



Title	微粒子の表面フォノンモードによる赤外吸収及びラマン散乱に関する研究
Author(s)	林, 真至
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/245
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

微粒子の表面フォノンモードによる
赤外吸収及びラマン散乱に関する研究

— 1 9 8 4 —

林 真 至

目 次

第1章 序 論	1
1.1 はじめに	1
1.2 微粒子の物性研究の現状	2
1.2.1 物性研究一般	2
1.2.2 光学的性質に関する研究	3
1.3 本論文の目的と構成	4
1.4 表面ポラリトンモードの概念	6
1.4.1 格子力学の限界	6
1.4.2 表面ポラリトンモードの考え方	7
1.4.3 小さい球のノーマルモード	7
1.4.4 Fröhlich モード	12
1.4.5 大きい球のノーマルモード	14
1.5 微粒子の光学的性質	16
1.5.1 Mie 散乱の理論と表面ポラリトン	16
1.5.2 有効媒質の理論と Fröhlich モード	17
1.5.3 微粒子のラマン散乱	19
第2章 一般化平均誘電関数の導出と ZnO 微粒子の赤外吸収スペクトルの計算	24
2.1 序	24
2.2 一般化平均誘電関数の導出	25
2.2.1 モデル	25
2.2.2 導 出	26
2.2.3 形状分布がある場合への拡張	27
2.2.4 吸収ピークの周波数	28
2.3 ZnO 微粒子への応用	29
2.3.1 ZnO の誘電関数	29
2.3.2 光学異方性及び形状の効果	30
2.3.3 実験スペクトルの検討	32

2.4 結 言	35
第3章 有効媒質理論の有効性	37
3.1 序	37
3.2 問題の定式化	37
3.2.1 微粒子クラスターのノーマルモード	37
3.2.2 クラスタ理論の応用	40
3.3 計算結果及び考察	43
3.4 結 言	48
第4章 MgO微粒子の赤外吸収	49
4.1 序	49
4.2 理論的な背景	49
4.3 試料の作成法及び測定法	50
4.4 測定結果及びその解析	52
4.4.1 スペクトルの特徴	52
4.4.2 ω_T の吸収ピークについて	53
4.4.3 主ピークの ϵ_m 依存性	53
4.4.4 吸収係数の計算及び実験との比較	55
4.5 結 言	58
第5章 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の赤外吸収	59
5.1 序	59
5.2 試料の作成法	59
5.3 測定結果	60
5.4 一般化平均誘電関数を用いた解析	62
5.4.1 形状の効果	62
5.4.2 ブロードニングの効果	65
5.5 結 言	68

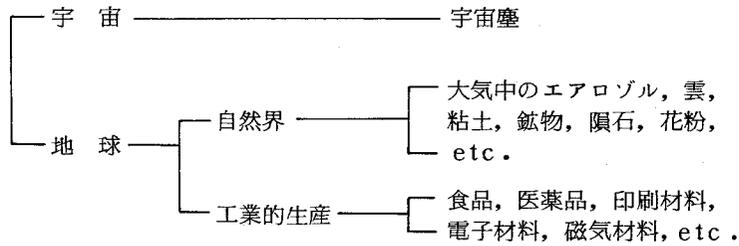
第6章 GaP微粒子のラマン散乱	70
6.1 序	70
6.2 実験方法	71
6.2.1 GaP微粒子の作成	71
6.2.2 ラマン散乱の測定と電子顕微鏡観察	74
6.3 測定結果	76
6.4 検 討	78
6.4.1 ピーク周波数の ϵ_m 依存性	78
6.4.2 Ruppin の理論計算との比較	81
6.5 結 言	88
第7章 Ge微粒子のラマン散乱	85
7.1 序	85
7.2 実験方法	86
7.3 測定結果	89
7.3.1 ラマンスペクトルのサイズ依存性	89
7.3.2 アモルファス微粒子のレーザーアニール	93
7.4 検 討	97
7.4.1 アモルファス-結晶転移	97
7.4.2 レーザーアニールの機構	98
7.4.3 サイズ効果の機構	99
7.5 結 言	103
第8章 結 論	105
参考文献	112
発表論文目録	118
謝 辞	121

第 1 章 序 論

1.1 はじめに

微粒子もしくは粉体という言葉は一般にはあまり耳慣れない言葉である。しかし良く考えてみると、人間は生活する上で微粒子もしくは粉体の多大な恩恵に浴している事に気付く。微粒子を非常に大まかに分類したものが表 1.1 である。先ず宇宙空間に存在する微粒子と地球上に存在する微粒子に分類する事ができる。さらに地球上に存在する微粒子でも、自然が作り出したものと

表 1.1 微粒子の大まかな分類



人間が工業的に作り出したものに分類できる。日常生活ではやはり工業的に作られた微粒子を知らず知らずの内に非常に多く利用している。最も良い例が小麦粉である。人間が粉体を製造するようになったのは、石臼を発明し小麦粉を碾くようになったのが始まりだと言われている。¹⁾小麦粉以外にも食料品として、また医薬品として利用されている粉体は実に多くある。また写真にしても、もともと銀微粒子の性質を利用したものであり、電子コピーも黒色の微粉末を紙に焼き付ける方法を取っている。録音テープも、磁性粉末をテープに塗って作られている。このようにして例を挙げるときりがないほど、我々は微粒子を利用している。現代工業では材料として、また生産過程の一部分に必ず微粒子を使っていると言っても過言ではない。

日常生活に少し縁が薄くても地球上の自然界に存在する微粒子は人間生活に大きな影響を及ぼしている。例えば、空が青かったり、日の出、日の入りの時に太陽が赤く見えたりするのは、大気中の微粒子(エアロゾル)によって太陽光が散乱されたり、吸収されたりするからだと言える。また工業生産の材料として地表から掘り出す鉱物は微結晶が集合したようなものである。さらに宇宙空間には、宇宙塵と呼ばれる微粒子が存在する。このような微粒子は星が誕生する過程で重要な役割を果し、我々の地球ももともとこのような微粒子が凝集して形成されたと考えられている。²⁾

以上述べて来たように、我々の周りには多種多様の微粒子が存在し、人間生活とは切り離せない存在だと言えよう。このような微粒子を科学的に研究する事の重要性を、最初に指摘したのは、寺田寅彦である。³⁾ 物質の状態を、普通は気体、液体、固体に分けて考える。しかし粉体は非常に多く存在し、気体、液体、固体とは非常に異なった性質を示す。従って、「粉体」は物質の第四の存在状態と考えても良いぐらいである。

現在までに、粉体あるいは微粒子を研究対象とするいくつかの学問分野が形成されて来た。その一つに粉体工学の分野がある。粉体工学では、粉体の特異な性質をうまく制御し人間の生活に役立てようとする。また化学の分野では、古くからコロイド化学という名で微粒子の化学的な研究が行われて来た。これらの分野に比べて物理学の分野、特に固体物理学の分野では微粒子の研究はあまり進んではいないと言える。粉体工学では、粉体の巨視的な物理的性質を問題にする。固体物理の分野では、むしろ微視的な目で微粒子の特異な性質を理解しようとする。現代の科学技術で既に微粒子に関する技術もかなり進んで来ていると思われる。しかし、現在の半導体技術が固体物理に基礎を置いているように、微粒子の応用技術をさらに発展させるためには微粒子の固体物理学的な研究が必要であろう。本論文はこのような要請に少しでも答えるべく、微粒子の光学的性質について行った研究をまとめたものである。

1.2 微粒子の物性研究の現状

1.2.1 物性研究一般

固体物性の研究分野では、規則正しく原子が配列したバルク結晶の問題から発展して、最近ではむしろ乱れた系であるアモルファス物質、また結晶表面の物性が興味を引いている。微粒子の物理的性質を論じる時に最も重要な事は、やはり表面が存在するという事である。普通、表面と言えば二次元的な平面が想像されるが、微粒子の場合には三次元的な曲面になる。バルク結晶の理論では、結晶は無限に大きいと仮定して、電子の波でも格子振動の波でも平面波で記述する。しかし、微粒子ではそのような仮定はできず、必ず表面の境界条件を考慮して問題を解かなければならない。従って、微粒子では種々の物理的性質がバルク結晶とは大きく異なると予想できる。

微粒子の固体物理的な研究の歴史はまだ浅いが、現在までにいくつかの進展があった。先ず第一に挙げなければならないのは、上田・紀本を始めとするガス中蒸発法の開発である。⁴⁻⁶⁾ 現在ではガス中蒸発法で成長する微粒子の形態、結晶構造に関するデータはかなり蓄積され、バルク結晶では見られない結晶構造を持つ微粒子もいくつか発見されている。又ガス中蒸発での結晶成長のメカニズムもかなり明らかになって来ている。第二に挙げなければならないのは、金属微粒子に関する久保効果の理論的予言^{7,8)}と、その実験的検証^{9,10)}である。久保の理論は、金属微

粒子では電子のエネルギー準位がバンド理論から出て来るような連続的なものではなく離散的なものになり、熱的、電気的、磁氣的の性質がバルク結晶とは非常に異なる事を予言している。この久保効果は、完全に実証された訳ではないが、NMRによる観測結果¹¹⁻¹³⁾、遠赤外吸収による観測結果^{14,15)}等が報告されている。

上記の例以外にも、格子振動、誘電的性質、磁氣的性質等についても過去に報告がある。¹⁶⁾ 又微粒子の比熱異常、融点降下、超伝導転移温度の上昇等についても研究が進んでいる。¹⁶⁾ 一口に言えば、現在までに書かれている固体物理の教科書の一つ一つの項目について、結晶が無限に大きいという仮定を外し表面の境界条件を入れてやると、バルク結晶での概念が変更を受け全く新しい微粒子の教科書が出来上ると言えよう。しかし現時点では新しい教科書は未完成であり、一步一步完成に向って進みつつあるのが微粒子の固体物理学的な研究の現状であると言えよう。

1.2.2 光学的性質に関する研究

微粒子の光学的性質の問題は、古くて新しい問題だと言える。今世紀の始めには、既に金や銀のコロイドが色付いて見える現象が知られていた。また非常に薄い金属薄膜、いわゆる島状膜が着色する事も知られていた。このような問題を最初に理論的に解析したのは、Maxwell-Garnett¹⁷⁾である。彼は、金属が着色するのは微粒子になっているせいであると考え、現在の有効媒質理論の基礎を築いた。又 Maxwell-Garnett と同時代の Mie¹⁸⁾は、球形微粒子による光の吸収、散乱の問題を厳密に解き、上記の着色現象をやはり微粒子による光の吸収、散乱で説明した。これらの研究は、今世紀初めに行われたものであるがかなり本質を突いた研究だと言える。金属微粒子のこれらの研究に比べると、誘電体微粒子に関しては特に著しい進歩がなかった。普通大きい単結晶が得られない時には、粉末のスペクトルを測定する事になる。そのようなスペクトルは多く測定されたにもかかわらず、一応単結晶のスペクトルだと解釈され微粒子特有の光学的性質は見過される事が多かった。

微粒子の光学的性質に関する研究が活発に行われ出したのは1960年代以降である。それ以前には、得体の知れない微粒子はさて置きバルク結晶の光学的性質を明らかにする事が先決問題であった。バルク結晶の光学的性質は、電子のエネルギーバンドや種々の素励起(フォノン、プラズモン、エキシトン)によって決定される事が次第に明らかになった。^{19,20)} また素励起と電磁場が結合したポラリトンの概念も定着して来た。²¹⁾ そのような準備があって始めて、微粒子の光学的性質の研究が可能になったと言える。金属の光学的性質は、自由電子の集団運動であるプラズモンに左右される。^{19,22)} 金属表面では表面に沿って伝播する表面プラズマ波が存在する事が明らかになり、²³⁾ Otto²⁴⁾は、プリズムを使ったATR (Attenuated Total Reflection) 法で

