現が求められる。その表現を簡約して得られる既約表現のなかに、 q_x の属する既約表現が含まれているとき、 $R_{ij}(q_x)$ はゼロでない値をもつ。32個の点群すべてに関する結果は Loudon により与えられている⁵⁾。さらに、 $R_{ij}(q_x)$ と結晶中の振動の固有ベクトルとの対応を調べるには並進対称性もとり入れた空間群に基づく解析が必要となる⁶⁾。なお、ラマン効果の研究の大半は分子や格子の振動によるものであるが、ラマン効果の選択則をみたすものとしては、赤外活性モードと赤外光が結合したフォノンポラリトン、磁性体のスピン波、さらに半導体では電子、正孔による非弾性散乱 (エレクトロニックラマン散乱) としてバンド間遷移、不純物準位内電子遷移、プラズモン、エキシトンポラリトンなどがある⁷⁾。また、(1)~(3)式は古典的な振動モデルによる説明であったが、量子力学を用いて散乱過程を取り扱うことにより、フォノンだけではなく、電子、正孔による散乱やその選択則、ラマン散乱強度の計算などが可能になる。

このようにラマン効果は、物質に固有の何らかのエネルギー遷移の情報を与えるため、ラマン散乱光を分光してエネルギー単位を決めたり、物質の同定を行なう分光法が成り立ち、これをラマン分光法とよんでいる。

3. ラマン分光測定技術

ここではラマン分光の標準的な装置について、簡単な説明を試みる。その測定系の概略を図1に示す。装置は主として次の五つの部分から成る。

- 1) 励起光源
- 2) 照射および集光の光学系
- 3) 試料セル (クライオスタット、圧力セル等、図1では省略)
- 4) 分光器
- 5) 検出器および信号処理

3.1 励起光源

現在、光源としては可視域の連続発振レーザーが主として使われ、 Ar^+ レーザーの4,880 Å, 5,145 Å, Kr^+ レーザーの6,471 Å, He-Cdレーザーの4,416 Å, He-Neレーザーの6,328 Åなどがよく利用される。また波長を連続的に変えて測定を行なうときには色素レーザーが使われる。なお、ラマン散乱により高次の効果である誘導光散乱、非線型光散乱の実験にはピーク出力の大きいYAGレーザー、Qスイッチされたルビーあるいはガラスレーザーが使われるが、これらの散乱分光は原理も測定系も異なるので、これ以上触れないことにする。

3.2 照射および集光の光学系⁸⁾

測定対象によりさまざまであるが、基本的なところをまとめると、最初にレーザーから出た光を狭帯域フィルター (多層膜干渉フィルターか小型の分光器、半値幅は数~数十 cm^{-1}) に通し、必要とする発振波長以外のレーザープラズマ線を取り除く。次に2分の1波長板 (水晶または雲母板) で偏光方向を指定し、さらに偏光子 (グラントムソンプリズムかグランレーザープリズム) を通して完全な直線偏光に直す。その後、迷光を除去するためにシャ光絞りを通し、照射レンズ L_1 ($f=20\sim 200$ mm) により試料表面あるいは試料中に微小スポットを形成さ

せる。

試料からの散乱光は、 F ナンバーの小さい集光レンズ L_2 により平行光線束に変換され、分光器の F ナンバーと同程度の F ナンバーの収束レンズ L_3 により分光器の入射スリットに導かれる。なお、観測する格子振動の波数ベクトル \vec{q} を指定したいときには L_2 の前に絞りを置いて散乱光の波数ベクトル \vec{k} の範囲を限定する必要がある。また、偏光に関する測定を行なうときには、 L_3 と入射スリットの間、散乱光のうちから特定の方向の偏光を選ぶための偏光子 (ポラロイド板またはプリズム偏光子) と、分光に使う回折格子の偏光特性を避けるための偏光消光板 (水晶または方解石のくさび) を挿入する。また、 L_1 , L_2 , L_3 にはおう面鏡を使うこともある。

3.3 試料セル

測定対象、ならびに温度、圧力等の依存性を調べるかによりいろいろな形状があるが、共通していえることは、セル内の不必要な反射を極力抑え、散乱光をできるだけ広い立体角で集光系に導けるようにすることである。また、散乱強度が弱いときには、入射光をセル内で多重反射させて散乱光を増加させることもある。この他、透明な結晶で低波数域のスペクトルを得るときには、試料を屈折率整合液に浸して試料表面の反射を防ぐこともある。

3.4 分光器

ラマン散乱光の強度は入射光の強度に比べて 10^{-7} ~ 10^{-11} ときわめて微弱であり、またラマン散乱光の波長シフトは入射光の波長に比べて 0.1~10% と小さいため、分光器としては分解能が高く、かつ迷光の少ないことが要求される。一般に使われるのは、焦点距離 500~1000 mm のダブルモノクロメーターで、分解能は 0.1~0.5 cm^{-1} 程度である。迷光については最近、中間スリットを 2 個にして、その間におう面鏡や空間フィルターを挿入することにより、トリプルモノクロメーターに近い迷光比が得られるように改善されてきた。この場合、迷光比はレイリー線 (ラマンスペクトルにおける励起波長の成分) から 20 cm^{-1} 波数で 10^{-13} ~ 10^{-14} まで下げられる。また、不透明で散乱強度の小さい試料や、レイリー線近傍のスペクトルを調べるときには、さらに前置分光器 (小型の回折格子分光器またはフェブリペロー干渉計) をダブルモノクロメーターと併用したり、トリプルモノクロメーターを使うこともある。

