

質問コーナー

「物性なんでも Q&A」第 17 回 ラマン散乱

科学技術振興機構(JST) 佐藤勝昭

このコーナーでは、小生のホームページの「物性なんでも Q&A」コーナーに寄せられた質問と回答の中から、結晶工学関係者にご関心のありそうなものをピックアップしてご紹介しています。今回は、結晶工学関係者もよく用いる「ラマン散乱」に関する質問をご紹介します。

分類	番号	質問内容	所属
光物性	843	フォノン閉じ込めモデルによるラマン散乱スペクトル	大学院生
光物性	934	ラマン散乱の解釈	企業研究者
光物性	1059	ラマン散乱による結晶歪みの評価	大学生
光状態	1159	反転対称のある系の赤外吸収とラマン散乱	大学生
光物性	1201	シリコンのラマン散乱	大学院生

843. フォノン閉じ込めモデルによるラマン散乱スペクトル

(Date : Date: 2006/09/27 11:33)

Q: お忙しいところ失礼します。なんでもQ&AのHPを見ての質問です。

①ラマン散乱スペクトル形状からナノ粒子サイズを計算するフォノン閉じ込めモデルでは、計算式のどの部分が サイズによるピークシフトを表しているのでしょうか？

②フォノン閉じ込めモデルについて参考になるホームページ、文献を教えてください。

(Date: 2006/09/27 12:33)

A: E 君、佐藤勝昭です。

この質問は、あなたが、ゼミか何かの文献を読んでいて、その式に出くわしたのでしょうか。原則的には、指導教員か、先輩の博士課程学生、ポスドクなどに尋ねるべきでしょう。私は、フォノンとじこめモデルの具体的な計算式を存じ上げません。もしいま読んでおられる文献に出ているなら文献を送ってください。

シリコンナノ結晶に閉じこめられた音響フォノンのラマン散乱は 10 年くらい前に物理学会で議論されていましたが、その後の動きを知りません。

最近の文献では、

U Serincan et al: Characterization of Ge nanocrystals embedded in SiO₂ by Raman spectroscopy; *Semicond. Sci. Technol.* 19, 247-251 (2004)

およびその参考文献が参考になるのではないのでしょうか。

(Date: 2006/09/27 14:21)

Q2: 佐藤勝昭様

メールの返信ありがとうございます。

今読んでいる文献は、

Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura, Hidenori:
Microstructure and optical properties of free-standing porous silicon films: Size dependence
of absorption spectra in Si nanometer-sized crystallites, Phys. Rev. **B48**, 2827-2830 (1993)
I. Campbell: The effects of microcrystal size and shape on the one phonon raman spectra of
crystalline semiconductors; Solid state Commun. **58**. 739-741 (1986)

です。

(Date: 2006/10/02 15:46)

A2: E 君、佐藤勝昭です。

私の解釈を申し上げます。

Kanemitsu らの Phys. Rev. B48 (1993)の論文の(1)式は、Campbell の論文の(6)式の中にあ
る重み付け関数 $C(0,q)^2$ として、同論文の(5)式(ガウス型関数)を代入したものです。 Phys.
Rev.の式 (1)

$$I(\omega) = \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L^2 / 4a^2)}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^3q, \quad (1)$$

はスペクトルの形を表します。これをよく見ると、 q による積分をしていますが、ブリル
アン域のさまざまな q について

$$1/[\{\omega - \omega(q)\}^2 + (\Gamma_0/2)^2]$$

というローレンツ型分散式を作りそれらを足しあわせたものと考えられます。こ
こで、利いてくるのが重み付け関数 $\exp(-q^2 L^2 / 4a^2)$ です。この関数は、 $q=0$ を中心とする分
布を表すガウス関数ですが、ブリルアン域の端、すなわち $q=1$ では $\exp(-L^2/4a^2)$ となり、 L
が格子定数 a に比べ大きいと非常に小さい値になりますが、 L が a の程度だとそれほど小
さな値をとりません。これがサイズ依存性を決めています。