表面プラズマ波が観測できる事を明らかにした。表面プラズマ波は **Maxwell** 方程式に境界条件を適用して求まるポラリトン解であり、表面プラズモンポラリトンと呼ばれる。同様の表面波は、フォノン、エキシトンについても存在し、表面フォノンポラリトン、表面エキシトンポラリトンと呼ばれている。²⁵⁾ これらのポラリトンモードはどれも ATR法で既に観測されている。²⁵⁾

上述のポラリトンモードは、二次元的な表面に沿って伝播する波であるが、微粒子でも **Maxwell** 方程式を三次元的な表面の境界条件の下に解けば表面ポラリトンの解が求まる。金属微粒子については、特に **Island** 膜の研究が多く行われ²⁶⁻³⁰⁾ 前述の着色現象は現在では金属微粒子の表面プラズモンポラリトンによる光吸収だと解釈されている。³¹⁾ 微粒子の表面フォノンポラリトンモードの問題を最初に詳しく論じたのは、**Ruppig and Englman**³²⁻³⁵⁾である。彼らは、種々の形状の微粒子を考察し、表面フォノンポラリトンモードと呼ぶべき一連のモードが存在する事を示した。微粒子の表面ポラリトンモードは直接光と結合するので通常の光吸収の測定で検出できる。**Ruppig and Englman**の理論的解析以来、いくつかのイオン性結晶について表面フォノンポラリトンの赤外吸収測定による検出が試みられた。³⁵⁾ しかしある程度成功を収めたものの、微粒子の実験的な取り扱いの困難さのために十分な解析をするには至っていない。またラマン散乱で微粒子の表面フォノンポラリトンを観測できる可能性があるけれども、実験的に成功した例は無かった。³⁵⁾ 微粒子の表面エキシトンポラリトンも理論的には導かれる。³⁶⁾しかし、これについても現在までに観測に成功した例は無い。

上述のように微粒子の光学的性質は表面ポラリトンモードによって決定されるけれども、それが全てではない。もともとポラリトンモードの概念は電気分極を伴った素励起に対するものである。従って、例えば分極を伴わない無極性フォノンのラマン散乱等はポラリトン理論の枠外である。また、別の例を挙げると、半導体微粒子の基礎吸収端付近の光学スペクトルがどのようなのかはポラリトン理論では解決できない問題である。確かに表面ポラリトンという一つの大きな武器を得たけれども、その武器でも歯の立たない多くの問題をかかえているのが微粒子の光学的性質に関する研究の現状である。

1.3 本論文の目的と構成

本論文は、1.2.2節で述べた微粒子の光学的性質に関する研究の現状を踏まえた上で、微粒子の格子振動を赤外吸収とラマン散乱の測定を通じて研究した成果を述べたものである。1.2.2節で述べたように、イオン性結晶の微粒子には表面フォノンポラリトンモードが存在する。本研究では、このような微粒子特有のモードを先ず明確に観測する事を目的としている。過去に報告されている微粒子の赤外吸収スペクトルの測定結果は、必ずしも明確なものではなく、また理論的

な解析も不十分であった。本研究では明確な測定結果を理論的に解析し、赤外吸収スペクトルを決定する種々の因子を明らかにする。さらにラマン散乱の測定結果を示し、過去には成功しなかったけれども、確かにラマン散乱で表面フォノンポラリトンモードが観測できる事を示す。また無極性フォノンに対するサイズ効果もラマン散乱で観測できる事を示し、サイズ効果のメカニズムについて考察する。

本論文は、序論の他に7章から構成される。第2章、第3章では理論的な取り扱いについて、第4章から第7章までは実験結果とその解釈について述べる。第8章では結論を述べている。

本章の1.4節では、微粒子の格子力学の問題点に触れ表面ポラリトンモードの概念について説明する。さらに、1.5節ではMie散乱の理論、有効媒質の理論と表面ポラリトンモードとの関係を明らかにする。また微粒子のラマン散乱について、どのような現象が予想されるかを述べる。これらの節は、後の章で議論を展開する際の必要最少限の基礎的事項をまとめたものである。ただ従来の論文では断片的な記述しかなく、本論文では理論相互間の関係を明らかにするよう努めた。

第2章、第3章は有効媒質理論について述べたものである。第2章では、従来の有効媒質理論を拡張し、現実の微粒子の赤外吸収スペクトルで重要となる種々の因子を理論的に扱えるようにする。さらに、そこで導く一般化平均誘電関数の表現を用いてZnO微粒子の赤外吸収スペクトルを計算し、過去に報告されている実験スペクトルの検討を行う。また第3章では、有効媒質理論に使われている近似の適否を判定し、有効媒質理論の適用範囲を明らかにする。

第4章、第5章ではそれぞれMgO微粒子、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の赤外吸収スペクトルの測定結果について述べ、スペクトルを理論的に解析する。MgO微粒子については立方体粒子の理論、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子については第2章で導く一般化平均誘電関数の理論を適用する。実験スペクトルと理論スペクトルの比較から、微粒子の赤外吸収ではどのような因子が重要になるかを明らかにする。

第6章では、GaP微粒子によるラマン散乱の測定結果について述べる。入射レーザー光の波長に比べて十分に小さい微粒子では、ラマン散乱で表面フォノンポラリトンモードが明確に検出できる事を示す。さらに表面フォノンポラリトンモードの一般論を用いて、ラマンピークの周波数を解析する。又過去のスペクトルの計算結果と実験スペクトルの比較も行う。

第7章では、Ge微粒子によるラマン散乱の測定結果について述べ、無極性のフォノンに対するサイズ効果がラマン散乱で観測できる事を示す。さらにレーザーアニールした時のラマンスペクトルの変化についても述べる。種々の観測結果に基づき、サイズ効果のメカニズムについて考察する。

第8章では、本研究で得られた成果を総括し、結論を述べる。

1.4 表面ポラリトンモードの概念

1.4.1 格子力学の限界

微粒子の格子振動の問題を微視的な立場で扱うには、バルク結晶の場合と同様に格子力学を適用しなければならない。微視的に考えると、微粒子の格子振動は次のような理由からバルク結晶の格子振動とは異なる事が予想できる。(i) 微粒子の表面では原子結合の手が切れており、原子配列はバルク結晶とは異なる (**Surface Relaxation**)。従って表面付近の力定数もバルク結晶とは異なる。(ii) イオン間の長距離クーロン力は、粒子の形状やサイズに依存して変化する。(iii) 表面の存在は非調和性を大きくする。

バルク結晶の格子振動は、結晶格子の並進対称性のおかげで、平面波の形で記述できる。その結果、格子力学で現われるダイナミカルマトリックスの次元を結晶格子の単位胞内に存在する原子の自由度にまで下げる事ができる。しかし微粒子では並進対称性が無くなり、格子振動を平面波では記述できない。従ってダイナミカルマトリックスの次元は、微粒子に含まれるすべての原子の自由度になってしまう。例として、一辺 500 \AA の立方体の微粒子を考えてみる。原子間距離を 5 \AA と仮定すれば、微粒子内の原子の総数は 10^6 個となる。従って $300 \text{ 万} \times 300 \text{ 万}$ 回のダイナミカルマトリックスを解かなければならない。これは最新のコンピューターを用いて計算したとしてももはや限界である。このような事情が、目下の所微粒子に対する格子力学の限界を定めている。

しかし原子の数を減らしてでも強引にコンピューターを働かせてダイナミカルマトリックスを解こうとする試みが報告されている。³⁷⁻⁴⁰⁾ 特に Chen ら^{39,40)} は、 180 及び 900 原子を含む MgO 微粒子 (クラスター) に対して Born-Mayer ポテンシャルの短距離力とクーロン長距離力を仮定し、Rigid Ion モデルで計算を行っている。彼らの赤外吸収の計算結果⁴⁰⁾ では、バルク結晶の ω_T (横光学フォノン周波数) と ω_L (縦光学フォノン周波数) の間に最も強い吸収ピークが存在している。このピークの周波数が後に述べる Fröhlich モードの周波数と非常に近い事は注目に値する。しかし、Chen らの計算は高々 900 個の原子を含む微粒子に対するもので、実験に使うような 10^6 個程度の原子を含む微粒子に比較するとかなり小さい。粒子のサイズを大きくすると Chen らの結果がどのように変わるかは非常に興味ある問題であるが、上述のような格子力学の限界がこのような間に答える事を不可能にしている。

Chen らの計算は、調和近似の範囲内での計算である。非調和性をも含んだ理論としては、松原ら⁴¹⁻⁴⁴⁾ の Self-Consistent Einstein モデルがある。このモデルで、金属微粒子の融解⁴¹⁾

表面デバイ温度⁴²⁾等が議論されている。しかしイオン性結晶の微粒子について非調和性も含んだ理論は、筆者の知る限りまだ報告されていない。上述の格子力学の限界を乗り越える事も含めて、今後微粒子の格子力学の発展に期待する事は多い。

1.4.2 表面ポラリトンモードの考え方

前節に述べたように、微粒子に格子力学を適用する事には限界がある。従って微粒子の光学的性質を議論する場合には、もう少し簡単な理論を応用する必要がある。通常、結晶の赤外スペクトルやラマンスペクトルには Brillouin ゾーンの Γ 点付近の長波長光学フォノンが寄与する。バルク結晶の長波長光学フォノンは、結晶格子の不連続性を無視して、連続体近似で取り扱う事ができる。Born and Huang²¹⁾が示したように、イオン性結晶の格子振動を連続体近似で扱い、分極に伴う電磁場を Maxwell 方程式で記述すると、フォノンと電磁場の結合したポラリトンモードが導びける。このような考え方を微粒子に適用する事は非常に有効である。

微粒子のポラリトン解を求める際に問題になるのは、表面での境界条件を考慮しなければならない事である。微粒子は三次元的に有限な系であるから、ポラリトン解は平面波では記述できない。Ruppin and Englman³²⁻³⁵⁾は種々の形状の有限結晶についてポラリトン解を求め“表面ポラリトンモード”が存在する事を示した。

本論文は、フォノンに係るポラリトンモードを扱うが、表面ポラリトンモードの概念はフォノン以外の表励起についても成り立つ事を注意しておく。実際にプラズモンやエキシトンの表面ポラリトンモードも存在する。^{31,36)}以下に述べる理論ではたびたび誘電関数 $\epsilon(\omega)$ が現われる。 $\epsilon(\omega)$ をプラズモンやエキシトンに対応する形に取れば、それぞれの表面ポラリトンモードを考えている事になる。

1.4.3 小さい球のノーマルモード

ポラリトンモードの取り扱いには、結合モードの素励起の側面を強調したものと電磁波の側面を強調したものの2通りがある。⁴⁵⁾ここでは後者の電磁気学的な取り扱いに従って、Maxwell 方程式をもとにして球形微粒子の表面ポラリトンについて考察する。

球形の微粒子を考え、これが誘電関数 $\epsilon(\omega)$ で記述できる様な連続体であるとする。 $\epsilon(\omega)$ としては、等方的な二原子結晶に対する次の形を仮定する。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2}, \quad (1.1)$$

ここで ω_T は横光学フォノン周波数、 ϵ_0 、 ϵ_{∞} はそれぞれ低、高周波数誘電定数である。縦光学

フォノン周波数 ω_L は Lyddane-Sachs-Teller の式 $\omega_L = \omega_T (\epsilon_0 / \epsilon_\infty)^{1/2}$ から求まる。微粒子が電磁波の波長に比べて極めて小さい時、電磁波が有限の速さで伝わる効果、つまり遅延効果 (retardation effect) を無視できる。この時 Maxwell 方程式に含まれる時間微分の項はすべて無視でき、結局静電的な方程式だけを考えれば良い (静電近似)。この節では、粒子が電磁波の波長に比べて小さいと仮定し、Non-retarded モードについて考察する。