この他にレイリー成分を除去するため、 I_2 分子の共鳴吸収を利用したフィルター⁹⁾ や旋光能、複屈折の分散を利用したフィルター¹⁰⁾ を使用することもある。 I_2 フ

ィルターは、レイリー成分を強度比で 10^{-7} まで減小させることができるが、 Ar^+ レーザーの 5,145 Å の波長にのみ適用可能であり、またラマン散乱光の吸収もあるので、その補正が必要となる。

3.5 検出器および信号処理

スペクトルを得る場合に、シングルチャンネル検出器を使って波長を機械的に掃引する方法と、マルチチャンネル検出器を使って同時に一定波数範囲のスペクトルを取る方法がある。いずれにしてもラマン散乱光は微弱であるため、量子効率が高く熱雑音の少ないことが重要である。

シングルチャンネル検出器としては、光電子増倍管が使われ、 Ar^+ レーザーの 4,880 Å, 5,145 Å の波長ではバイアルカリを光電面にした管 (HTV: R 464), Kr^+ レーザーの 6,471 Å, 7,525 Å, He-Ne レーザーの 6,328 Å では GaAs を光電面とした長波長まで量子効率の高い管 (HTV: R943-02) が使われる。なお、後者では冷却して光電面からの熱電子放出を少なくすることが不可欠である。また、光電子増倍管からの信号は、光電子計数法で処理されるが、信号がきわめて弱いときには、メカニカルチョッパーや AO 変調器により励起光に強度変調をかけて、同期単一光子計数法が使われることもある。

マルチチャンネル型の検出器としては、イメージ・インテンシファイアとテレビカメラ、フォトダイオードアレイとの組合せによるマルチ測光装置や光子計数型画像計測装置などがある。この方式は測定時間が短縮でき、またパルスレーザーを励起源とするとき、あるいは時間分解測定を行なうときには不可欠である。しかし、使用上分光器のスリットを広げるため、迷光が増え、 100 cm^{-1} 以下の低波数域の測定は困難である。これに対しては、 I_2 フィルター、前置モノクロなどを併用すれば 10 cm^{-1} 付近まで測定可能となるが、 S/N 比は低下する。

4. ラマン分光法の長所と短所

格子振動を調べる手段としては、ラマン分光法以外に赤外吸収¹⁻³⁾、電子エネルギー損失分光 (EELS)¹¹⁾、中性子非弾性散乱¹²⁾、X線散漫散乱¹³⁾ 等があり、目的に応じて使い分けられている¹⁴⁾。そこで、ラマン分光法の適用を吟味する上で参考になるとと思われる長所、短所を挙げてみる。

長所としては、

(1) 表面^{15,16)}、吸着分子¹⁷⁾、生体高分子¹⁸⁾、液体¹⁹⁾、気体²⁰⁾、超微粒子²¹⁾、半導体超格子²²⁾ などさまざまなも

のに適用が可能である。

(2) レーザー光はスポットサイズ $0.7 \mu\text{m}$ 程度まで絞れるので、微小領域における測定が可能である。このため、微小領域分析や材質の局所的变化をとらえるラマンマイクロプローブが開発されている^{24-26, 63-65}。

(3) 可視域の測定であるため光学系が扱いやすく、さらに超高压、超強磁場、極低温等の極端条件下における測定も可能である。

(4) 多方面にわたる膨大なデータの蓄積があり、それを利用できる。

(5) 振動(フォノン)以外に、電子レベル、プラズモン²⁷、エキシトンポラリトン²⁷、フォノンポラリトン²⁹、スピン波³⁰など多くの情報を得ることができる。

(6) 高真空を必要としない(空気によるラマン散乱の除去、化学反応の防止のために真空にすることはある)。

(7) 励起波長を自由に換えられるので、共鳴ラマン散乱²³の測定、あるいは波長変化により侵入深さを制御して深さ方向の情報を得ることもできる。

(8) パルスレーザーを励起源として短時間の測定や時間分解測定が行なえる。

(9) 1台の分光器で広い波数範囲 ($1\sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$) のスペクトルを得ることができる。

(10) 対称性から決まる選択則があるため、偏光ラマン散乱の実験から、結晶では特定の既約表現に属するモードを分離することができ、また気体、液体では偏光解消度から分子の全対称振動と非全対称振動を区別することができる。

次に短所であるが、

(1) 光の照射により試料が損傷を受けることがある。

(2) 蛍光、燐光などが測定上の妨げとなる。

(3) 選択則によりラマン不活性なモードは測定できない。

(4) 散乱強度が弱いときは、微小試料では S/N 比が悪くなる。

強いて挙げれば以上のようなことであるが、これらに対しても、一応の対策は考えられている。(1)に対しては試料を回転させて場所当りの照射時間を減らす、あるいは照射レンズをシリンドリカルレンズにすることにより焦点を線状にして、単位面積当りの照射エネルギーを小さくするなどの方法がある。(2)に対してはパルスレーザーを用い、時間分解測定を行なうことによりラマン散乱光を蛍光、燐光から分離する。(3)に対しては、高