従って、 L が大きいと q の小さなフォノンしか寄与しないが、 L が原子サイズに近づく
と q の大きなフォノンまで関与することになります。

フォノンの周波数の q 依存性は Phys. Rev.の式(2)に出ていますように、

$$\omega(q)^2 = A + B \cos(\pi q/2) \quad (2)$$

で表されますから、 $q=0$ のフォノンの周波数 $\omega(0)$ は $\omega(0) = (A+B)^{1/2}$ 。 $q=1$ でのフォノン周波
数 $\omega(1)$ は $\omega(1) = A^{1/2}$ となります。

このため式(1)の積分は、 L が大きいときは $q=0$ の成分のみとなり、

$$I(\omega) = 1/[\{\omega - \omega(0)\}^2 + (\Gamma_0/2)^2]$$

という $\omega(0) = (A+B)^{1/2}$ を中心周波数とするローレンツ型で記述されます。これに対し、 L が
小さいときには、 $q=1$ の成分の寄与が大きくなり、中心周波数は $\omega(1) = A^{1/2}$ に近づく (小さ

くなる) こととなります。

また、線幅も、単一のフォノンのローレンツ型ではなく、たくさんのフォノンのローレンツ式の重ね合わせになるので、幅広くなるのです。

(Date: 2006/10/02 23:20)

AA: 佐藤勝昭様

お忙しい中、質問に答えていただきありがとうございました。

934. ラマン散乱の解釈

(Date: 2007/03/29 12:50)

Q: 佐藤勝昭様

はじめまして。私、A社のKと申します。佐藤先生のHPを拝見させていただきました。日本にこのように親切で素晴らしいHPがあるのかと、ひとりで勝手に感激している次第です。申し訳ありませんが、匿名でお願い致します。

私は現在、III-V系化合物半導体の応用技術開発に関わっており、解析として、ラマン分析をする必要があります。(目的:組成、結晶性、応力などを非破壊で測定したい)そこで質問があります。(ラマン等の知識は超初心者レベルですので、下記文章中に誤った記述や解釈があるかもしれません)

ラマンスpekトルのピーク位置と結晶の持つ面方位の関係は一義的に決まる、と思っておりますが、合ってますでしょうか？

もし、上記の認識で合っているとして、今、InSbの面方位(100)(110)(111)などとピーク位置の関係を調べているのですが、ネット上や文献ではなかなか見つけられない状況にあります。また、InSb以外にも、Inの酸化物、Sbの酸化物のピーク位置も知りたいのですが。何か検索できるHP、もしくは上記情報が分かる文献やHPをお知りでしたら、教えていただけると助かります。

また、ラマンスpekトルは市販のシミュレーションソフトなど存在するのでしょうか？もし存在するのであれば、紹介していただけますか？
以上、宜しくお願い申し上げます。

(Date: 2007/03/29 20:45)

A: K様、佐藤勝昭です。

お尋ねのラマン散乱spekトルですが、X線回折や電子線回折と異なって、格子振動の周波数に関する知見が得られる測定技術なので結晶面に対応する情報は、直接は得られません。

ラマン効果というのは、光子の非弾性散乱の効果です。試料に振動数 ν_0 のレーザー光を照射したとき、弾性散乱ならば同じ振動数 ν_0 の光が散乱されます。もし、レーザーを照射したことで物質中に何らかの励起が生じたとしますと、散乱光の周波数は、励起に要したエネルギーに相当する振動数 $\Delta\nu$ だけ低い $\nu_0 - \Delta\nu$ になるはずですが、励起としては、フォノン(格子振動)、マグノン(スピン波)、プラズモンなどの励起があります。

一般に最も強いのがフォノンによるもので、結晶の対称性などを反映しますが、基本的には原子の質量や結合力を反映した Δv の位置にピークが現れます。

詳しくは、その道の専門書をお読みください。

1059. ラマン散乱による結晶歪みの評価

(Date: Sat, 9 Feb 2008 06:58:12)

Q: 佐藤勝昭 様

いつもホームページを拝見、勉強させていただいております。私、大学工学部 3 年、K という者です。今回、ホームページを見て、初めて質問させていただきます。

今私はラマン散乱分光測定を行っており、ある希土類ガーネットのサンプルのラマン測定を行いました。ある 2 箇所の変数において希土類ガーネット薄膜のピークが観測され、1 つは、 $z(x,y)$ - z 、 $z(x',x')$ - z 配置でのみ観測されたので T_{2g} 、もう一方は $z(x,x)$ - z 、 $z(x',x')$ - z 、 $z(x',y)$ - z 配置でのみ観測されたため E_g モードとアサインしました。

