

光 散 乱 分 光

三 石 明 善*

物質に単色光を入射して、例えば(図1参照)直角方向から散乱光を分光測定すると一般に三種類のスペクトルが得られる。第一は入射光と同じ波長の散乱光でレイリー (Rayleigh) 成分である。第二はこのレイリー成分から波数差にして数 cm^{-1} (周波数で約 10^{11}Hz , $1\text{cm}^{-1}=3\times 10^{10}\text{Hz}$) までのスペクトル域に最大3本のバンドがレイリー線を中心に対称の位置に現われる。これがブリュアン (Brillouin) 成分である。第三はレイリー線から波数差にして最高約 $4,000\text{cm}^{-1}$ までの領域に物質によって1本から数10本のバンドがやはり左右対称に(強度は温度により異なる) 現われる。これがラマン (Raman) 成分である。これらは入射光子が物質中で弾性的に散乱されたのがレイリー散乱, 非弾性的に散乱されたのがブリュアン及びラアン散乱と考えられる。後者の場合入射光, 散乱光及び物質中の散乱に関する励起のエネルギー及び運動量をそれぞれ $(h\nu_0, \mathbf{k}_0)$, $(h\nu_s, \mathbf{k}_s)$, $(h\nu, \mathbf{q})$ とすれば, これらの間には

$$h\nu_0 = h\nu_s \pm h\nu \quad (1)$$

$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_s \pm \mathbf{q} \quad (2)$$

の関係があり, それぞれエネルギーと運動量の保存則に対応する。

いま固体を対象に考えると, ブリュアン散乱の場合は関与する励起は音響フォノンであり, ラマン散乱の場合は光学フォノン, 自由電子の集団励起と個別励起, 不純物電子準位間のせん移, 反強磁性体やフェリ磁性体のマグノンなどで, 固体の重要な励起の多くが含まれる。従って光散乱スペクトル(ここではレイリー散乱は考えない)の研究から, 物理的には物質中のこ

れらの基本的な励起に関する知見が得られると共に, 結晶構造, 構造相変化, 不純物の定性, 定量分析などの研究が行える。

ブリュアン効果は1922年にブリュアンによって理論的に予言され1930年にグロス (Gross) によって実験的に観測された現象であり, ラマン効果は1928年にラマンによって発見された効果で50年あまりの歴史を持っている。非常に弱い散乱光を測定するので, 以前は写真乾板に数時間から数日に亘る露光を必要とするなど実験的に困難な面もあり, 特定のグループにより主に分子構造の研究が行なわれていたに過ぎなかった。1960年に発見されたレーザーは, 光散乱分光の励起光源として最適の特性を備え, 1964年からレーザーを用いた光散乱分光が“revival interest”を喚起し, 従来考えられなかったような多方面の多彩な発展を示してきている。

ラマン散乱で測定されるエネルギー領域は丁度赤外分光の領域に相当し, ラマン分光は赤外域の現象をより測定の容易な可視域に還元して測定するものとも考えられる。勿論両者それぞれの特色を持ち, 選択則なども異なるのでどちらかと言えば相補的な関係にあり, 両者を併用すればより豊富な知見が得られる。

筆者らの研究室では従来の赤外分光による研究に加えて1968年頃から光散乱分光の研究を行っているので, ここでその若干について述べる。

1. トリプルパスファブリ・ペロー干渉計の試作

極低波数域の光散乱の測定はレイリー光が非弾性散乱光に対して著しく強度が大きいため非常に困難を伴っている。このためラマン散乱では試料によるが一般に 20cm^{-1} 以下の領域(光散乱での波数はレイリー線からの波数シフト即ち(1)式の ν を意味する)の測定はラマンバン