次の効果で選択則のゆるいハイパーラマン散乱などの非線形光散乱³¹を調べる。(4)に対しては、励起波長を変えて共鳴効果を利用するか、強い二波長の光を入射したときに現われる誘導散乱を利用したコヒーレント反ストークスラマン分光(CARS)や逆ラマン分光を利用する、などである。

5. 固体材料のラマンスペクトル

ここでは広範なラマン分光法の対象から、固体材料の評価について実例を挙げながら述べる。材料評価において重要なことの一つに材質の局所的变化や欠陥の検出がある。その一つの手段として、走査型電子顕微鏡(SEM)はX線マイクロアナライザー(XMA)、電子エネルギー損失分光(EELS)などの分析手段との同時観察が可能なたため、よく利用されている。しかし、この場合は高真空が要求され、さらに試料が絶縁体であるとチャージアップの問題が生じる。しかも同じ組成で原子の結合の仕方の異なる多型(ポリモルフィズム)などを調べるには、試料を薄片にして透過型電子顕微鏡(TEM)を使う必要があり、非破壊での評価はむずかしい。

それに対してラマン分光法は可視域のレーザービームを使うため真空を必要とせず、チャージアップの心配もない。また、原子間あるいは分子間の結合力を調べることができるので、多型のような構造の相違にはきわめて敏感である。産業機械用セラミックスの窒化珪素 Si_3N_4 には、空間群 $P31c(C_{3h}^2)$ の α 相と $P6_3/m(C_{6h}^2)$ の β 相の二つの相が常温常圧で存在する。この2相は組成は同じでも結晶構造が異なるため、規準振動モードの振動数が異なり、図2に示すようにラマンスペクトルには、顕著な差がみられる³²。ホットプレス過程ではこの α 相から β 相への変態が起こるので、 α 相の残留を調べることは重要であり、4章で述べたラマンマイクロプローブはフェインセラミックスの評価手段として利用できることを示している。この他セラミックス材料の窒化硼素 BN の立方晶系と六方晶系の相、酸化ジルコニウム ZrO_2 の正方晶系と単斜晶系の相などについても同様の研究が行なわれている³³。

以上は結晶構造のまったく異なる相の識別であったが、結晶内のわずかな構造の変化も検出することができる。半導体の表面ストレスの評価などもその例であるが³²、ここでは応用上重要な微小な領域においてわずかな構造変化がある場合の検出例を紹介する。

光メモリ素子、色相変調素子等への応用があるモリブデン酸ガドリニウム $\beta\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (GMO または

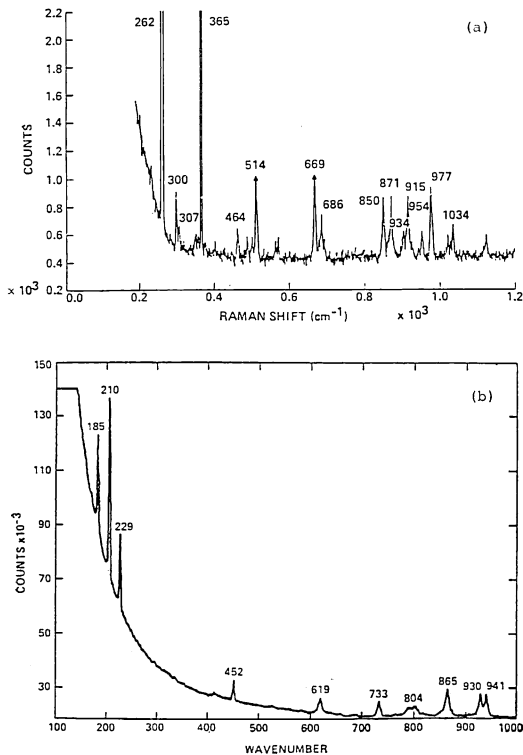


図 2 窒化珪素のラマンスペクトル (a) α 相, (b) β 相

MOG) は、電場、応力の印加により複屈折 Δn_{xy} の符号の反転が容易に起こる性質をもっている³⁴⁾。符号の反転は強誘電強弾性分域の反転によるが、これは芽分域の発生、成長によるのではなく、結晶の端に生じた平面状分域壁が結晶中を横切ることによりなされる。この分域壁の内部における構造を調べることは、分域反転の機構を解明する上で重要であるが、分域壁は応力に対し敏感でしかもその厚みは $1 \mu\text{m}$ 以下であるため、適当な測定手段がなかったが、ラマン分光法により、解決の糸口が与えられた。

GMO はモリブデン酸基 $(\text{MoO}_4)^{2-}$ 四面体を含むため、そのラマンスペクトルには、格子振動と四面体の内部振動によるピークが現われる。正負の分域間ではこの四面体における酸素の変位方向が逆になっているので、その境界である分域壁の内部では四面体の変位状態が変化していると予想された。Shepherd らは、プローブとするレーザービームが一定周波数 ω で、分域壁を含む結晶をスキャンするような実験条件を設定した。この場合、1 サイクルのスキャンは、正分域→分域壁→負分域→分域壁→正分域という経路をとることになる。この状態においてラマン散乱光のなかから周波数 2ω で変動す