ここで、 c 軸に対して圧縮の歪を受けているサンプルに関してはラマンのピークは低波数側にシフトすると記憶しており（調べた文献にもそう書いてありました）、今回測ったサンプルは c 軸に対して伸張したサンプルであったため、高波数側にシフトすると考えていたのですが測定結果は低波数側にシフトしていました。

検証のため、 c 軸に圧縮されたサンプルを測定したところきちんと低波数側にシフトしたのですが、先の c 軸伸張のサンプルと比べると、 c 軸圧縮のサンプルは 2cm^{-1} ほど低波数側にシフトしており c 軸伸張のサンプルは 4cm^{-1} ほど低波数側にシフトしておりました。

この結果の解釈に困っており、実験に問題があるのか、測定モードに依存するなにか、もしくはガーネットという複雑な構造ゆえの何かなのか、ヒントをいただければと思い質問させていただきました。

お忙しいとは思いますが、お答えいただければ幸いです。よろしく願いいたします。

Date: Sat, 09 Feb 2008 18:31:26 +0900

A: K 君、佐藤勝昭です。

学部の 3 年なのに高級なことをやっていますね。私は、ガーネットのラマンはやったことがないので、よくわかりませんが、reference として用いた歪みのない試料は、薄膜ですか、バルクですか？

一般論ですが、対称性にもとづくフォノンの議論はバルクについてはきちんとできると思いますが、薄膜については注意が必要です。おそらく、測定しておられるのは、GGG 基板に LPE 法で成長した RGG、RAG、または RIG だと思いますが、基板に対してどの程度コヒーレントに成長しているのかで、観測されるものが異なってきます。基板の格子定数より格子定数の小さなものを成長すると、もしコヒーレントに成長しているなら、確かに面内にひっぱり歪みがかかり、面内の格子定数は伸び、XRD で見られる面直の格子定数は縮みます。理想的にはそうなのですが、実際には、ミスフィット転位が入って、格子定数は緩和してしまうことがあります。従って、ラマン以外の方法で、引っ張り歪みを受けているか圧縮歪みを受けているかよく調べた方がよいと思うのですが、・・・。

(Date: Sat, 9 Feb 2008 21:12:12 +0000)

Q2: 佐藤勝昭さま

早速のお返事ありがとうございます。

また実験は研究室の4年生の先輩の指導の下行っている次第で、私自身はまだ知識が追いついていないと感じているのが現状です。

今回リファレンスとして歪のないバルクを採用しました。実験は GGG 基板に少し Ca などをドーブして格子定数を大きくしたものを基板として使い、 PLD 法という方法でエピタキシャル成長させたガーネット薄膜 (RIG)を測定しました。また、格子定数は基板>薄膜となっています。

私の知識不足でミスフィット転移というのはよくわかりませんが(ある膜厚以下や、格子定数の差がある程度以上になると亀裂が生じるなどといったことでしょうか? 早速調べてみます。)、XRD 測定において、膜厚の薄いものに関してはc軸方向の縮みを、膜厚が厚いものに関しては逆にc軸方向に伸びているのを確認しました。(逆格子マッピングというものを測定していただき、その結果、このように聞いております)

膜厚が厚いサンプルにおいて、XRD ではc軸の伸びが確認されたのに対し、ラマン測定ではc軸の縮みと思われる低波数シフトが観測されたということから、今回非常に悩む結果となってしまいました。

何度も申し訳ないのですが、これら以外に格子が圧縮または引っ張り歪みをうけているか測定する手段をご存知であれば教えていただけないでしょうか?