* 三石明善 (Akiyoshi MITSUISHI), 大阪大学, 工学部, 応用物理学科, 教授, 理学博士, 光物性

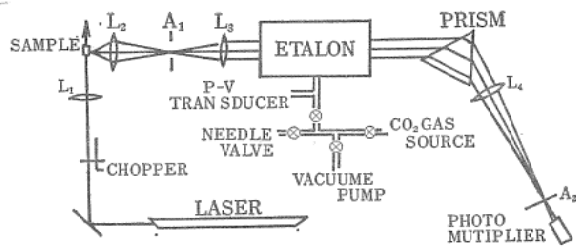


図1 高コントラストファブリ・ペロー干渉分光装置の光学系

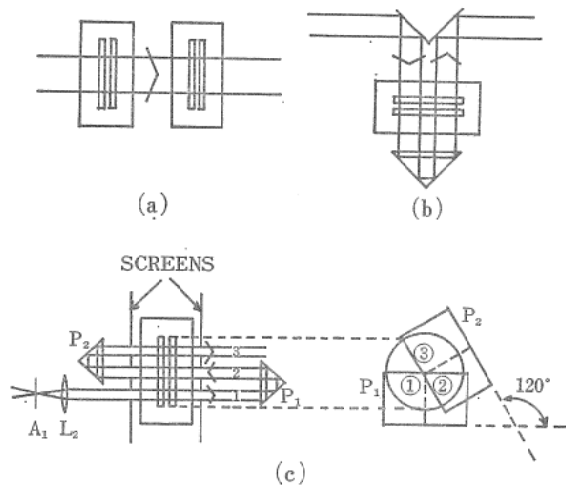


図2 エタロンの配列。(a)タンデム (b)ダブルパス (c)トリプルパス

ドがレイリー散乱の裾に埋れて測定が容易でないことが多い。またブリュアン散乱でも従来のシングルパスのファブリ・ペロー干渉計を用いた測定では対象に限られる。近年サンダーコック (Sandercock) が多重パスのファブリ・ペロー干渉計を製作し非常に良好な結果を得ている。そこでそれを応用して 20cm^{-1} 以下の領域に対する迷光レベルの低いラマン及びブリュアン散乱測定用の分光装置を試作した。図1は全体の光学系で、励起光源にアルゴンレーザー (488.0nm と 514.5nm) を用い、気圧掃引方式で光電子増倍管の出力はロックイン増幅器を経て記録される。エタロン部は自由スペクトル領域 20cm^{-1} (スペーサー 0.25mm) の二組のエタロン (Aは反射率82%, Bは96%) を用いて、図2に示されるように(a)タンデム (並列) に、又は(b)一組をダブルパスか(c)トリプルパスに使えるようにしてある。このようにして迷光レベルを著しく下げることができる。図3はダイヤモンドのブリュアン散乱でタンデムで辛うじてレ

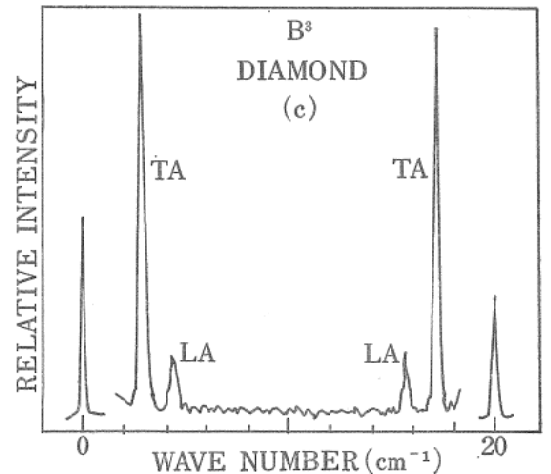
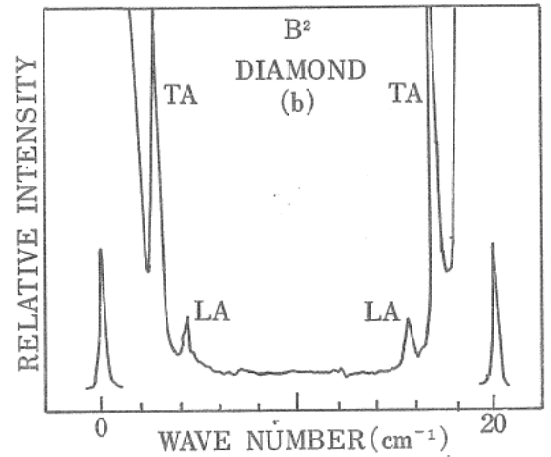
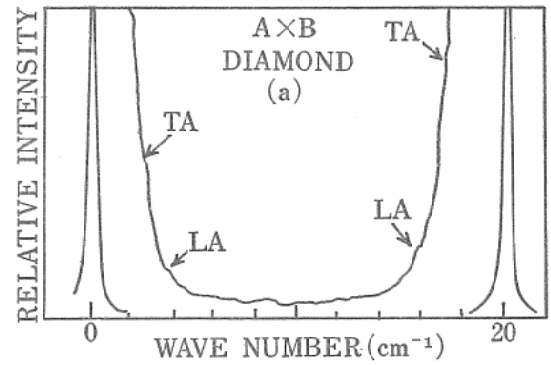


図3 ダイヤモンドのブリュアンスペクトル。(a)タンデム (b)ダブルパス (c)トリプルパス

イリーテイルに肩として見られるバンド(a)がダブルパス(b), トリプルパス(c)になるにつれて明白に分離できている (TAは横波音響フォノン, LAは縦波音響フォノン)。このようなブリュアン散乱を、入射光と散乱光の進行方向と偏光方向を適切に組合せて測定することにより、波数シフトから弾性定数が、バンドの強度から光弾性定数が求められる。この装置を用いて若干の分子気体の回転ラマンスペクトルや層状化合物 HgI_2 の rigid layer mode など

測定されている。

ダイヤモンドの場合は数 cm^{-1} という高い波数にブリュアンバンドが現われるが、一般にはブリュアンバンドは 1 cm^{-1} 以下の波数シフトで観測される。このため気圧掃引で自由スペクトル領域 $1.67, 0.83, 0.42, 0.25 \text{ cm}^{-1}$ (スペーサー 3, 6, 12, 20mm) と変化できるトリプルパスのファブリ・ペロー干渉計も最近製作し、現在 KH_2PO_4 , KD_2PO_4 とその混晶のブリュアンスペクトルと強誘電相変化の関連などを調べている。