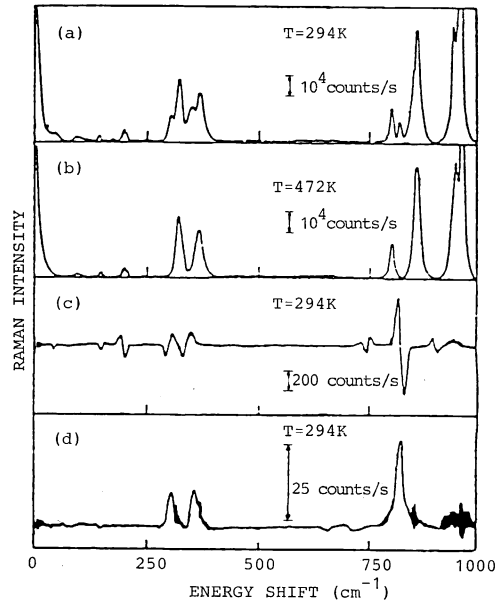


図 3 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ のラマンスペクトル (a) 強誘電強弾性相, (b) 常誘電常弾性相 ($T > T_c = 160^\circ\text{C}$), (c) 振動数 ω で変化する成分. 正負の分域の差のスペクトル, (d) 振動数 2ω で変化する成分. 分域壁と分域内の差のスペクトル.

る成分をロックインアンプで抽出すると、分域壁と分域内のラマンスペクトルの差を得ることができる³⁵⁾ (図 3 (d)). また、周波数 ω で変動する成分を抽出すると、正負の分域間の差のスペクトルを得ることができる (図 3 (c)). 正負の分域内の構造は鏡像関係にあるので、(c) のスペクトルが平坦でないことは、結晶中に正負の分域に対して非対称に働く内部ストレスが存在することを示している。図 3 (a) はスキャンをせず、ビームを分域内に固定して得た分域内のモードのスペクトルである。また図 3 (b) は、 $T_c = 160^\circ\text{C}$ のキューリー点より高温側でとられた常誘電常弾性相のスペクトルである。(d) の分域壁と分域内の差では、 820 cm^{-1} における四面体の反対称息つきモード (ν_3) および $250 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ の領域における四面体の屈曲振動モード (ν_2, ν_4) に差異がみられ、これらは、(a) と (b) の差にほぼ一致している。したがって、分域壁内の四面体の状態は高温相における四面体の状態とほぼ同じであるとみなすことができ、分域壁内の構造は高温相のそれにほぼ一致していると結論された。またスキャンしたときとしないときのスペクトル中の 820 cm^{-1} のモードの強度比から分域壁の厚みを推定することができ、 $0.8 \mu\text{m}$ という値が得られている³⁵⁾。

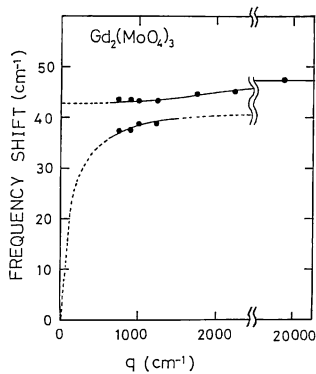


図4 $Gd_2(MoO_4)_3$ における赤外光と2本のソフトモードの結合によるフォノンポラリトンの分散関係

以上は微小領域における構造変化の検出例であったが、ラマン分光法はバルクにおける結合状態の変化をみるのにもよく使われる。温度や圧力の変化による相転移現象では、転移点に近づくにつれて特定の格子振動モードの変位に対する復元力が弱くなり、その変位が凍結して相転移が起こることが多くの物質で見いだされている。その際、復元力が弱くなることに伴ってそのモードの振動数が転移点に近づくにつれて、ゼロに近くなる。このようなモードはソフトモードとよばれ³⁶⁾、相転移の研究では必ず調べられる³⁸⁾。GMO では空間群の変化に基づく考察から $T < T_c$ では2本のソフトモードをもつことが予想され、ラマン分光法によりソフトモードと赤外光の結合したフォノンポラリトンの分散関係からこの事実が確認されている。この2本の分散を図4に示す³⁹⁾。

また、ソフトモードでは非調和性が大きいいためラマンピークの線幅は広くなり、さらにその形状に非対称性が現われることもある。したがって、その形状から非調和性についての情報も得ることができる。またソフトモードに限らずポラリトンピークの線幅の q 依存性から、フォノンの非調和性に関する情報を得ることも可能である。

一方、ラマン分光法は添加あるいは混入した原子、分子が材料中のどの原子とどのように結合しているかを調べるのにもよく使われる。

水酸化アモルファスシリコン (a-Si:H) では、ほとんどのHはSiと結合し、SiH, SiH₂, SiH₃等のグループを形成する。各グループには図5に示すように伸縮振動モード (ω^S)、変角モード (ω^B)、wagモード (ω^W)、rockモード (ω^R)があり、おのおのが異なる振動数をもつ^{40,41)}。一般にアモルファスでは、結晶とは違って波数

