講 座**散乱とその応用
第3講 ラマン散乱—応用(I)**

小 島 誠 治

筑波大学理工工学系 茨城県つくば市天王台 1-1-1 (〒305)

(1995年4月24日受理)

キーワード：結晶，ガラス，相転移，フォノン，ポラリトン，ラマン，ソフトモード

**Scattering Phenomena and Their Applications to the Spectroscopy
III. Applications of Raman Scattering (I)**

Seiji KOJIMA

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received April 24, 1995)

Key words: Crystal, Glass, Phase Transition, Phonon, Polariton, Raman, Soft mode

1. はじめに

本講座第3講では前回の「ラマン散乱の基礎」に引き継ぎラマン散乱の応用について述べる。現在ではラマン分光法は物理学，化学，薬学，生物学から工業的用途に至る様々な分野で広く使われており，各分野において詳しい単行本が出版されている。またその最近の進展についての概要は隔年で開かれるラマン分光国際会議^{1,2)}のプロシーディングスなどを通じて知ることができる。この3講は二部からなるが(I)では，物理，応用物理の分野における応用について述べる。この場合は固体のラマン散乱が主となるが，それでもその対象は半導体，超伝導体，誘電体，ガラス等多岐にわたる。この内，高温超伝導体の微量不純物の高感度検出，相の同定等やポーラスシリコンにおける微結晶サイズの評価については既に昨年の講座第5講³⁾，6講⁴⁾に述べられている。また，半導体のフォノン—プラズモン結合モード⁵⁾，層状物質のインターカレーション⁶⁾，非晶性固体のフラ

クタル構造のラマン散乱⁷⁾については最近の分光研究に記事がある。そこで本稿ではこれ等の話題には触れず，基礎的立場から固体物性の基本となる結晶のフォノン，ポラリトンによるラマン散乱，ガラスの低エネルギー励起による散乱，ならびに最近よく使われるダイヤモンドアンビルによる高圧下の測定について述べることにする。

2. 結晶の構造相転移とソフトモード

結晶の構造相転移は，ある温度あるいは圧力において原子が平衡位置から微小に変位し，それにより結晶構造が変化する現象である。その際に結晶のもつ対称性も必ず変化するために，ラマン活性なモードの数も変化する。このような静的変化に対し動的変化を反映しているのがソフトモードである。一般に，転移温度（圧力）付近では，原子がわずかな外力に対して変位しやすい状態になっており，その結果このような変位に対応する格子振動モードの振動数はきわめて低くなっている。またこ

のような低振動数モードは転移温度に近付くほどその振動数は低くなり、ソフトモードと呼ばれている。このようなソフト化は強誘電相転移の場合はイオンの電子雲の重なりによる短距離力と、双極子間の長距離力の符号が逆で、それらが相殺することに起因する⁸⁾。その後、強誘電性をともなわない様々なタイプの相転移について多くのソフトモードが見いだされており、広範な相転移の分野で共通した基礎的概念となっている。一般に、ソフトモードは高対称相で縮退があったとしてもその内の少なくともひとつは低対称相で全対称振動モードとなりラマン活性となる。このモードは多くの場合 50 cm^{-1} 以下の低振動数領域に現われるが、透明な単結晶の場合には散乱光をダブルモノクロメータで分光することにより調べることができる。

図1に層状ペロフスカイト酸化物 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ の 170°C におけるブリルアンゾーンのゾーン境界で不安定化が起こるゾーン境界構造相転移のソフトモードを低温側の低対称相で後方散乱により測定したスペクトルの温度依存性を示す⁹⁾。この場合は高対称相でのソフト化はブリル

図1 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ のソフトモードのラマン散乱スペクトル。

アンゾーン境界で起こるため波数ベクトルの小さいところをとらえるラマン散乱では測定できないが、低対称相ではゾーン中心の Γ 点にくるので全対称振動モードとしてラマン活性となる。室温で 56 cm^{-1} の全対称振動モードは転移温度に近付くとともに次第にソフト化している。また、ソフトモードはゾーン中心や境界の転移に限らず、不整合相転移においてもみられ、この場合は対称性の変化の仕方によっては振幅モードと位相モードに分離する¹⁰⁾。