2. 格子振動によるラマン散乱

単位胞に s ケの原子を含む結晶では $3(s-1)$ ケの光学分枝があり、その $\mathbf{q}=0$ のモードが結晶の対称性に応じて一次のラマンスペクトルや赤外スペクトルに観測される。ラマン散乱は比較的小さな試料でしかも短時間で全赤外域に相当する測定ができるので格子振動の研究には有力な手段である。格子振動の問題としては結晶構造との関連、強誘電体にみられるソフトモードやその他の構造相変化、フォノン相互又は極性横波光学 (TO) フォノンとフォトン (ポラリトン) 及び極性縦波光学 (LO) フォノンとプラズモンなどの結合 (coupling) が興味あるテーマである。

例えば GaSe は層状の化合物であるが若干のポリタイプがある。主なものは対称中心のある $D_{4h}^{1/2}$ 対称性の β 型と対称中心のない D_{3h}^1 の ϵ 型である。詳しいことは省略するが β 型では 6 本、 ϵ 型では 5 本のラマンバンドがあって前者ではラマン赤外共に活性なバンドは存在しないが後者では存在することが予期される。常温におけるラマンスペクトルは図 4 のようになり数だけからは β 型と一致しそのように同定した人もいる。我々は試料の温度を上げて第一エキシトンの波長を励起光の波長に近づけるときに生じる共鳴ラマン効果から 250 cm^{-1} のバンドが LO モードであること、さらに赤外スペクトルの測定から 20 cm^{-1} のバンドが赤外にも活性であることを見出し、この結晶が ϵ 型であることを示した。このようにラマン散乱は結晶構造に関連して有用な知見を与える。

その他、ソフトモード関係で KH_2PO_4 と

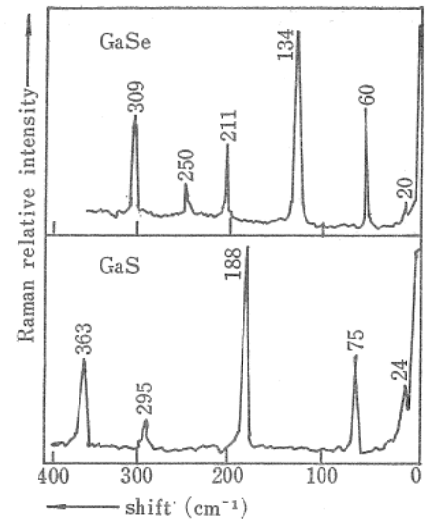


図4 GaSe と GaS のラマンスペクトル

KD_2PO_4 及び両者の混晶、連成 (coupled) モード関係では KNbO_3 のポラリトン、 ZnTe の LO フォノン-プラズモン結合などのラマン測定を行なった。

3. 不純物によるラマン散乱

結晶中に不純物を導入すると母体格子の振動スペクトルが擾動され二つの効果が示される：(i)規則格子では $\mathbf{q}=0$ の光学モードの中選択則で許されるものだけがラマン (及び赤外) スペクトルに観測されるが、不純物の導入によりすべての振動モードが多少とも活性になり連続スペクトルを与える。(ii)不純物によってはその不純物に局在した特有な振動モードが生じる。また半導体のドナーやアクセプターも特有の電子準位を与え、その準位間の電子 (正孔) せん移によるスペクトルがやはりラマン (及び赤外) 分光で測定される。これらの研究は結晶中の不純物の振舞を知る上で重要なばかりでなく、データが集積されれば不純物の定性・定量分析への応用も考えられる。

不純物振動モードの研究は赤外分光の手法を用いて II-VI 族 (ZnS , ZnSe , ZnTe , CdS , CdSe) 及び銀ハライド (AgCl , AgBr) に種々の不純物を導入して多くの研究を行なった。ラマン分光では不純物濃度が小さい場合 (1% 以下) 散乱強度が弱く装置面での今後の性能改善が必要である。

浅い電子準位 ($< 0.1 \text{ eV}$) のスペクトルにつ

いては従来 Si, Ge の IV-IV 族や GaP, GaAs, InSb などの III-V 族について多くの研究がなされ、赤外検知器などへの応用へ発展しているのは周知の事実である。しかし II-VI 族については比較的研究が少ない。最近研究室で ZnTe にアクセプターの Li, P, As をドーピングした結晶についてラマン散乱と赤外スペクトルを測定した。3本のラマンバンドと5~6本の赤外吸収バンドがそれぞれ観測された。ラマンバンドはアクセプターの $1S_{3/2}$ の基底状態から $2S_{3/2}$

と $3S_{3/2}$ 準位へのせん移及び前者の LO フォノン側帯と同定され、同様に赤外バンドも $1S_{3/2}$ から $2P$ マニホールド (manifold) へのせん移及びその LO フォノン側帯に同定され、理論的計算との比較検討が行なわれている。極性結晶の不純物せん移の研究の場合赤外スペクトルでは非常に強い TO フォノンバンドの吸収に妨害される場合があるが、ラマン散乱ではそれが少く今後の発展が期待される。