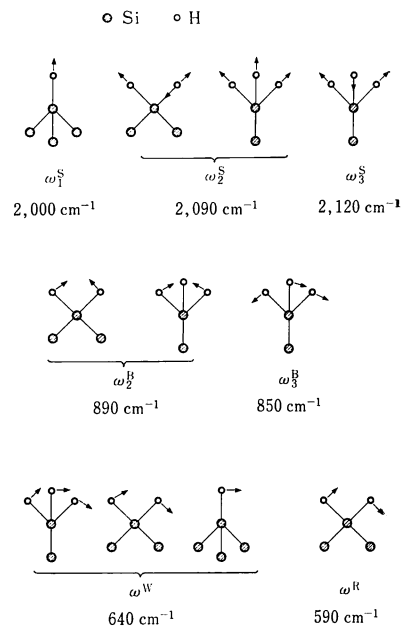


図5 a-Si:H における SiH, SiH₂, SiH₃ の局在振動モードとその振動数

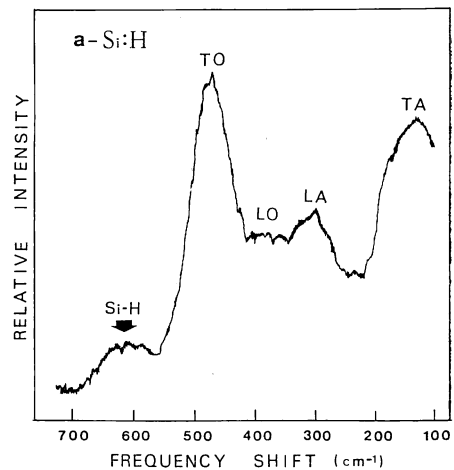


図6 a-Si:H のラマンスペクトル
矢印は rock モードおよび wag モードに対応する。

ベクトルの保存則が成り立たず Brillouin ゾーン内部のすべてのフォノンが散乱に寄与するため、モード振動数に対応するラマンピークは広がる。図6に示す a-Si:H のラマンスペクトル⁴²⁾では、600 cm⁻¹ 付近になだらかな山があり、これは wag モードおよび rock モードに相当すると考えられる。また、フッ素を含んだ a-Si:F:H についてもラマン分光法により、微結晶の存在、局所的秩序等について調べられている^{43,44)}。

石英系光ファイバーでは、なかに拡散や吸着によりガスが混入する。H₂, D₂, N₂ 分子と SiO₂ ネットワークとの間の振動モード⁴⁵⁻⁴⁷⁾ や、屈折率を下げるために添加されたフッ素の Si-F 結合の振動モード⁴⁸⁾ がラマン分光法により調べられている。

他にも圧電材料の水晶, LiNbO₃, BNN, AlPO₄ 等に含まれる H による O-H 結合の振動モードの強度, 線幅から H の量やどのサイトの O と結合しているかを調べることも可能である。また, 固体中の欠陥を, 欠陥と結びついた振動モードを通して調べる⁵⁰⁾。あるいは混晶, アモルファスの組成を決めたり, また逆に組成変化に対する構造変化を決めるなど多くの応用がある。最近では, 100~200 Å 程度の皮膜の研究⁴⁹⁾, 表面の微量な吸着分子の研究^{16,17)}なども興味深い。紙面の制限もあるので割愛させていただく。また半導体関係については文献 51, 52)などを参照されたい。

6. 特殊条件下における測定

超高圧, 高温, 超強磁場などの特殊条件下で物質の特性を調べる必要性は, 基礎および応用の両面で増加している。このような条件下における物性測定は一般に容易ではないが, ラマン分光法は非接触の光学測定であるという特徴により, 原理的にはこれらのすべての条件下の測定が可能である。最初に高圧下におかれた試料のラマン分光についてのべる。

高圧下のラマン分光では一般に, ①相転移における格子不安定性, 構造変化, 秩序度の変化, ②グリーンラインゼン定数の決定, ③ピークの線幅や形状から, フォノンと他の励起状態との相互作用を調べる, ④散乱強度の変化よりエネルギーギャップ E_g の圧力変化, ⑤TO-LO 分裂による有効電荷の体積依存性, などを研究することができる。

高圧測定用の光学セルとしては, ピストンシリンダ型セルにサファイヤ, 水晶などの単結晶窓を付けたポルター型高圧セル, 塩化ナトリウム窓を装着したドリッカー高圧セルが一般的であるが, ラマン分光法は微小試料でよいから, 最近ではダイヤモンドアンビルセルがよく使われている⁵⁴⁻⁵⁷⁾。その原理図を図 7 に示す。試料はメタルガスケットの穴 (0.2~0.4 mmφ) に, 圧力媒体, ルビー片とともに入れられ, 加圧は上下のアンビルの間隔を縮めることにより行なわれる。圧力媒体としてはメタノールとエタノールを体積比 4 対 1 で混合した液 (104 kbar まで固化しない) がよく使われる。セル内の圧力はルビー中の Cr³⁺ イオンによる蛍光の R₁ ライン