静電近似では Maxwell 方程式のうち、

$$\begin{cases} \operatorname{div} D = 0, & (1.2) \\ \operatorname{rot} E = 0, & (1.3) \end{cases}$$

の二式を、

$$D = \epsilon(\omega) E = E + 4\pi P, \quad (1.4)$$

とともに使う事になる。(1.4)式を使い(1.2),(1.3)式を分極 P に対する式に書き直すと、

$$\begin{cases} \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon(\omega)-1} \operatorname{div} P = 0, & (1.5) \\ \frac{1}{\epsilon(\omega)-1} \operatorname{rot} P = 0, & (1.6) \end{cases}$$

を得る。(1.5)(1.6)式を同時に満すような解は、

- (i) $\operatorname{div} P = 0, \quad \epsilon(\omega) = \infty$
- (ii) $\operatorname{rot} P = 0, \quad \epsilon(\omega) = 0,$
- (iii) $\operatorname{div} P = 0, \quad \operatorname{rot} P = 0,$

の三種類である。(i)の解は横振動モードであり、その周波数は $\epsilon(\omega)$ の極つまり ω_T になる。球形微粒子の場合このモードはもはや平面波ではなく球面波として表わされるものであるが、バルク結晶の横波に類似しているので“横バルクモード”(Transverse bulk mode)と呼ぶ。(ii)の解は縦振動モードであり、その周波数は $\epsilon(\omega)$ の根つまり ω_L に一致する。このモードもバルク結晶の縦波との類似性から“縦バルクモード”(Longitudinal bulk mode)と呼ぶ。さて(iii)の解は横振動とも縦振動とも言えず、微粒子に特有なモードである。平面波では(iii)の二つの条件を同時に満せない。従って(iii)に相当する解はバルク結晶では存在しない。実はこの(iii)の解が表面ポラリトン解である。

(iii)の解が具体的にはどのようなものかを考えてみよう。(iii)の条件は、 $\operatorname{div} E = \operatorname{rot} E = 0$ でもある。従って表面ポラリトンモードはポテンシャル ϕ に対するラプラスの方程式 $\Delta \phi = 0$ を境

界条件の下に解くと求まる。表面ポラリトンモードに伴う電場はポテンシャル ϕ から $\mathbf{E} = -\text{grad } \phi$ を使えば求まる。微粒子の半径を R 、微粒子を取り囲む媒質の誘電率を ϵ_m としておく。微粒子内部($r < R$)で、 $\Delta\phi = 0$ を満たす $r=0$ で発散しないような解は、球座標(r, θ, φ)を使って、

$$\phi_{lm}^i = A_{lm} r^l Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.7)$$

$$l = 1, 2, \dots, \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l,$$

と書ける。ここで $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ は球面調和関数、 A_{lm} は係数である。同様に球外部($r > R$)で発散しない解は、

$$\phi_{lm}^o = B_{lm} r^{-(l+1)} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.8)$$

$$l = 1, 2, \dots, \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l,$$

である。

(1.7)、(1.8)式の解から、先ず表面ポラリトンモードの周波数を求める式を導こう。そのためには、 $\mathbf{E} = -\text{grad } \phi$ で電場を求め、球の表面 $r = R$ で電場の接線成分、電束密度の法線成分が連続である事を使う。極座標系では、 $\text{grad} = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$ と書ける。従って電場の接線成分は球の内外で、

$$E_t^i = -A_{lm} r^{l-1} \sqrt{\left(\frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \varphi} \right)^2}, \quad (1.9)$$

$$E_t^o = -B_{lm} r^{-(l+2)} \sqrt{\left(\frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \varphi} \right)^2}, \quad (1.10)$$

となる。但し、(1.9)(1.10)式では $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ を簡単に、 Y_{lm} と書いた。さらに電場の法線成分は球の内外で、

$$E_n^i = -l A_{lm} r^{l-1} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.11)$$

$$E_n^o = (l+1) B_{lm} r^{-(l+2)} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.12)$$

となる。ここで $r = R$ での連続性、

$$E_t^i = E_t^o, \quad (1.13)$$

$$\varepsilon(\omega) E_n^i = \varepsilon_m E_n^o, \quad (1.14)$$

を使うと、 A_{lm} 、 B_{lm} に対する同次の連立方程式、

$$\begin{cases} R^{l-1} A_{lm} - R^{-(l+2)} B_{lm} = 0, & (1.15) \\ l \varepsilon(\omega) R^{l-1} A_{lm} + (l+1) \varepsilon_m R^{-(l+2)} B_{lm} = 0, & (1.16) \end{cases}$$

を得る。この方程式が零でない A_{lm} 、 B_{lm} の解を持つ条件は、係数の行列式が零である事から、

$$\begin{vmatrix} R^{l-1} & -R^{-(l+2)} \\ l \varepsilon(\omega) R^{l-1} & (l+1) \varepsilon_m R^{-(l+2)} \end{vmatrix} = 0, \quad (1.17)$$

が成立しなければならない。これを計算すると結局、

$$\varepsilon(\omega) = -\varepsilon_m \frac{l+1}{l}, \quad (1.18)$$

が求まる。

(1.18) 式が球形微粒子の表面ポラリトンモードの周波数を決める重要な式である。(1.1) 式を (1.18) 式に代入すれば、各 l について周波数 ω_l が求まる。ここで注意すべき事は、十分に小さい球粒子のノーマルモードは球面調和関数の次数 l で区別されるという事である。(1.7) 式を r で微分すればわかるように、 l 番目の表面ポラリトンモードは球の内部で r^{l-1} に比例するような電場又は分極を伴っている。図 1.1 に表面ポラリトンモードの分極の様子を模式的に示した。図からもわかるように $l=1$ のモードは微粒子が一様に分極するようなモードである。このようなモードが球形微粒子に存在する事を最初に指摘したのは Fröhlich⁴⁶⁾ であり、このモー

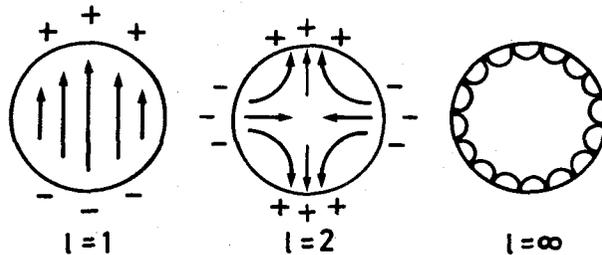


図 1.1 表面ポラリトンモードの分極の模式図

ドを Fröhlich モードと呼んでいる。Fröhlich モードの周波数 ω_F は (1.18) 式に $l=1$ を代入して、

$$\epsilon(\omega_F) = -2\epsilon_m, \quad (1.19)$$

から求まる。 l が大きくなると r^{l-1} の勾配は急になり、非常に大きい l では分極がほとんど表面に局在する。Fröhlich モードは必ずしも表面に局在するわけではないが、 l で区別されるこれら一連のモードを表面ポラリトンモードと呼んでいる。

(1.18) 式から表面フォノンポラリトンの周波数に関して次の重要な結論が出て来る。

- (i) 表面フォノンポラリトンの周波数はバルク結晶の ω_T と ω_L の間に存在する。
- (ii) 表面フォノンポラリトンの周波数は媒質の誘電率 ϵ_m が増加すると低周波数側にシフトする。

これら(i)(ii)の特徴は、図 1.2 に示した $\epsilon(\omega)$ の曲線と (1.18) 式の間を考察すれば明らかになる。実際 (1.18) 式の右辺は常に負の値を取る。 $\epsilon(\omega)$ が負となるのは、図からわかるように $\omega_T < \omega < \omega_L$ の領域である。従って表面ポラリトンの周波数 ω_l は ω_T と ω_L の間の $\omega_F (l=1) \leq \omega_l \leq \omega_S (l=\infty)$ の領域に存在する。さらに ϵ_m が増加すれば、(1.18) 式の右辺の絶対値は大きくなる。それに伴って $\omega_F \leq \omega_l \leq \omega_S$ の領域は低周波数側にシフトする。

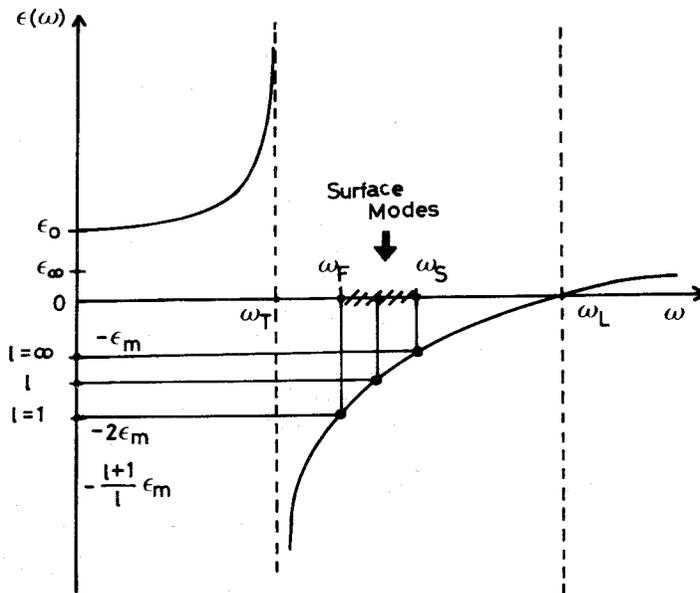


図 1.2 誘電関数 $\epsilon(\omega)$ と表面フォノンポラリトンの周波数との関係

上述の(i)(ii)の特徴は微粒子の光学スペクトルを測定する際に、はたして表面フォノンポラリトンを観測しているか否かの判定をするよりどころとなり極めて重要である。但し、通常の光学測定では、振動子強度の最も大きいFröhlichモードが主として観測にかかり、 l の大きいモードの観測は困難である。

1.4.4 Fröhlich モード

前節で述べたように、微粒子の光学的性質を議論する際にはFröhlichモードが重要な役割を演じる。Fröhlichモードだけを議論する際には前節よりもっと簡単な静電場の考察で十分である。そのような考察は後に述べる有効媒質理論の基礎となるので、ここで説明しておく。

今図1.3のように一様な外部電場 E_{out} の中に球が1個だけ存在する場合を考える。球内部には一様な分極 P_{in} が誘起される。それに伴って球の表面には表面電荷が現われる。従って球内部の電場 E_{in} は外部電場 E_{out} と表面電荷が作る反電場 E_{dep} の和となる。これを式で書くと、

$$E_{in} = E_{out} + E_{dep} \quad , \quad (1.20)$$

となる。一般に反電場は反分極係数を L とすると、

$$E_{dep} = -4\pi L P_{in} \quad , \quad (1.21)$$

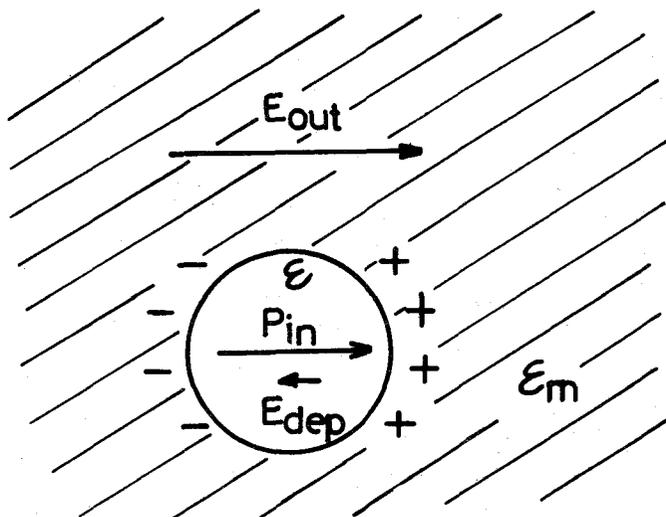


図1.3 一様な電場中の球粒子

と書ける。^{47,48)} (1.20) (1.21)式を組み合わせると、

$$E_{in} = E_{out} - 4\pi L P_{in} , \quad (1.22)$$

を得る。一方球内では、

$$D_{in} = \epsilon E_{in} = E_{in} + 4\pi P_{in} , \quad (1.23)$$

が成立しており、

$$P_{in} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E_{in} , \quad (1.24)$$