一方、セラミクス試料では表面付近の反射によりレーリ成分が極めて強くなり、低振動数領域の測定は従来のダブルモノクロメータでは困難であった。このため単結晶が得にくい物質については低振動数領域の情報が得られていなかった。ビスマス層状構造化合物はこのような場合に相当し、一般に単結晶の育成が困難なためセラミクス試料で測定が行なわれることが多い。近年高温超伝導体としても脚光を浴びたが、 $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ 型 ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}\cdots, \text{B}=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}\cdots$) の化合物は強誘電性を示すことが知られている。この多くは変位型と考えられていたが、そのソフトモードはあまり調べられていなかった。しかし、最近の加分散型のトリプルモノクロメータでは比較的容易に測ることができる。その測定例としてキュリー温度が 790°C の $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ で観測されたソフトモードを図2に示す¹¹⁾。室温のスペクトルで 57 cm^{-1} のピークが剛体層モード、 23 cm^{-1} のピークが

図2 層状化合物 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の強誘電相転移にもなう低振動数ラマン散乱スペクトルの温度依存性。

図3 層状化合物 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の強誘電相転移のソフトモードの振動数の自乗の温度依存性.

ソフトモードである. またこのようなソフトモードはキュリー温度が 530°C の $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ でも見いだされた. それらの振動数の自乗は図3のように $(T_c - T)$ に比例して変化しており ($T_0 > T_c$), この一連の層状化合物の強誘電相転移は変位型の一次転移であることが明らかとなった.

一方, 前回の講座で述べられているように赤外活性のフォノンモードは電磁波と結合してフォノン・ポラリトンを形成する. ポラリトンの分散は入射光の波数ベクトル

図4 ポラリトンの分散関係を調べる為の前方散乱の光学系.

ルに比べてやや小さい領域で顕著であるため, 図4に示すような光学配置で前方散乱光の角度依存性を測定することによりこの分散関係を調べることができる. ポラリトンの研究は, 一時はチューナブルレーザーへの応用の目的から多くの研究がなされた時期もあったが, 構造相転移の研究ではソフトモードのポラリトンが調べられている. これは, ソフトモードが複数ある場合や過減衰の場合にその振動数を決めるのに有効であり, またその波数が小さい領域の分散は電気的には測りにくい高周波の誘電率を与える. チタン酸バリウムで前方散乱により測定された $A_1(z)$ ポラリトンのスペクトルを図5に, その結果から得られた分散関係を図6に示す¹²⁾. さらに

図5 チタン酸バリウムの $A_1(z)$ フォノンポラリトンの前方散乱スペクトルの角度依存性.

図6 チタン酸バリウムの $A_1(Z)$ フォノンポラリトンの分散関係.

最近ではフェムト秒パルスレーザーにより時間領域で測ることも可能となり分散曲線の乱れから低エネルギー領域の励起状態を調べることに使われている.

3. ガラス転移とボソンピーク

単純な液体は別にとすると、一般に液体は過冷却状態を経てガラス状態へと転移する. この場合にもガラス転移にともなう静的な構造の変化を反映して分子基の特性振動の変化, たとえば水酸基の振動バンドの変化から水素結合間距離の変化などを知ることができる¹³⁾. 一方, 動的な観点からガラス転移はガラス形成物質に特有な α 緩和が Arrhenius 則にしたがう強い液体 (strong liquid) と Vogel-Fulcher 則にしたがう弱い液体 (fragile liquid) に分けられる. この後者では緩和時間がガラス転移点に近付くにつれて急激に増大し, 一見相転移と類似した振る舞いに見えることから, そのダイナミクスがモード結合理論等により盛んに研究されている. 典型的なガラス形成物質として知られ, また弱い液体に属するプロピレングリコールの低振動数スペクトルのガラス転移にともなう変化を図7に示す. 高温側の幅の広いレーリーウイングは主として α 緩和の寄与が大きく, 温度の低下とともに緩和時間が急激に増大するためにその線幅は狭くなり, 代わって 40 cm^{-1} 付近にピークが現われる. 一方, ガラスの低振動数ラマンスペクトルには, ボソンピークと呼ばれる数十 cm^{-1} にピークをもつブロードな形状のスペクトルが共通してみられる. この起源については1970年代より様々な議論がなされてきているが, Martin と Brenig による disorder

図7 プロピレングリコールの液体・ガラス転移にともなうラマン散乱スペクトルの温度変化.