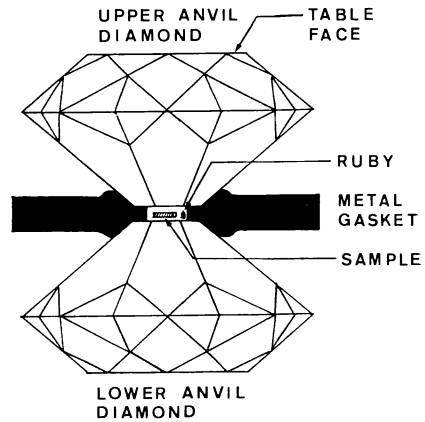


図 7 ダイヤモンドアンビルの原理図

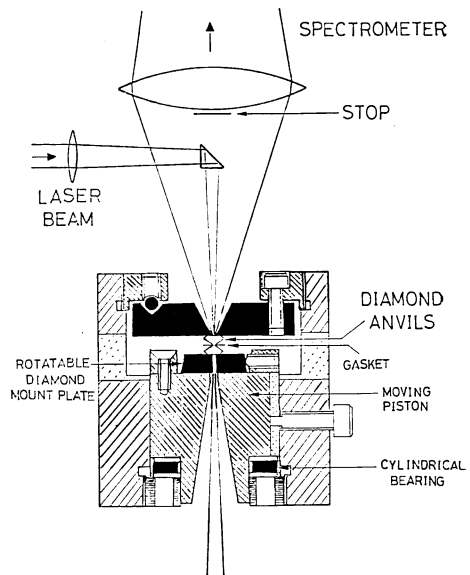


図 8 ダイヤモンドアンビル内の試料のラマン分光測定を行なうための後方散乱配置の光学系

の圧力シフト (0.36 Å/kbar) より求められる。ダイヤモンドアンビルでの測定では, 前方散乱, 後方散乱, 直角散乱のすべてが可能であるが, 後方散乱が比較的容易であり, その光学系を図 8 に示す。測定例として非線形光学結晶のバナナ BaNaNb₅O₁₅(BNN) のスペクトルの圧力依存性を図 9 に示す⁵⁵⁾。22 kbar の不整合相転移とともにない低波数モード (矢印) が加圧とともにハード化し, 50 cm⁻¹ のモードと一緒にするのがわかる⁵⁶⁾。これは対称性の低下により分裂していたモードが高圧下の対称性の高い相に転移することにより縮退した結果を示している。またこの圧力誘起相転移に際しては, NbO₆ 八面体の内部振動モードが顕著な圧力変化を示すことも明

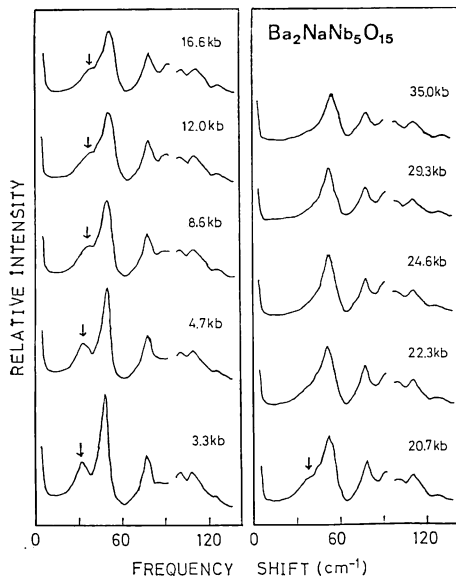


図9 Ba₂NaNb₅O₁₅ のラマンスペクトルの圧力依存性
矢印のモードが相転移に際して変化する。

らかにされた⁵⁵⁾。

次に高温の測定であるが、昇温は容易であるから高温で増大する可視域の熱放射をいかに避けるかが問題となる。その対策としては以下の四つがある。

- (1) 測定波長範囲以外の光は帯域フィルターで除く。
- (2) 試料表面における照射ビームのスポットサイズをできるだけ小さくし、その照射領域からくる光だけを分光器に導く。このためには入射スリット上の結像を調べ、その大きさのピンホールをスリットの前に置く。
- (3) 照射光に強度変調をかけ、ロックインアンプでラマン散乱光の成分のみを抽出する。
- (4) 照射光の波長をできるだけ短くする。

しかし、いずれにしても試料の照射領域からのラマン成分とその波長域の熱放射成分の比が大きくなるとともに測定は困難になる。一方、セルの形状としては温度勾配を少なくするために円筒型ヒーターの中央部に試料を置き、両端に光学窓をつけ後方散乱配置で測定するのがいちばんよい。測定例としては、1,342°C で強誘電相転移を起こす Sr₂Nb₂O₇ のソフトモードの温度依存性を図10に示す。スペクトル上の 50 cm⁻¹ 付近のピークが昇温にともない低振動数側へシフトし、同時にピークの線幅も増大して非調和性が増大していく様子がわかる⁵⁸⁾。