となる。(1.22)式と(1.24)式から P_{in} を消去し、 E_{in} と E_{out} の関係を求めると、

$$E_{in} = \frac{1}{1 + L(\epsilon - 1)} E_{out} , \quad (1.25)$$

を得る。(1.25)式は、粒子のまわりの媒質が真空($\epsilon_m = 1$)の場合であるが、媒質が誘電体の場合には、 ϵ を ϵ/ϵ_m で置き換えれば良い。⁴⁷⁾従って、

$$E_{in} = \frac{1}{1 + L\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_m} - 1\right)} E_{out} , \quad (1.26)$$

を得る。さらに粒子内の分極は(1.24)(1.26)式から、

$$P_{in} = \frac{1}{4\pi} \frac{(\epsilon - 1)}{1 + L\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_m} - 1\right)} E_{out} , \quad (1.27)$$

と求まる。球形の反分極係数は $L = 1/3$ であるから、最終的に、

$$P_{in} = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon_m(\epsilon - 1)}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_{out} , \quad (1.28)$$

が出て来る。

さて(1.28)式は球外の電場と球内の分極を結びつける式であるが、この式には既にFröhlichモードの概念が含まれている。(1.28)式の分母は、 $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m$ の時零になる事に注目する。この条件は、Fröhlichモードの周波数を与える式(1.18)と一致する。(1.28)式の分母が零になるという事は、 E_{out} が零でも球内の分極 P_{in} がある有限の値を取る事に等しい。つまり球には、 $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m$ の条件下で固有振動が存在する事になる。これが実はFröhlich

モードに他ならない。

上述の(1.28)式の導出過程からわかるように、球の分極に伴って表面電荷が生じ、それが反電場を作るという現象が本質的である。Fröhlich モードの周波数 ω_F がバルク結晶の ω_T よりも高周波数側に出て来るのは、反電場が等価的に力定数を大きくする事に帰着できる。

Fröhlich モードの分極は必ずしも表面に局在せず、球内で一様であるが、表面電荷の存在が周波数を決定している事情からも表面ポラリトンモードの仲間に入れて考えるのが妥当である。

1.4.5 大きい球のノーマルモード

1.4.3, 1.4.4 節では電磁波の波長に比べて十分小さい球粒子の Non-retarded モードを考察した。ここでは粒子サイズに対する仮定を無くし、遅延効果を考慮した場合の Retarded モードについて考察する。

遅延効果を考慮する場合には、Maxwell 方程式に含まれる時間微分の項も考える必要がある。 E や H に $e^{-i\omega t}$ の時間依存性を仮定すると、

$$\text{rot } E = i \frac{\omega}{c} H, \quad (1.29)$$

$$\text{rot } H = -i \frac{\omega}{c} D, \quad (1.30)$$

が考察の出発点になる。球の内部では $D = \epsilon(\omega) E$, 外部では $D = \epsilon_m E$ が成立している。球の表面で、球内部と球外部の解をつなげる事は遅延効果を無視した時と同じである。

最初に $\text{rot } E = 0$, $\epsilon(\omega) = 0$ を満す縦振動の解を考える。これは既に、(1.29)(1.30) 式の $H = 0$ の解になっており、遅延効果を無視した時と本質的に変化はない。つまり遅延効果を考慮に入れても縦バルクモードは変化しない。次に $\text{div } E = 0$ を満す横振動の解を考える。この場合、(1.29)(1.30) 式及び $\text{div } H = 0$ から、次のような電場、磁場に対する Helmholtz 方程式が導びける。

$$(\Delta + k^2) E = 0, \quad (1.31)$$

$$(\Delta + k^2) H = 0. \quad (1.32)$$

ここで k は球内部では $k_i = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon(\omega)}$, 球外部では $k_o = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_m}$ となる。結局球粒子の横振動モードは、(1.31)(1.32) 式の Helmholtz 方程式を境界条件の下に解けば求まる事になる。

(1.31)(1.32) 式の解は一般に横電場モード (TE) と横磁場モード (TM) に分かれ

る。球粒子の場合には、TEモードは電場の動径方向成分が零、TMモードは磁場の動径方向成分が零となるようなモードである。詳しい解析の結果^{35,49)}によれば、TEモードの周波数は次式から求まる。

$$(TE) \quad j_l(k_i R)[k_o R h_l(k_o R)]' - h_l(k_o R)[k_i R j_l(k_i R)]' = 0, \quad (1.33)$$

ここで $j_l(kR)$ は球面 Bessel 関数、 $h_l(kR)$ は球面 Hankel 関数である。又ダッシュは微分を表わす。さらにTMモードの周波数は、

$$(TM) \quad \epsilon_m h_l(k_o R)[k_i R j_l(k_i R)]' - \epsilon(\omega) j_l(k_i R)[k_o R h_l(k_o R)]' = 0, \quad (1.34)$$

から求まる。

(1.33)(1.34)式を満すような ω はたとえ $\epsilon(\omega)$ が実数であっても複素数となる。 ω の虚数部はノーマルモードの時間的減衰を表わす。この減衰は光を放射する事から生じる。従って球粒子のノーマルモードは放射的モード(Radiative Mode)である。又この様な放射的モードは粒子の外部で振幅が空間的に波打っているようなモードである。それに反して、円柱や平板のノーマルモードには、放射を伴わない非放射モード(Non-radiative Mode)も存在する。非放射モードの振幅は、円柱や平板の外部で、表面から遠ざかるに従って減衰する。Radiative modeとNon-radiative modeでは光学的性質に大きな差が生じる。Radiative modeは外部から入射する光と直接結合するので、通常の吸収や散乱の測定で観測できる。しかし、Non-radiative modeは入射光と直接相互作用できず、ATR(Attenuated Total Reflection)法を使う等観測には工夫が必要である。幸い本論文で扱う微粒子の場合はRadiative modeであるので、通常の光吸収、散乱の実験で観測できる。

球粒子のノーマルモードは、粒子内部での振動様式からバルクモードと表面モードに分類できる。バルクモードは粒子内部で空間的に振動するモードである。表面モードは粒子表面から粒子内部に入るに従って減衰するようなモードである。一般に表面モードは $\epsilon(\omega)$ が負の領域に存在する。(1.33)式は $\epsilon(\omega) < 0$ の領域には解を持たない。従ってTEモードはバルクモードである。ところが(1.34)式は $\epsilon(\omega) < 0$ の領域に解を持つ。結局 大きい粒子の表面ポラリトンモードは、TMモードであり、その周波数は(1.34)式から求まる。(1.34)式で粒子の半径Rは任意に取れる。Rが小さい極限($j_l(kR)$, $h_l(kR)$ の $R \rightarrow 0$ の漸近形を使う)では、(1.34)式は(1.18)式に一致する。この事からもTMモードが表面ポラリトンモードである事が分かる。

1.5 微粒子の光学的性質

1.5.1 Mie 散乱の理論と表面ポラリトン

1.4 節では球粒子に特有なノーマルモードとして表面ポラリトンモードが存在する事を示した。1.4 節で扱った問題はノーマルモードを求めるという問題であり、ノーマルモードの観測という事は全く考えていない。従って表面ポラリトンモードがどのように観測にかかるか、又は表面ポラリトンモードが関与する光学スペクトルをどのように計算すれば良いかが次に問題になってくる。本節では以後そのような問題を扱う。

一般に球形微粒子に入射した光は、吸収又は散乱される。Mie はこのような問題を 1908 年に解いている。¹⁸⁾ 彼の時代に既に金や銀のコロイド粒子が鮮かに色付いて見える事が分かっていた。彼はそのような着色現象を説明するために理論を発展させたわけである。Mie の時代にはまだ表面ポラリトンの概念は無かった。ここでは Mie の理論が本質的に表面ポラリトンモードによる光の吸収、散乱を記述したものである事を示す。

Mie 理論によれば、周波数 ω の平面波が半径 R の球に入射する時、散乱断面積 σ_s 、吸収断面積 σ_a は次のように書ける。

$$\sigma_s = \frac{2}{(k_0 R)^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (1.35)$$

$$\sigma_a = \frac{2}{(k_0 R)^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (-\operatorname{Re} a_l - |a_l|^2 - \operatorname{Re} b_l - |b_l|^2). \quad (1.36)$$

又全消尽断面積 σ_t は、

$$\sigma_t = \sigma_a + \sigma_s = -\frac{2}{(k_0 R)^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Re} (a_l + b_l), \quad (1.37)$$

となる。上の各断面積は球の幾何学的断面積 πR^2 を単位として測ったものである。(1.35)

～(1.37) 式に現われる Mie 係数 a_l 、 b_l は、

$$a_l = -\frac{j_l(k_i R) [k_0 R j_l(k_0 R)]' - j_l(k_0 R) [k_i R j_l(k_i R)]'}{j_l(k_i R) [k_0 R h_l(k_0 R)]' - h_l(k_0 R) [k_i R j_l(k_i R)]'}, \quad (1.38)$$

$$b_l = -\frac{\epsilon_m j_l(k_0 R) [k_i R j_l(k_i R)]' - \epsilon(\omega) j_l(k_i R) [k_0 R j_l(k_0 R)]'}{\epsilon_m h_l(k_0 R) [k_i R j_l(k_i R)]' - \epsilon(\omega) j_l(k_i R) [k_0 R h_l(k_0 R)]'}, \quad (1.39)$$

と表現される。(1.38)(1.39)式中の記号は1.4.5節のものと全く同じである。

さて吸収，散乱断面積がピークを示すのは(1.38)(1.39)式の分母が零に近づき，係数 a_l, b_l が増大する時である。ところが(1.38)(1.39)式の分母が零という条件は，球粒子の Retarded モードの周波数を与える(1.33)(1.34)式に他ならない。(1.33)式を満すモードがバルクポラリトンモード，(1.34)式を満すモードが表面ポラリトンモードである事は既に述べた。従って，バルクポラリトンモードも表面ポラリトンモードも共に光の吸収，散乱のピークを示す事になる。実際の実験では周波数 ω は実数である。断面積の計算でも ω は実数に取る。この時，(1.38)(1.39)式の分母は厳密には零にはならず(前述のように複素数の時には零になる)ポラリトンモードに対応して有限の高さのローレンツ型のピークが出て来る事になる。以上に述べた事から Mie の理論は本質的に球形微粒子のポラリトンモードによる光の吸収，散乱を記述したものだと言える。

1.5.2 有効媒質の理論と Fröhlich モード

Mie の理論は一個の粒子に対して光の吸収，散乱を記述するものである。しかし実験的に一個の微粒子を取り出してその光学的特性を測定する事は非常に困難である。どうしても微粒子の集合体を測定対象にする事になる。微粒子が多数存在する場合には微粒子間の相互作用，特に双極子相互作用が問題になってくる。この双極子相互作用を近似的に取り入れたものが有効媒質の理論である。

Mie の理論では粒子のサイズに対する制約は無いが，有効媒質の理論では最初から微粒子は電磁波の波長に比べて十分に小さいと考えて静電場の理論を使う。ここでは球形微粒子に対する平