また、繰り返しになりますが、お忙しい中お返事いただきまして誠に感謝しております。

Date: Sun, 10 Feb 2008 06:57:18 +0900 (JST)

A2: K君、佐藤勝昭です。

ラマンは、レーザを使うので、波長によっては、試料の中まで侵入せず、表面のみの情報を見ている場合があります。厚い試料ではX線でみる全体の平均的情報とラマンでみる表面の情報が異なるのでとくに注意が必要です。

Date: Mon, 11 Feb 2008 05:37:27 +0000

Q3: 佐藤 勝昭 さま

お返事ありがとうございます。今回用いたラマン測定のレーザの波長は 458nm です。458nm だと薄膜のどの程度まで侵入しているのかわからないですが、ご指摘いただいた点に関しても考えていきたいと思えます。またお気づきになる点がありましたらご連絡いただけますと幸いです。

お忙しい中、お答えいただき誠にありがとうございます。

(Date: Mon, 11 Feb 2008 22:31:18 +0900)

A3: K君、佐藤勝昭です。

458nm は 2.7eV です。YIG の吸収は 2.4eV 付近で急に立ち上がるので、吸収係数は

$10^5[\text{cm}^{-1}]$ 程度あると思います。従って侵入深さは $10^5[\text{cm}]=100[\text{nm}]$ 程度でしょう。膜厚が 100nm 以下なら、中まで光は侵入しますが、例えば $10\mu\text{m}$ の厚さのエピ膜ですと、最表面の情報しか見ないこととなります。

Date: Mon, 11 Feb 2008 14:51:50 +0000

Q4: 佐藤 勝昭 さま

お返事ありがとうございます。今回測定したサンプルは 30nm, 50nm, 100nm, 160nm の膜厚であり、ほとんどのサンプルにおいては中まで光が侵入していると考えられますが、今現在判断に困っている、XRD では c 軸の伸びが観測され、ラマン測定では c 軸の圧縮が観測されたと考えているサンプルの膜厚は 160nm であり、このサンプルにおいては光が中まで侵入しておらず、表面の情報のみを見ている可能性があると思います。

ただ、格子の歪の影響は膜の表面に近づくほど緩和されることを考慮するとラマン測定の結果が膜の表面情報のみを示し、かつ、膜厚の厚いサンプルが、膜厚が薄いものよりも c 軸方向に大きく圧縮されているというラマン結果だったことはますます理解に苦しむことになってしまいそうです。(設計では膜厚が薄いほど大きく c 軸に関して圧縮され、膜厚増加に伴い緩和されるはずです。格子定数：基板>薄膜)

お忙しい中、いつも返事を送っていただきありがとうございます。実験データがすんなり納得のいくものでないことに対し困惑に近いものを感じたりもしますが、同時に、このようにいろいろと考えをめぐらせていくことの楽しさも感じているところです。また、私のような者のためにお時間を割いていただいていること、深く感謝しております。

Date: Tue, 12 Feb 2008 01:53:38 +0900

A4: K君、佐藤勝昭です。

レーザの侵入深さでは、説明できないようですね。エピ膜試料の良さを見るには、断面 TEM を測定するのが一番よいのですが、その前に取りあえず、その膜のようすを光学顕微鏡で観察してみてください。私の経験ですが、よい試料が出来ていると思っていたのに、説明できない現象が観測されたことがあり、光学顕微鏡で観測したらマクロスケールで相分離が起きていることを発見したことがあります。マクロな観察も役立つことがあります。

Date: Thu, 14 Feb 2008 05:57:58 +0000

AA: 佐藤勝昭さま

返信が遅くなってしまい申し訳ありません。はい、早速光学顕微鏡で観察してみたいと思います。いろいろとアドバイスしていただき本当にありがとうございます。

1159. 反転対称のある系の赤外吸収とラマン散乱

(Date : Fri, 26 Jun 2009 14:19:19 +0900)

Q: はじめまして佐藤先生。

M大学工学部3年Kと申します。掲載時は匿名でお願い致します。ホームページの物性何でも Q&A を拝見させていただきました。

現在「Solid-State Physics」 H.Lbach、H.Luth 著 の本を読み進めて勉強しているのですが、パネルIII p112 ページの3つ目の段落で、「反転の中心をもった結晶に対して横光学フォノンモード (TO)はラマン活性でなく赤外活性」ということが当たり前のものとして書かれています。しかし、これがなぜなのかわかりません。