他に高温の研究として、Elliott らによるはたる石型

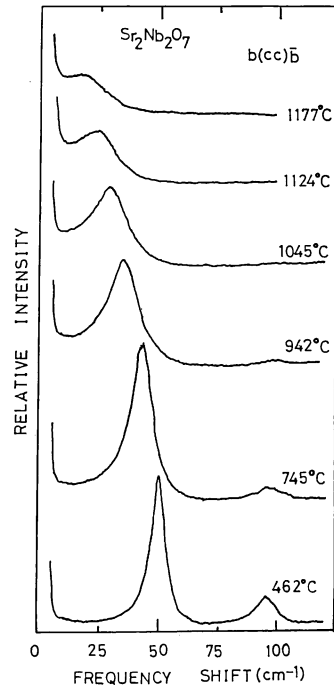


図10 Sr₂Nb₂O₇ の強誘電相転移 ($T_c=1,342^\circ\text{C}$) にともなうソフトモードの温度依存性

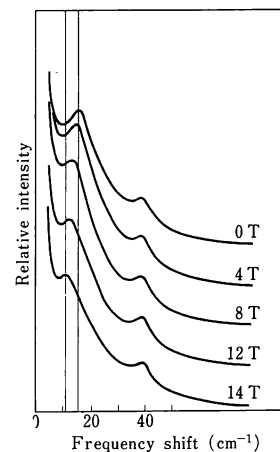


図11 強誘電体 SbSI のソフトモードの磁場依存性

結晶の高温における超イオン伝導体への転移に関する研究がある⁵⁹⁾。測定は1,147°C の高温まで行なわれ、ラマンスペクトル上のピーク位置およびその形状の温度変化を、 T_c 以上では格子欠陥に誘起される低波数レスポンス、 T_c 以下ではフォノンの3次と4次の非調和性により説明している。

また最近、電子-フォノン相互作用を調べるために強磁場下でラマン分光測定が行なわれるようになってき

た。強誘電体 SbSi では 14 T まで磁場を印加してソフトモードの変化が測定されている (図 11)。この磁場効果は、磁場を強誘電軸 (c 軸) 方向に印加したときは起こらず、 c 軸と垂直方向に印加したときに生じており、S イオンの 3p 電子が強くソフトモードと結合していることが結論されている⁶⁰⁾。

7. む す び

ラマン分光法の測定手段としての特徴は、非接触、非破壊で微小領域の高分解能測定が可能な点にある。また、得られる情報も原子間の結合力、電子準位等豊富であり、化合物の同定、不純物の検出およびその結合状態、構造の乱れなど、従来の分析手段では得にくかった性質も調べることができる。一方、測定技術も空間フィルターによる迷光比の改善、高感度低ノイズのマルチチャンネル検出器の開発などにより迅速で高精度のデータが取れるようになり、また微弱な散乱光を高分解能で分光するために、可視域のフーリエ変換型分光器の適用も試みられている。

一般に材料の評価は数種類の分析器を併用して行なうが、ラマン分光法は光学測定に限らず、X線、電子線、イオンビーム、超音波ビームなどを使う測定手段との組合せが可能であり、この方面においても今後の発展が期待されている。なお、本稿では紙面の都合により多くの興味深い研究を割愛せざるをえなかった。また文献、図面も挙げ始めるときがないのでごく限られたものに留めたが、解説、総説、単行本なども多く引用したので、その中の図面および引用文献もご覧願いたい。また、最近の論文も含めて幅広く文献を調べたい方は引用文献 61)、62) なども参照されたい。