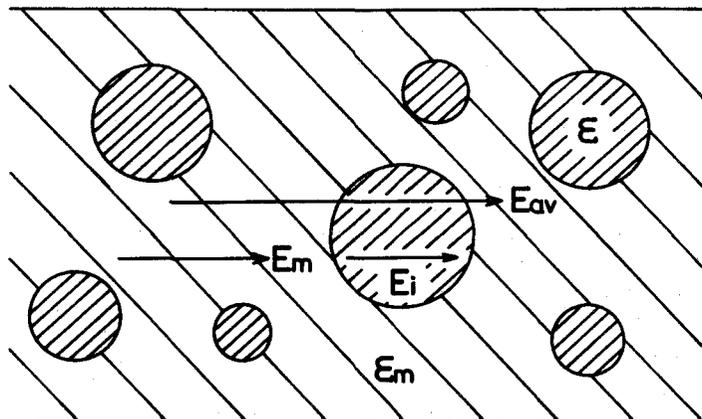


図 1.4 有効媒質理論のモデル

均誘電関数の形を示し、有効媒質の理論は 1.4.3, 1.4.4 節で述べた Fröhlich モードの入射光に対する応答を記述するものである事を明らかにする。

図 1.4 のように誘電率 ϵ_m の媒質中に誘電率 $\epsilon(\omega)$ の微粒子が分散している系を考える。有効媒質の理論は、このような混合物の系を何らかの平均操作を通じて一様な系に塗り潰し、平均誘電関数 $\epsilon_{av}(\omega)$ で記述しようとするものである。但し粒子サイズは十分小さいとし、静電近似の範囲内で議論する。一般に $\epsilon_{av}(\omega)$ は、粒子の形、 ϵ_m 、 $\epsilon(\omega)$ 及び充てん率 f (微粒子の体積 / 系の全体積) に依存する。このような有効媒質の理論は Mie と同時代の Maxwell-Garnett によって最初に提案され、¹⁷⁾ やはり金属コロイド粒子の着色現象の説明に使われた。最近では Genzel and Martin,⁵⁰⁾ Granqvist and Hunderi⁵¹⁾ 等によって理論の見直しが報告されている。

Genzel and Martin⁵⁰⁾ の導びいた球形微粒子に対する $\epsilon_{av}(\omega)$ は、

$$\epsilon_{av}(\omega) = \epsilon_m \left[1 + 3f \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega)(1-f) + \epsilon_m(2+f)} \right], \quad (1.40)$$

と書ける。この式は少し変形すれば、Maxwell-Garnett の式 (文献 17) の (11) 式) に一致する。 $\epsilon_{av}(\omega)$ を使うと図 1.4 のような系に対する光の吸収係数 α は、

$$\alpha = \frac{2\omega}{c} \text{Im} \left[\sqrt{\epsilon_{av}(\omega)} \right], \quad (1.41)$$

から計算できる。ここで c は光速、 ω は入射光の周波数である。

さて (1.40) (1.41) 式からはどのような吸収ピークが予想されるのであろうか。一般に $\epsilon_{av}(\omega)$ の極で (1.41) 式の吸収係数が増大する。(1.40) 式の分母=0 の条件から、

$$\epsilon(\omega) = -\epsilon_m \frac{2+f}{1-f}, \quad (1.42)$$

が導ける。この式を満す ω が吸収ピークの周波数となる。ではこの吸収ピークは球の表面ポラリトンモードとどのような関係にあるのだろうか。(1.42) 式と (1.18) 式が非常に似ている事に注意しよう。実際 (1.18) 式で $l=1$ 、(1.42) 式で $f=0$ とすれば両者は、 $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m$ となって Fröhlich モードの式 (1.19) 式に一致する。この事から、 $f=0$ の極限つまり微粒子の充てん率が減って粒子間の双極子相互作用が無視できる極限では、有効媒質の理論は Fröhlich モードの吸収ピークを与える事が分かる。逆に言えば、有効媒質の理論では、 $l=1$ の Fröhlich モードだけを考慮に入れており、 l が大きい高次の表面ポラリトンモードを無視していると言える。 $f \neq 0$ の時 (1.42) 式と (1.19) 式は一致しない。これは (1.42)

式では f を通じて粒子間の双極子相互作用の効果が現われているからである。一般に f が増加すると (1.42) 式の右辺の絶対値が増加し、吸収ピーク周波数は低周波数側にシフトする。つまり Fröhlich モードの周波数が双極子相互作用でシフトする訳である。以上の事により有効媒質の理論は粒子間の相互作用も考慮した、Fröhlich モードの光学的性質を記述する理論であると言える。

有効媒質の理論と Mie の理論とを比較すると、有効媒質の理論の方がある意味でより有利だと言える。Mie の理論では粒子のサイズは任意に取れ、光学スペクトルのサイズ依存性を調べられる点でより優れている。しかし実際の計算は球関数の計算を含んでいて容易ではない。それに比べると有効媒質の理論は、粒子間の相互作用の効果を取り入れており、粒子サイズが十分小さい限り、現実存在する体系の計算により優れている。又計算も式が単純であるので容易に行える。さらに Mie 理論は球形の微粒子しか扱えないのに対して、有効媒質の理論を球形以外の粒子に拡張する事は簡単である。以上のような理由から、筆者は微粒子による赤外吸収スペクトルの解析を有効媒質の理論を使って行っている。球以外の形の粒子に対しても適用できる平均誘電関数については、後の章で詳しく述べる。

1.5.3 微粒子のラマン散乱

微粒子のラマン散乱に対する詳しい理論的な解析は現在の所まだ報告されていない。わずかに Ruppinら^{52,53)}の表面ポラリトンモードの観測可能性を示唆した論文しか無い。ここでは、バルク結晶のラマン散乱強度の表式を基礎にして、微粒子のラマン散乱ではどのような効果が期待できるのかを考察する。

ラマン散乱の一般論から、ラマン散乱断面積として次のような式が導かれる。^{54,55)}

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = \left(\frac{\omega_s}{c}\right)^4 \left(\frac{V^2\omega_s}{2\pi\omega_i}\right) S(k, \omega), \quad (1.43)$$

ここで V は入射レーザー光に照射されている体積、 ω_i と ω_s は入射光及び散乱光の周波数、 ω は ω_s と ω_i の差 $\omega = \omega_s - \omega_i$ 、 k は入射光の波数ベクトル k_i と散乱光の波数ベクトルの差 $k = k_s - k_i$ である。 $S(k, \omega)$ は動的構造因子と呼ばれるもので、分極率テンソルのゆらぎ $\delta\chi_{ij}(r, t)$ の相関関数を Fourier 変換した、

$$S(k, \omega) = \frac{1}{V^2} \text{Im} \int dr \int dr' \int dt \langle \delta\chi^*(r, t) \delta\chi(r', 0) \rangle \times \exp[-ik \cdot (r - r') - i\omega t], \quad (1.44)$$

の形で与えられる。無極性のフォノンの場合には、分極率テンソルのゆらぎはフォノンの振幅 $u(r, t)$ に比例すると仮定でき、

$$\delta \chi_{ij}(r, t) = A_{ij} u(r, t), \quad (1.45)$$

と書ける。バルク結晶の場合には、 $u(r, t)$ は、

$$u(r, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_q u(q) \exp [i q \cdot r - i \omega_0(q) t], \quad (1.46)$$

と書けるから、 $u(r, t)$ の相関関数は、

$$\begin{aligned} \langle u^*(r, t) u(r', 0) \rangle &= \frac{1}{V} \sum_q \langle u^*(q) u(q) \rangle \\ &\quad \times \exp [i q \cdot (r - r') + i \omega_0(q) t], \end{aligned} \quad (1.47)$$

となる。(1.45)(1.47)式から $S(k, \omega)$ は、

$$\begin{aligned} S(k, \omega) &= \frac{1}{V^2} \sum_q |A_{ij}(q)|^2 \delta(\omega - \omega_0(q)) \\ &\quad \times \langle u^*(q) u(q) \rangle |F(k - q)|^2, \end{aligned} \quad (1.48)$$

のように表現できる。但し $F(k - q)$ は、

$$F(k - q) = \int dr \exp [i (k - q) \cdot r], \quad (1.49)$$

である。バルク結晶の場合には積分を無限遠にまで渡って計算するから、 $F(k - q)$ はデルタ関数 $\delta(k - q)$ になる。これは通常の波数ベクトルの選択則を現わす。

以上の導出はあくまでも無限大と仮定できるバルク結晶の無極性フォノンに対するものである。ここでは、結晶が有限の大きさになると以上の導出のどの部分を変更しなければならないかを考察してみる。先ず第一に指摘できる事は、有限結晶では(1.46)式が成立しない可能性がある事である。(1.46)式はフォノンが波数ベクトル q 、周波数 $\omega_0(q)$ の平面波である事を示している。しかし1.4.1節で指摘したように十分小さい微粒子では、並進対称性が崩れるのでフォノンを平面波として記述する事はできない。従って波数ベクトルの概念も分散関係の概念も微粒子では無くなってしまふ。それでは微粒子について(1.46)式の代わりにどのような式をあてはめれば良いかと言うと現在の所それは不明である。この事は1.4.1節で述べた格子力学の限界

の問題と表裏一体である。この問題点に触れた論文は現在までの所一つもなく、今後の理論の発展に期待しなければならない。

(1.46)式の $u(r, t)$ をどのように変更すれば良いか目下の所不明なので一応(1.46)式はそのままだにしてさらに考察を進めてみる。そうすると微粒子の場合にどうしても変更しなければならないのは、(1.49)式の積分範囲である事に気が付く。バルク結晶の場合には積分範囲は無窮大と考えて良かったが、微粒子の場合には積分は微粒子の表面で止めなければならない。試みに一辺の長さが L の立方体微粒子を考え積分を実行すると $\delta(k-q)$ のかわりに、

$$F(k-q) = \prod_{i=x,y,z} \frac{2 \sin\left(\frac{\Delta k_i L}{2}\right)}{\Delta k_i}, \quad (1.50)$$

$$\Delta k_i = q_i - k_i, \quad i = x, y, z,$$

を得る。 Δk のある一方向例えば x 方向に沿って $|F(k-q)|^2$ をプロットすると図1.5のような曲線となる。この曲線が最初に零になるのは、 $\Delta k_i = q_i - k_i = \pm(2\pi/L)$ の点である。従って Brillouin Zone の、

$$k_i - 2\pi/L \leq q_i \leq k_i + 2\pi/L, \quad (1.51)$$

を満たす領域に存在するフォノンがラマン強度を示す事になる。 k_i はもともと入射光と散乱光の波数ベクトルの差であるから、ほとんど零である。従って微粒子では Brillouin Zone の中心から $\pm 2\pi/L$ だけ離れた領域までに存在するフォノンがラマン活性となる。これが波数ベクトル選択則の破れ、または k -選択則の破れの現象である。⁵⁵⁾ この k -選択則の破れを模式的に示したものが図1.6である。

ここで簡単に k -選択則の破れの割合を見積もっておく。Brillouin Zone の端は結晶中の単位胞のサイズを a とすれば π/a に位置する。例えば $a = 5 \text{ \AA}$ としてみよう。