図8 プロピレングリコールのガラス状態におけるボソンピーク.

induced model が比較的よく解析に用いられる. このモデルでは, 並進対称性を欠くランダムな構造のために色々な大きさの波数ベクトルをもつ音響フォノンによる変位が光弾性効果を介して誘電率に変化を引き起こすとの考えにより低振動数域の一次ラマン散乱強度を与えている. その際に光弾性定数の揺らぎの相関として中間相関距離 σ が導入される. このモデルによりフィッティングをしたプロピレングリコールのボソンピークを図8に示す¹⁴⁾. 点線は相関関数としてガウス関数を, 実線は指数関数にとった場合である. 多くのガラスのボソン

ピークは指数関数にすることでその形状をかなりよく再現できる。

4. 高圧下の構造相転移

ラマン分光法の長所のひとつは、試料に照射するレーザー光を細く絞ると微小な領域からの散乱のみで測定が行なえることであり、超高圧、極低温、超強磁場下などの極端条件下の物性研究にも用いられている。構造相転移は一般に短距離力と長距離力のバランスの変化に起因

図9 ダイヤモンドアンビルの断面図。

図10 ダイヤモンドアンビルセルを用いた後方散乱測定。

図11 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ の圧力誘起強弾性相転移におけるラマンスペクトルの圧力依存性。

することが多いが、静水圧の印加は主として短距離力を大きく変化させる。このため相転移温度は圧力に対し顕著に変化し、また圧力により新たな相転移を起こす。1970年代より使われはじめた超高圧発生用のダイヤモンドアンビルセル(図9)は、対向したアンビルの距離を縮めることによりガasket内の試料に数十ギガパスカルの圧力が容易にかけられる。試料の大きさは数十ミクロン程度に制限されるがラマン散乱では入射ビームのスポットサイズを絞ることにより図10に示すような配置で後方散乱測定が可能となる。図11には強弾性体 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ の圧力誘起相転移を調べた例を示す。常圧で 32 cm^{-1} のモードが 2.2 GPa で消え、高圧相では強弾性が消失していることがわかる¹⁵⁾。

5. おわりに

本稿ではラマン散乱の標準的な応用についてその基礎を述べたが、現在のラマン散乱の研究は、共鳴ラマン、時間分解ラマン、非線形ラマン、超高感度ラマン、表面増強ラマン散乱など様々な方向に発展している。これらには色々な測定技術の進歩や新しい科学の展開が密接に関連しており、今後のこの分野の広がりはさらに大きく発開するものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 橋本慎二, 原田一誠: 分光研究 **39**, 295 (1990).
- 2) 小島誠治: 分光研究 **41**, 395 (1992).
- 3) 垣内眞人, 八島正知, 吉村正弘: 分光研究 **43**, 320 (1994).
- 4) 金光義彦: 分光研究 **43**, 385 (1994).
- 5) 深沢亮一, 大久保優晴, 太田公広: 分光研究 **40**, 215 (1991).
- 6) 関根智之: 分光研究 **40**, 3 (1991).
- 7) 辻見裕史, 中山恒義: 分光研究 **42**, 205 (1993).
- 8) R. A. Cowley: Phys. Rev. **134**, A981 (1964).
- 9) S. Kojima, K. Ohi, and T. Nakamura: Solid State Commun. **35** 79 (1980).
- 10) 小島誠治: 固体物理 **23**, 557 (1988).
- 11) S. Kojima, R. Imaizumi, S. Hamazaki, and M. Takashige: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 5559 (1994).
- 12) S. Kojima: Ferroelectrics **52**, 171 (1983).
- 13) S. Kojima: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 2223 (1993).
- 14) S. Kojima: J. Mol. Struct. **294**, 193 (1993).
- 15) S. Kojima, T. Nakamura, T. Asaumi, M. Takashige, and M. Minomura: Solid State Commun. **29**, 779 (1979).