文 献

- 水島三一郎, 島内武彦: 赤外線吸収とラマン効果 (共立出版, 東京, 1958)。
- 島内武彦, 田岡三生, 原田一誠編: レーザーラマン分光学とその応用 (南江堂, 東京, 1977)。
- 坪井正道, 田中誠之, 田岡三生: 赤外・ラマン・振動, **I, II** (南江堂, 1983)。
- P. R. Carey: ラマン分光学, 伊藤絃一, 尾崎幸洋訳 (共立出版, 東京, 1984)。
- R. Loudon: Adv. Phys., **13** (1964) 423。
- J. L. Birman: *Theory of Crystal Space Groups and Lattice Dynamics* (Springer-Verlag, Berlin, 1984)。
- M. Cardona and G. Güntherodt: *Light Scattering in Solids, I ~ IV* (Springer-Verlag, Berlin, 1975-1984)。
- 小島誠治, 浅海勝征, 中村輝太郎: 固体物理, **14** (1979) 691。
- G. E. Delvin, J. L. Davis, L. Chase and S. Geschwind: Appl. Phys. Lett., **19** (1971) 138。
- C. H. Henry and J. J. Hopfield: Phys. Rev. Lett., **15** (1965) 964。
- H. Ibach and D. L. Mills: *Electron Energy Loss Spectroscopy* (Academic Press, New York, 1982)。
- B. Dorner: *Coherent Inelastic Neutron Scattering in Lattice Dynamics* (Springer-Verlag, Berlin, 1982)。
- 原田仁平, 寺内 暉, 岩崎 博: 特集「散漫散乱による物質研究」. 日本結晶学会誌, **26** (1984) 1。
- W. Eisenmenger, K. L. Laßmann and S. Döttinger: *Phonon Scattering in Condensed Matter* (Springer-Verlag, Berlin, 1984)。
- 湖田資勝: 固体物理, **18** (1983) 657。
- 佐々木芳郎, 仁科雄一郎: 分光研究, **33** (1984) 3。
- 山田晴河: 分光研究, **30** (1981) 269。
- 北川禎三, 宮沢辰雄: 分光研究, **27** (1978) 127。
- A. Weber: Raman Spectroscopy of Gases and Liquids. Topics in Current Physics, **11** (1979)。
- 清水 浩, 小林喬郎, 稲場文男: 応用物理, **42** (1973) 889。
- 新井敏弘: 超微粒子 (アグネ技術センター, 東京, 1984) p. 55。
- J. Sapriel, J. C. Michel, J. C. Tolédano, R. Vacher, J. Kervarec and A. Regeny: Phys. Rev., **B28** (1983) 2007。
- 大成誠之助: 分光研究, **27** (1978) 3。
- 古谷圭一: 化学の領域, **34** (1980) 13。
- M. Delhaye and P. Dhamelincourt: J. Raman Spectrosc., **3** (1975) 33。
- G. J. Rosasco: Adv. Infrared Raman Spectrosc., **8** (1980) 233。
- 中島信一: 固体物理, **16** (1981) 542。
- 中村新男: 固体物理, **14** (1979) 665。
- 小島誠治: 分光研究, **32** (1983) 96。
- 腰塚直己: 固体物理, **17** (1982) 123。
- M. S. Feld and V. S. Letokhov: *Coherent Nonlinear Optics* (Springer-Verlag, New York, 1979)。
- D. R. Clarke and F. Adar: Proc. Conf. Advances in Material Characterization (Plenum Press, New York, 1983) p. 199。
- D. R. Clarke and F. Adar: J. Am. Ceram. Soc., **65** (1982)。
- 熊田明生: 応用物理, **43** (1974) 443。
- I. W. Shepherd and J. R. Barkley: Solid State Commun., **10** (1972) 123。
- W. Cochran: Adv. Phys., **9** (1969) 387。
- T. Shigenari: Phys. Lett., **46A** (1973) 243。
- 小島誠治, 中村輝太郎: 日本結晶学会誌, **24** (1982) 403。
- S. Kojima and T. Nakamura: J. Phys. (Paris), **42** (1981) C 6-767。
- M. H. Brodsky, M. Cardona and J. J. Cuomo: Phys. Rev., **B16** (1977) 3556。
- G. Lucovsky, R. J. Nemanich and J. C. Knights: Phys. Rev., **B19** (1979) 2064。
- S. Kojima: (unpublished)。
- R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S. S. Chao, S. C. Lee and K. Tanaka: Appl. Phys. Lett., **40** (1982) 534。
- R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, J. Doehler and S. R. Ovshinsky: Solid State Commun., **46** (1983) 79。
- C. M. Hartwig: J. Chem. Phys., **66** (1977) 227。
- G. H. A. M. van der Steen and H. van der Boom: J. Non-Cryst. Solids, **23** (1977) 279。
- J. Stone, A. R. Chraplyvy and C. A. Burrus: J. Non-Cryst. Solids, **69** (1984) 145。
- P. Dumas, J. Lorset, W. Carvalho, Y. Levy and X. Neuman: J. Non-Cryst. Solids, **47** (1982) 239。

- 49) M. Froelicher, A. Hugot-Le Goff, C. Pallottu, R. Dupeyrat and M. Masson: *Passivity Met. Semicond.* (1983) 101.
- 50) A. S. Barker, Jr. and A. J. Sievers: *Rev. Mod. Phys.*, **47**, Suppl. 2 (1975) S1.
- 51) 河東田隆, 中村友二: *応用物理*, **50** (1981) 69.
- 52) 中島信一, 三石明善: *応用物理*, **53** (1984) 558.
- 53) A. Jayaraman: *Rev. Mod. Phys.*, **55** (1983) 65.
- 54) J. R. Ferraro: *Vibrational Spectroscopy at High External Pressures* (Academic Press, Orlando, 1984).
- 55) S. Kojima, T. Nakamura, K. Asaumi, M. Takashige and S. Minomura: *Solid State Commun.*, **29** (1979) 779.
- 56) S. Kojima and T. Nakamura: *Ferroelectrics*, **25** (1980) 589.
- 57) 青木勝敏: *固体物理*, **19** (1984) 499.
- 58) S. Kojima, M. S. Jang, K. Ohi and T. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50** (1981) 2787.
- 59) R. J. Elliott, W. Hayes, W. G. Kleppmann, A. J. Rushworth and J. F. Ryan: *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **360** (1978) 317.
- 60) L. C. Brunel, G. Landmehrer, A. Bussmann-Holder, H. Bilz, M. Balkanski, M. Massot and M. K. Ziolkiewicz: *J. Phys. (Paris)*, **42** (1981) C6-412.
- 61) 赤外ラマン研究会編: *赤外ラマン文献集* (赤外ラマン研究会, 東京大学化学教室田隅研究室内).
- 62) *Proc. IXth Int. Conf. Raman Spectroscopy* (Tokyo 1984).
- 63) G. J. Rosasco: *Proc. 6th Int. Conf. Raman Spectroscopy* (1978) p. 389.
- 64) G. J. Rosasco: *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 7 (Heyden & Son Ltd., London, 1980).
- 65) M. E. Andersen and R. Z. Muggli: *Anal. Chem.*, **53** (1981) 1772.