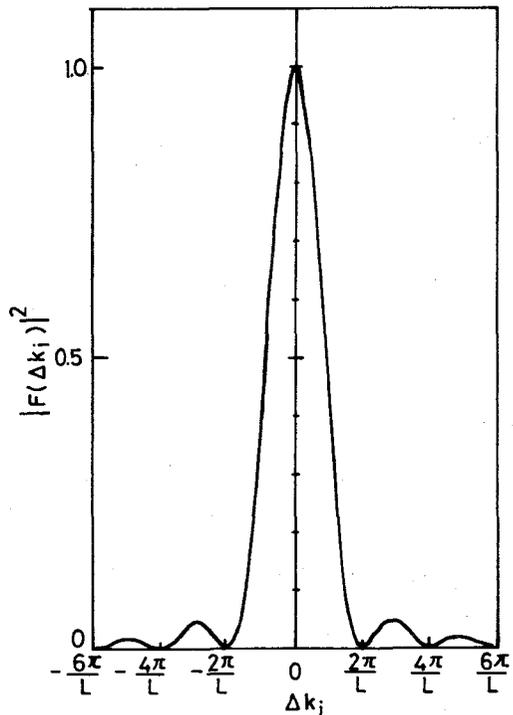


図1.5 関数 $|F(k-q)|^2$ のプロット

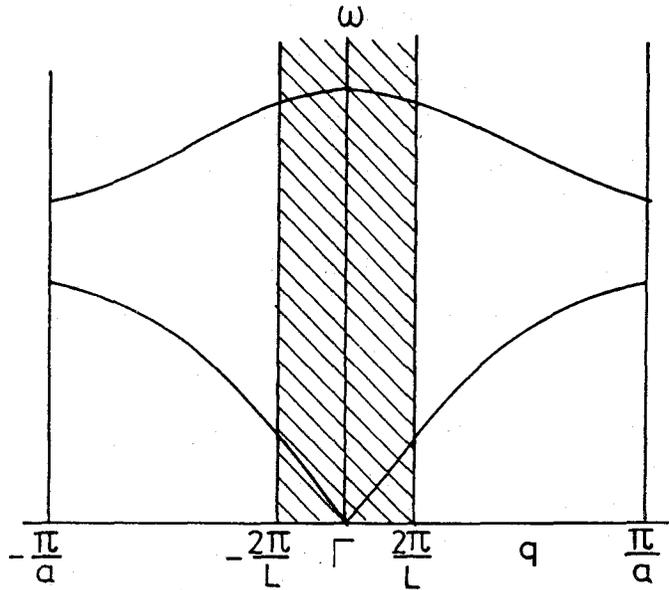


図 1.6 k-選択則の破れ
(斜線部がラマン活性領域となる)

$L = 500 \text{ \AA}$ の粒子では Brillouin Zone の約 $1/100$ の領域しかラマン活性にならない。従ってこれぐらいの粒子サイズではラマンスペクトルは大きく変化しないであろう。ラマンスペクトルが大きく変化するのは Brillouin Zone の約 $1/10$ 以上の領域のフォノンがラマン活性になる必要があろう。これは粒子サイズとしては約 50 \AA 以下という事になる。以上のように微子サイズが非常に小さければ k-選択則の破れが観測される可能性がある。しかし k-選択則の破れを考える時には既に述べたように粒子サイズが小さくてもフォノンは平面波であり分散関係がバルク結晶と同じであると仮定している事を忘れてはならない。粒子サイズが小さくなる程 k-選択則の破れの効果は大きくなるが、粒子サイズが小さくなる程フォノンが平面波ではなくなり、k-選択則の破れを考える事自体があやしくなってくる。このような事情から k-選択則の破れをラマンスペクトルの変化と結び付けて考える時には十分な注意が必要である。どちらにしても、無極性のフォノンのサイズ効果のメカニズムに関しては明確な結論が出ていないのが現状である。

以上の考察は無極性のフォノンに対するものである。有極性のフォノンによるラマン散乱は、電場のゆらぎ $\langle E^2 \rangle$ に比例すると考えられる。Ruppin⁵⁸⁾ はそのような考えに基づいて計算を行い、イオン性結晶の微粒子では表面フォノンポラリトンによるラマン散乱のピークが観測される筈だと報告した。筆者らは、GaP 微粒子について表面フォノンポラリトンモードによるラマン

散乱の観測を試みた。その結果については、第 6 章に詳しく述べる。以上微粒子のラマン散乱で期待できる効果について考察した。しかし微粒子のラマン散乱の研究はまだ初期の段階に過ぎず、今後の理論的解析に期待しなければならない点が多に多い。

第 2 章 一般化平均誘電関数の導出と ZnO 微粒子の赤外吸収スペクトルの計算

2.1 序

第 1 章で述べたように微粒子の表面ポラリトンモードによる光吸収のスペクトルは、**Mie** の散乱理論，あるいは有効媒質の理論を適用すれば計算できる。粒子サイズが十分小さい時には，有効媒質理論は粒子間相互作用を考慮している点でより一般的である。さらに媒質と微粒子の混合系を一つの平均誘電関数 $\epsilon_{av}(\omega)$ で記述できるので，吸収スペクトルの他に反射スペクトルや電子線のエネルギー損失スペクトルの計算にも応用できる。そのような利点から有効媒質の理論は広範囲に渡って使われて来た。⁵⁶⁻⁶⁰⁾

しかし過去に行われた計算は，ほとんどが等方的な球形微粒子に対するものである。ところが最近の AlN 微粒子⁶¹⁾，ZnO 微粒子⁶²⁾ による赤外吸収の実験では，次のような問題点が指摘されている。(i) 粒子の光学異方性がどのような効果を生じるか。(ii) 粒子が球形からずれた形の時スペクトルはどう変化するか。(iii) 種々の形状の微粒子が混じり合っていると，どのようなスペクトルになるか。この様な効果をすべて取り入れて吸収スペクトルを計算した例は過去には無い。このような効果を議論するためには，(1.4.0) 式のような $\epsilon_{av}(\omega)$ では不十分であり，もっと一般的な平均誘電関数の表現を導く必要がある。

筆者らは，筆者ら自身の実験データを解析するために，さらに **Yamamoto** らの ZnO 微粒子のデータ⁶²⁾ に理論的検討を加えるために一般化平均誘電関数の導出を行った。⁶³⁾ 本章ではその導出方法と ZnO 微粒子に対する数値計算の結果を述べる。本章の前半では，**Genzel** と **Martin**⁵⁰⁾ の理論を等方的な球形微粒子の場合から光学異方性のある楕円体微粒子の場合に拡張する。さらに種々の軸比の楕円体微粒子が混在している時の $\epsilon_{av}(\omega)$ の表現も導く。又吸収ピークの周波数だけを計算するのに都合の良い，簡単な式を導く。本章の後半では，前半で導いた $\epsilon_{av}(\omega)$ の表現を使って ZnO 微粒子の吸収スペクトルを計算する。粒子の形が変化する時にスペクトルがどのように変化するかを示した後，**Yamamoto** ら⁶²⁾ の実験スペクトルを理論的に再現してみる。

2.2 一般化平均誘電関数の導出

2.2.1 モデル

図 2.1 に示したような、楕円体状の微粒子がランダムに配向して媒質中に分散している系を考える。何故楕円体を考えるかという、先ず軸比を種々変化させることで、細長い形状から平ら

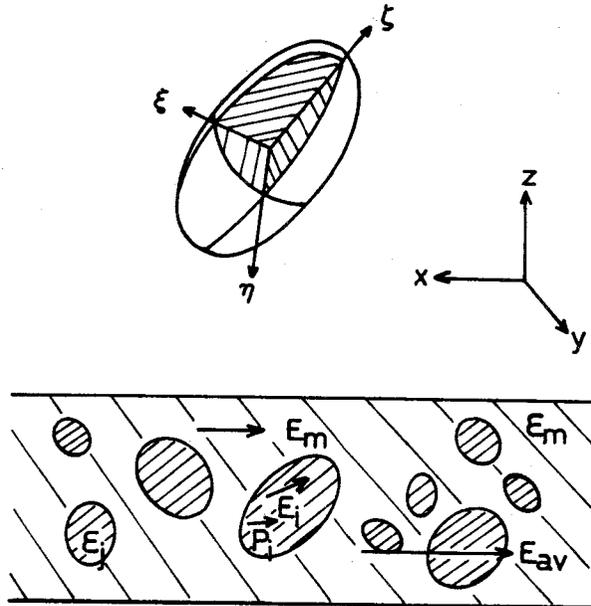


図 2.1 楕円体微粒子がランダムに配向した有効媒質のモデル及び一つの楕円体粒子に固定された座標系

な形状まで種々の形状の微粒子を扱えるからである。さらに粒子内の電場や分極を解析的に表現できるからである。最初、すべての楕円体は同じ軸比を持ち同じ形であると仮定しておく。後にこの仮定を外し種々の軸比の楕円体が混在している場合を考察する。結晶としては、光学異方性のある二軸性の結晶を考える。この場合、結晶は三つの独立な誘電率テンソルの成分を持っている。一つの楕円体は三つの主軸を持ち、主軸の方向と平行に ξ , η , ζ 軸を固定して考える(図 2.1 の上部)。一般に誘電率テンソルの主軸と楕円体の主軸とが一致するとは限らない。しかしここでは簡単化のために、誘電率テンソルの主軸と楕円体の主軸が一致していると仮定する。微粒子の結晶成長の研究結果はこのような仮定が正しい事を示している。^{64,65)} このような仮定の下では、誘電率テンソルの三つの独立な成分は、 ξ , η , ζ 軸に対応して ϵ_ξ , ϵ_η , ϵ_ζ と書ける。

2.2.2 導 出

平均誘電関数の表現を導くためには先ず粒子内部の電場 E_i と分極 P_i を求めなければならない。楕円体粒子一個に対して、楕円体に固定した座標系 (body coordinate) で記述すると、電場は次のように書ける。

$$E_i^b = \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_\xi & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\varepsilon}_\eta & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\varepsilon}_\zeta \end{pmatrix} E_m^b, \quad (2.1)$$

但し、

$$\hat{\varepsilon}_j = \left[1 + L_j \left(\frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_m} - 1 \right) \right]^{-1}, \quad j = \xi, \eta, \zeta, \quad (2.2)$$

である。

ここで E_i^b と E_m^b は body coordinate で書いた時の粒子の内部及び外部の電場である。 L_j は楕円体の j 軸方向に対応した反分極係数、 ε_m は媒質の誘電率である。楕円体の場合三つの独立な L_j に対して $\sum_j L_j = 1$ が成立する。⁴⁸⁾ (2.1) 式は球形微粒子に対する (1.2.6) 式を一般化したものである。実際 $L_j = 1/3$ 、 $\varepsilon_j = \varepsilon$ とすれば (1.2.6) 式に戻る。粒子内部に誘起される分極は (2.1) 式に類似して次のように書ける。

$$P_i^b = \frac{1}{4\pi} \begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon}_\xi & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\varepsilon}_\eta & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\varepsilon}_\zeta \end{pmatrix} E_m^b, \quad (2.3)$$

但し、

$$\tilde{\varepsilon}_j = (\varepsilon_j - 1) \hat{\varepsilon}_j, \quad j = \xi, \eta, \zeta, \quad (2.4)$$

である。(2.3) 式も (1.2.7) 式の一般化である。

(2.1) (2.3) 式は粒子一個に対する粒子内部の電場と分極であるが、我々が必要とするのは実験室に固定した x, y, z 座標系での電場と分極である。従って (2.1) (2.3) 式を x, y, z 座標系に変換する必要がある。この変換は ξ, η, ζ 軸の x, y, z 軸に対する傾きをオイラー角で記述すれば容易にできる。このような変換をした後の x, y, z 系で書いた電場と分極を b の添字を落して、 E_i, P_i 、又 E_m と書こう。一般に E_i と P_i の方向は必ずしも E_m に平行ではなく、楕円体の配向方向によって決まる。しかし多くの楕円体がランダムに配向している場合、回転平均を取ると E_i と P_i の E_m に垂直な成分は消し合って結局 E_m に平行な成分だ

けが残る。このような回転平均を取った後の E_i と P_i を $\langle E_i \rangle$, $\langle P_i \rangle$ と書いておく。実際の計算は簡単にできて、^{48,66)}

$$\langle E_i \rangle = \frac{1}{3} (\hat{\varepsilon}_\xi + \hat{\varepsilon}_\eta + \hat{\varepsilon}_\zeta) E_m, \quad (2.5)$$

$$\langle P_i \rangle = \frac{1}{12\pi} (\tilde{\varepsilon}_\xi + \tilde{\varepsilon}_\eta + \tilde{\varepsilon}_\zeta) E_m, \quad (2.6)$$