これのひとつ前の段落で、ラマン活性のときは $(\alpha_{xxx}/\alpha_x) \neq 0$ 、 $(\alpha_{xxy}/\alpha_x) \neq 0$ (Xは変位) と書かれているため、赤外活性のときは逆に $(\alpha_{xxx}/\alpha_x)=0$ 、 $(\alpha_{xxy}/\alpha_x)=0$ を示すことができればいいと思うのですがよくわかりません。

お忙しいとは思いますがご回答よろしくお願いたします。

(Date : Sat, 27 Jun 2009 14:24:22 +0900)

A: K君、佐藤勝昭です。

私は、H.Lbach、H.Luth 著「Solid-State Physics」を手元に持っていませんので一般的なことでお答えします。

格子振動(フォノン)による光学吸収の遷移行列要素がゼロにならないためには、単位セル内の有効電荷がゼロでなく、フォノンの振動方向による双極子モーメントの単位ベクトルと光の電界の単位ベクトルの内積がゼロでない値をとる必要があります。

単一原子からなる物質では単位セル内の有効電荷がゼロになるので、1次過程では赤外吸収はおきません。光の電界ベクトルは、光の進行方向に対して垂直な面内にあります。つまり横波です。一方、フォノンですが、フォノンには音響モード(Acoustic mode)と光学フォノン(Optical mode)とがあり、光と結合するのは光学モードのフォノンのみです。

格子振動には縦波(Longitudinal)と横波(Transverse)とがありますが、縦波だと、格子振動ベクトルと光のベクトルとの内積はゼロになってしまいますから、結局、光吸収に関与するフォノンは横波の光学モード (TO)のみとなります。

空間の反転に対して、電界ベクトルは符号を反転します。従って、反転対称性のため格子振動のベクトルを空間反転しても符号が同じだと、トータルの遷移行列は打ち消して赤外不活性になります。ダイヤモンド構造は反転対称があるので赤外不活性です。逆に、反転対称性がなければ赤外活性になります。ZnSは反転対称性がないのでTO活性です。

しかし、反転対称を持つ分子であってもある基準振動によって双極子モーメントに変化が生じれば赤外活性になります。例えば、NaClでは中心対称位置に原子があり、双極子の変化が奇パリティであるような基準振動があるので、赤外活性です。

一方、ラマン散乱確率は、入射光によって電子が基底状態から中間状態にバーチャルに遷移し、励起状態の電子がフォノンを生成・消滅し、再び基底状態にもどるというプロセスを伴っていますから、双極子遷移とは全く異なる選択則が働きます。

これを扱うためにはラマンテンソルという分極率テンソルをもちいます。古典的には、散乱確率は入射光の電界ベクトル e_i 、散乱光の電界ベクトル e_s 、ラマンテンソル R_j として $e_i R_j e_s$ を計算するのです。

あるフォノンがラマン活性かどうかはラマンテンソル成分がゼロでないかどうかで決まります。ラマンテンソルは2階のテンソルなので反転操作によって符号を変えないという性質を持ちます。このため、ダイヤモンドでは、赤外不活性なモードがラマン活性にな

ります。一方、NaClにおいて赤外活性であるフォノンモードについて、ラマンテンソルを計算するとラマン不活性であることがわかります。

以上のことは決して「当然のこと」ではありません。正確には群論を使って説明しなければならないので3年生にはむずかしいのです。一般に、反転対称のある分子では

(1) 赤外活性の基準振動はラマン活性ではない。

(2) ラマン活性の基準振動は赤外活性ではない。

ということが言えます。これを「交互禁制律」といいます。

詳細な議論は、工藤恵栄「光物性の基礎」(1990年改訂2版;オーム社)をご覧ください。この本は絶版ですので図書館で勉強してください。

(Date : Sat, 27 Jun 2009 21:38:43 +0900)

AA: こんばんは佐藤先生。M大学Kです。お忙しいなか教えていただきありがとうございます。これから紹介して下さった本を元に勉強を進めていきます。本当にありがとうございました。

1159. 反転対称のある系の赤外吸収とラマン散乱

Date: Fri, 30 Apr 2010 11:54:14 +0900

Q: 佐藤勝昭先生

お世話になります。X社のH*と申します。

佐藤先生のホームページの「基礎から学ぶ光物性」のeラーニング資料にて、光について学習させて頂いております。

ありがとうございます。

実は、”補足資料：ラマン分光と赤外分光”を拝見し、P59 Siのラマン選択則を手持ちの装置で確認してみようと思ったのですが、その前に不勉強な点につき、ご教授をお願いたく、メールをお送りさせて頂いた次第です。