となる。

以上の準備の後、Genzel と Martin の考え方に従い (文献 50) の (3)(4) 式, 系全体の平均電場 E_{av} と平均分極 P_{av} を次のように定義する。

$$E_{av} \equiv (1-f) E_m + f \langle E_i \rangle, \quad (2.7)$$

$$P_{av} \equiv (1-f) P_m + f \langle P_i \rangle, \quad (2.8)$$

$$\text{但し, } P_m = \frac{\varepsilon_m - 1}{4\pi} E_m, \quad (2.9)$$

$$P_{av} = \frac{\varepsilon_{av} - 1}{4\pi} E_{av}, \quad (2.10)$$

である。f は、充てん率 (微粒子の体積 / 系全体の体積) である。(2.5) ~ (2.10) 式を組み合せ、 ε_{av} を求めると結局次の式を得る。

$$\varepsilon_{av} = 1 + \frac{3(1-f)(\varepsilon_m - 1) + f(\tilde{\varepsilon}_\xi + \tilde{\varepsilon}_\eta + \tilde{\varepsilon}_\zeta)}{3(1-f) + f(\hat{\varepsilon}_\xi + \hat{\varepsilon}_\eta + \hat{\varepsilon}_\zeta)} \quad (2.11)$$

$L_j = 1/3$, $\varepsilon_j = \varepsilon$ とおくと (2.11) 式が球形粒子の場合の Genzel と Martin の結果 (1.40) 式に一致する事を容易に確かめることができる。

2.2.3 形状分布がある場合への拡張

ここでは (2.11) 式を軸比の異なる種々の形の楕円体が混在している場合に拡張する。軸比の異なる楕円体を添字 k で区別しよう。軸比は連続的に変化していても良いがここでは、離散的に変化しているものと仮定する。従って添字 k は整数に取る。k 番目のタイプの楕円体は反分極係数 L_j^k と誘電率テンソルの成分 ε_j^k で特徴付けられる。k 番目のタイプの楕円体内での電場と分極は (2.1) (2.3) 式に現われる L_j と ε_j を L_j^k と ε_j^k に置き換えれば求まる。それに応

じて、(2.2)(2.4)式の $\hat{\epsilon}_j$ と $\tilde{\epsilon}_j$ を $\hat{\epsilon}_j^k$ と $\tilde{\epsilon}_j^k$ と書き換える。(2.7)(2.8)式を拡張した式は次のようになる。

$$E_{av} \equiv (1-f) E_m + \sum_k f_k \langle E_i^k \rangle, \quad (2.12)$$

$$P_{av} \equiv (1-f) P_m + \sum_k f_k \langle P_m^k \rangle, \quad (2.13)$$

但し、 f_k は k 番目のタイプの楕円体の充てん率であり、楕円体全ての充てん率 f は、

$$f = \sum_k f_k, \quad (2.14)$$

で与えられる。又 $\langle E_i^k \rangle$ 、 $\langle P_m^k \rangle$ は k 番目の楕円体だけに着目した時の電場と分極の回転平均である。これらは(2.5)(2.6)式の $\hat{\epsilon}_j$ と $\tilde{\epsilon}_j$ をそれぞれ $\hat{\epsilon}_j^k$ と $\tilde{\epsilon}_j^k$ に置き換えた式で与えられる。

以上のような準備の上で、2.2.2節で行った計算と同様の手続きで ϵ_{av} を求めると次の式を得る。

$$\epsilon_{av} = 1 + \frac{3(1-f)(\epsilon_m - 1) + \sum_k f_k (\tilde{\epsilon}_\xi^k + \tilde{\epsilon}_\eta^k + \tilde{\epsilon}_\zeta^k)}{3(1-f) + \sum_k f_k (\hat{\epsilon}_\xi^k + \hat{\epsilon}_\eta^k + \hat{\epsilon}_\zeta^k)}. \quad (2.15)$$

もちろんこの式で楕円体の種類が一種類しか無いとして、添字の k を取り、 k に関する和の記号を取り去ると拡張前の(2.11)式に戻る。

2.2.4 吸収ピークの周波数

図2.1のような体系の吸収スペクトルを計算するには、(2.11)又は(2.15)式を(1.41)式に代入し吸収係数 α を ω の関数として計算すれば良い。しかしこのような計算は手間がかかるので、面倒な計算をせずに吸収ピークの周波数が求まれば非常に便利である。ここでは吸収ピークの周波数を与える簡単な式を導いておく。

今次の式で ϵ_{eff} という量を定義する。

$$\frac{3\epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} \equiv \frac{1}{3} (\hat{\epsilon}_\xi + \hat{\epsilon}_\eta + \hat{\epsilon}_\zeta), \quad (2.16)$$

この ϵ_{eff} を使うと(2.11)式の分母は非常に簡単に書いて、

$$D = \epsilon_{\text{eff}} (1 - f) + \epsilon_m (2 + f), \quad (2.17)$$

となる。一般に吸収のピークは ϵ_{av} の極、つまり $D=0$ の時に生じる。(2.17)式から吸収ピークを与える条件は、

$$\epsilon_{\text{eff}} = -\epsilon_m \frac{2+f}{1-f}, \quad (2.18)$$

となる。この式は球形微粒子に対する(1.42)式を一般化したものになっている。結局(2.16)式と(2.18)式を組み合わせれば吸収ピークの周波数が求まる事になる。

精密に吸収ピークの周波数を求めるには ϵ_{eff} の数値計算が必要である。しかしここではさらに簡単な、 $f \ll 1$ の場合に適用できる式を導く。 $f \ll 1$ の時、(2.18)式は $\epsilon_{\text{eff}} \doteq -2\epsilon_m$ となる。この条件は(2.16)式左辺の極を近似的に与える条件である。一方(2.16)式右辺の各項は(2.2)式からわかるようにそれぞれ極を持っている。もし各項の極の位置が互いに離れていれば、ある極の付近ではただ一つの項だけが発散し他の二項は無視できる。従って(2.16)式右辺のある一つの項だけを残し、(2.18)式と組み合わせると、結局次式を得る。

$$\epsilon_j(\omega_j) = \epsilon_m \left[1 - \frac{3-2f}{3L_j(1-f)} \right], \quad j = \xi, \eta, \zeta, \quad (2.19)$$

この式で ω_j は楕円体の j 軸に平行に振動するモードの周波数である。

(2.19)式は非常に簡単な式であり、吸収係数を計算しなくても吸収ピークの周波数 ω_j を求める事ができる。1.5.2節で説明したように有効媒質の理論から出て来る吸収ピークは Fröhlich モードによるピークである。球形の微粒子の場合には Fröhlich モードは一つしか存在しなかった。しかし楕円体の場合には、三つの独立な主軸が存在し、それに応じて反分極係数も独立に三つ存在する。従ってそれぞれの軸に平行に分極する Fröhlich モードは異なる周波数で振動する。結局(2.19)式は楕円体の三つの独立な Fröhlich モード周波数を与える式であると言える。

2.3 ZnO 微粒子への応用

2.3.1 ZnO の誘電関数

ZnO 結晶はウルツ鉱型構造を取り、一軸性の結晶である。従って誘電率テンソルの独立な成分は二つ存在する。前節までに導いた諸式を適用するために、 $\epsilon_\xi = \epsilon_\eta = \epsilon_\perp$ 、 $\epsilon_\zeta = \epsilon_\parallel$ と取る。ここで \perp 、 \parallel は結晶の c 軸に垂直、平行の意味である。楕円体の ζ 軸と c 軸が平行と考えるわけである。以後の計算では、 ϵ_\perp と ϵ_\parallel に対して次の形を仮定する。

$$\epsilon_j = \epsilon_{\infty j} + \frac{S_j \omega_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}, \quad j = \parallel, \perp. \quad (2.20)$$

ここで、 ω_{Tj} は TO フォノンの周波数、 $\epsilon_{\infty j}$ は高周波誘電率、 S_j は振動子強度、 γ_j はダンピング定数である。計算に使うパラメーターの値を、表 2.1 に掲げておく。これらの値は Heltemes and Swinney⁶⁷⁾ によって決定されたものである。

表 2.1 ZnO 結晶の誘電関数のパラメーター⁶⁷⁾

Mode j	ω_{Tj} (cm^{-1})	$\epsilon_{\infty j}$	S_j	γ_j (cm^{-1})
\perp	406	3.70	4.1	7.5
\parallel	377	3.75	5.0	12.0

ZnO の誘電関数が上述のように与えられると、図 2.1 のような ZnO 微粒子の系の吸収スペクトルは 2.2 節で導いた式を応用すれば計算できる。

2.3.2 光学異方性及び形状の効果

筆者らは、先ず ZnO 微粒子の形を球であると仮定して、光学異方性の効果を検討した。図 2.2 に (2.11) (1.41) (2.20) の諸式を用いて計算した吸収スペクトルを示した。計算では $L_j = 1/3$ とし充てん率 $f = 0.3\%$ を用いた。図の $\gamma \times 1$, $\gamma \times 2$, $\gamma \times 4$ の曲線は表 2.1 の γ_j の値を 1, 2, 4 倍にして求めた曲線である。 $\gamma \times 1$ の曲線は、 516 cm^{-1} ($\omega_{F\parallel}$) と 532 cm^{-1} ($\omega_{F\perp}$) に二つのピークを示している。これらのピークは、 c 軸に平行及び垂直に振動する Fröhlich モードに対応している。光学的に等方的な球粒子

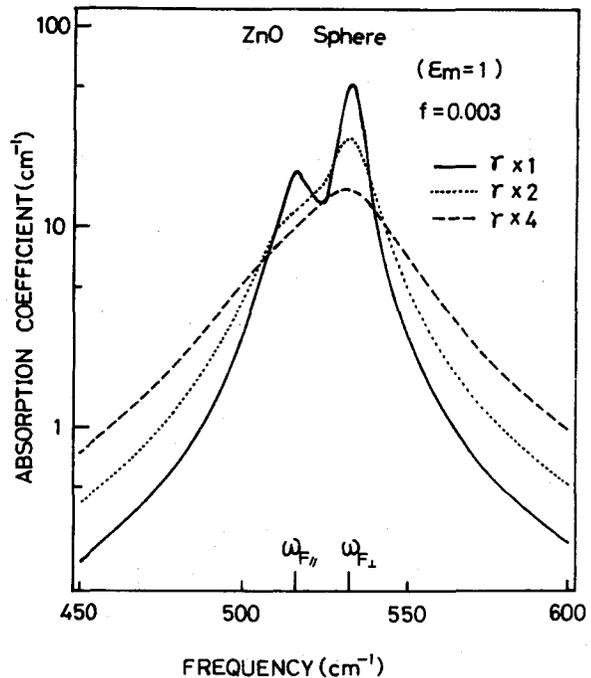


図 2.2 球形 ZnO 微粒子の吸収スペクトル

ではFröhlichモードは一つしか存在しないが、ZnOのような一軸性の結晶では光学異方性があるのでこのように二つのFröhlichモードが生じる。ダンピング定数を増加させて計算した $\gamma \times 2$, $\gamma \times 4$ の曲線では、二つのピークは次第に広がり重なり合って 532 cm^{-1} に最大値を持つ非対称なピークになってしまう。

通常微粒子の赤外吸収の観測では、幅の広いピークが測定される。^{50,56,57,68)} この原因の一つとしては、微粒子では非調和項が大きく、ダンピング定数が大きくなっている事が考えられる。従ってZnO微粒子の場合にもダンピング定数が大きいと考えるのが妥当である。ZnO結晶の場合、 $\omega_{T\parallel}$ と $\omega_{T\perp}$ との差は約 30 cm^{-1} であり光学異方性は比較的小さい。従って図2.2が示すように、ダンピングが増大すればあたかも光学異方性が無いかのようなスペクトルが出て来る。しかし光学異方性を取り入れるか否かでは、ピークの幅が全く異なる。詳しいスペクトルの解析には、やはり光学異方性を考慮する必要がある。