◆ご教授をお願いしたい内容◆

X//(110)の図において、

$\theta=0^\circ$ つまり、 $Y // \langle 110 \rangle$ でのラマン強度をX (YY) X' で0.0、X (YZ) Y' で1.0とした場合に、 $\theta=90^\circ$ つまり、 $Y // \langle 100 \rangle$ でのラマン強度がX (YY) X' で1.0、X (YZ) Y' で1.0となる。⇒この時、(全偏光成分で測光すると)ラマン強度が1.4倍になる。と解釈したのですが、解釈として正しいでしょうか。言い換えると、「ラマン散乱(全偏光成分の総和)強度は入射光の偏光方向依存性を持つ。」のでしょうか。

X//(100)やX//(111)では(全偏光成分の総和)強度が偏光方向に因らず一定なので、X//(110)についてののみ、奇異に思えました。

不勉強で申し訳ございません。ご教授のほど、よろしくお願い致します。

Date: Fri, 30 Apr 2010 14:47:12 +0900

A: H様、佐藤勝昭です。

私の授業資料をお使いいただきありがとうございます。ラマンの部分については、自分

で計算したのではなく、"第10回結晶工学講習会(1983.10.20-21)のテキストに中島信一先生(当時阪大工)が書かれた赤外ラマン分光による結晶性評価(テキストのp75-82)に書かれたものをそのまま持ってきました。このテキストによると、 $x//(110)$ については θ を Y' と $\langle 110 \rangle$ 軸とのなす角と定義しています。自分で計算したわけではないので自信はありませんが、 $e_i=(\cos\theta, \sin\theta, 0)$ となるのと、テンソルを45度回転しなければならないので選択則が変わって $\sin 2\theta$ 成分に $\sin \theta$ の成分が加わってきたのだと思います。無偏光の場合、仰るように散乱強度は方位に依存しますね。

Date: Fri, 30 Apr 2010 15:21:06 +0900

AA1: 佐藤先生、早速、ご教授くださりありがとうございます。

散乱強度(受光部:無偏光)が偏光方位に依存するということを全く理解しておりませんでした。ラマン選択則を理解するために、テンソル計算に対する苦手意識を克服する必要があると自らに言い聞かせ、(遅ればせながら)勉強を始めたいと思います。このたびはご多忙のなか、私共のためにお時間をとってくださり、ありがとうございました。

引き続き、ご指導、ご鞭撻のほど、よろしくお願い申し上げます。

Date: Fri, 30 Apr 2010 19:43:54 +0900

AA2: PS. 本日、手持ちの(110)面方位ウェーハについて、後方散乱配置にて、入射光の偏光(垂直/水平)とウェーハステージの回転によりラマン散乱強度の偏光方位依存性を調べてみました。

◆X (YY) X'

$\theta=0^\circ \Leftrightarrow \langle 110 \rangle$ 偏光 の時、Int. = 0

$\theta=35^\circ \Leftrightarrow \langle 111 \rangle$ 偏光 の時、Int. = 6

$\theta=90^\circ \Leftrightarrow \langle 100 \rangle$ 偏光 の時、Int. = 6

◆X (YZ) X'

$\theta=0^\circ \Leftrightarrow \langle 110 \rangle$ 偏光 の時、Int. = 5

$\theta=55^\circ \Leftrightarrow \langle 112 \rangle$ 偏光 の時、Int. = 2

$\theta=90^\circ \Leftrightarrow \langle 100 \rangle$ 偏光 の時、Int. = 6

と、ほぼ図の通りの方位依存性が確認できました。

そんなわけで、理論の理解が後回しになってしまいましたので、頂いたテキストを元に、連休を利用して、勉強したいと思います。いろいろとご指導くださり、ありがとうございました。先生にここまでして頂き、こころより恐縮しております。重ね重ね、お礼申し上げます。

(独)科学技術振興機構 さきがけ「次世代デバイス」研究総括

〒102-0076 千代田区五番町7 K's 五番町

(2012年11月16日受理)