筆者らは、次に粒子の形を回転楕円体と仮定して、軸比を種々変化させて形状の効果を検討した。回転楕円体の場合、楕円体の三つの主軸の内二つは等価である。それに応じて、反分極係数を $L_{\xi} = L_{\eta} = L_{\perp}$, $L_{\zeta} = L_{\parallel}$ と取る。

この場合、 $2L_{\perp} + L_{\parallel} = 1$ が成立する。(2.19)式を用いて、先ず吸収ピーク周波数の形状依存性を調べてみる。(2.19)式と(2.20)式を組み合わせると、 L_{\parallel} , ϵ_{\parallel} の組から ω_{\parallel} が、 L_{\perp} と ϵ_{\perp} の組から ω_{\perp} が求まる。 ω_{\parallel} , ω_{\perp} はc軸に平行及び垂直に振動するFröhlichモードの周波数である。図2.3に ω_{\parallel} と ω_{\perp} の形状依存性を示した。図の横軸は L_{\parallel} (又は $L_{\perp} = (1/2)(1 - L_{\parallel})$)である。 L_{\parallel} を0から1まで変化させる事は、無限長の円柱(Cylinder)から無限に広い円板(Disk)まで粒子の形を変化させる事に対応している。図の上部に、 L_{\parallel} のいくつかの値に対応する粒子の形を模式的に示した

(図のI, II, …, VI)。 ω_{\parallel} , ω_{\perp}

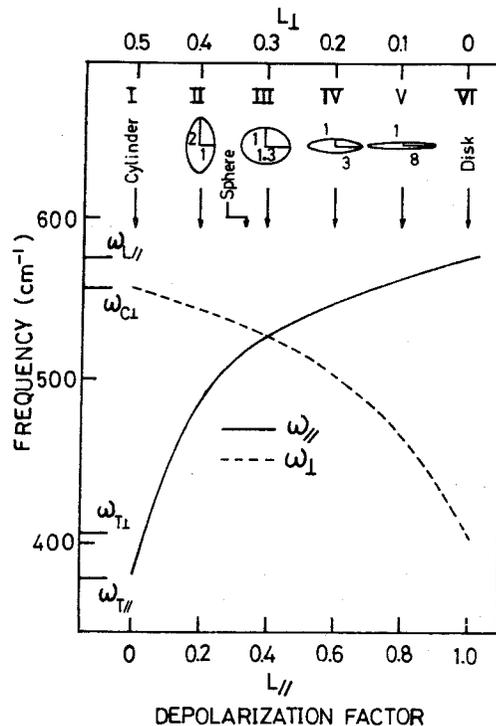


図2.3 回転楕円体状ZnO微粒子の吸収ピーク周波数の形状依存性

の計算では、(2.19)式中の f は零とした。なぜなら、 $f = 0.3\%$ 程度の小さい値では、周波数のシフトは無視できるからである。

図 2.3 から分かるように、粒子の形が Cylinder から Disk まで変化すると、 ω_{\parallel} は $\omega_{T\parallel}$ を出発点とし高周波数側にシフトし $\omega_{L\parallel}$ に到達する。また一方、 ω_{\perp} は Cylinder モードの周波数 $\omega_{C\perp}$ を出発点として低周波数側にシフトし $\omega_{T\perp}$ に到達する。図 2.3 は、吸収ピーク周波数が粒子の形状に強く依存し大幅にシフトする事を物語っている。

図 2.4 に、吸収係数の計算結果を示

した。I, II, ……VI の曲線は、図 2.3 に示した六つの異なる形状に対応している。これらの曲線は、ダンピング定数を 4 倍にして、又充てん率を 0.3% にして計算したものである。図 2.4 は、上述のピークシフトに加えて、ピークの相対強度が粒子の形に強く依存する事を示している。 ω_{\parallel} , ω_{\perp} のどちらのピークもより低周波数に位置する方がより強く現われる。 $L_{\parallel} > 0.5$ の場合、 ω_{\parallel} ピークは高周波数に位置するが、実験ではほとんど観測できないぐらいに弱い。以上に示したように、ZnO 微粒子の吸収ピーク周波数、ピークの相対強度の両方共粒子の形に強く依存する。以上に示した計算結果は、実験スペクトルを解釈する際に光学異方性及び形状の効果が非常に重要である事を示唆している。

2.3.3 実験スペクトルの検討

Yamamoto ら⁶²⁾ は空中で亜鉛を燃焼させた時に生じる ZnO の煙粒子の赤外吸収スペクトルを測定した。後に我々の計算結果と比較するために、Yamamoto らの測定結果を図 2.5 に示しておく。図 2.5 のスペクトルの特徴としては、三つの吸収ピークが 385 , 530 , 550 cm^{-1} に

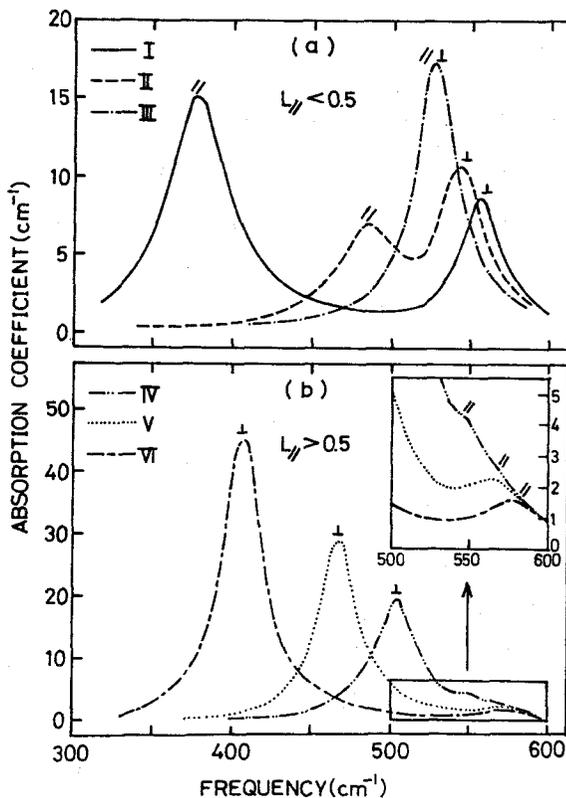


図 2.4 回転楕円体状 ZnO 微粒子の吸収スペクトルの形状依存性。I, II, ……VI の曲線は図 2.3 に示した六つの形に対応している。

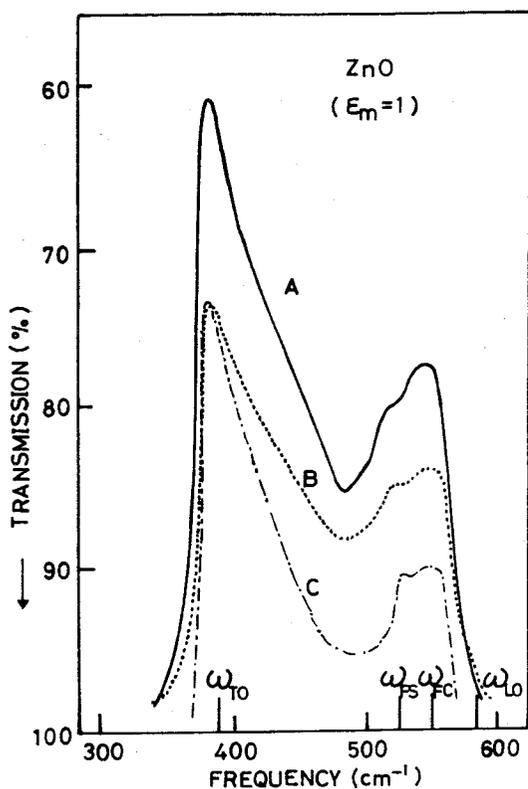


図 2.5 ZnO煙微粒子の赤外吸収スペクトル⁶²⁾

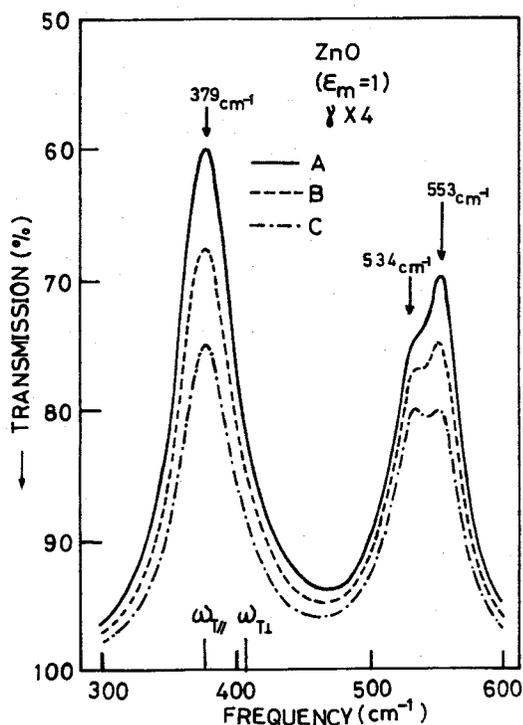


図 2.6 球と円柱が混在する場合の計算スペクトル

現われている事と、ピークの強度が粒子の濃度に依存して変化している事である。図中、A、B、Cの曲線は、順に粒子濃度の低い試料に対応している。粒子を電子顕微鏡で観察した結果、試料中には針状の粒子と不規則な形の粒子が混在している事が分かっている。従って Yamamoto らは、三つのピークを、Cylinderモード(ω_{TO} と ω_{FC})とSphereモード(ω_{PS})に同定している。さらに粒子濃度が増加する程、 ω_{FC} ピークが強くなるのは、針状粒子の濃度が増加するためであると解釈している。但し、Yamamotoらの解釈は、ZnOの光学異方性を無視して行ったもので、スペクトルの計算は行っていない。

Yamamotoらの球状の粒子と円柱状の粒子が混在するという解釈をそのまま正しいとすれば、どのような計算スペクトルが得られるだろうか。もし得られるとすれば、図 2.2 の $\gamma \times 4$ の曲線 (Sphere) と図 2.4 の I の曲線 (Cylinder) を重ね合わせたようなものになるであろう。形状の異なる粒子が混在する時に適用できる ϵ_{av} の表現は既に 2.2.3 節で導いた。(2.15)式がその表現である。

実際に (2.15) 式を使い、球と円柱が混在するとして計算したスペクトルが図 2.6 である。

計算では、球の充てん率を f_s 、円柱の充てん率を f_c とし、 $f = f_s + f_c = 0.04$ とした。A、B、Cの曲線は、 f を固定したまま f_s と f_c の比率を変化させて計算したものである。吸収係数 α を透過率 T に換算するために、近似式 $T = e^{-\alpha x}$ を使った。但し x は試料の厚さである。A、B、Cそれぞれの曲線について、最大の吸収がそれぞれ60%、67.5%、75%になるように x の値を調整した。実際の計算に用い

た、 f_s 、 f_c 、 x の値を表2.2に示す。

図2.5の実験スペクトルと図2.6の計算スペクトルとを比較すると定性的には良く一致している事が分かる。しかし細かい点ではまだ一致は良くない。先ず第一に、実験でのピーク周波数は

385 cm^{-1} 、 530 cm^{-1} 、 550 cm^{-1} であるが計算では、 379 cm^{-1} 、 534 cm^{-1} 、 553 cm^{-1} である。第二に、 385 cm^{-1} に観測されたピークは高周波数側に裾を引いた非対称形になっている。ところが計算スペクトルではきれいな対称形のピークで出て来ている。これらの実験と計算の不一致は、円柱と球の混在という粒子の形に対する仮定があまりにも単純すぎたから生じたものと考えられる。実際粒子の電子顕微鏡写真(文献62)のFig. 2)を良く見ると、針状粒子は無限長の円柱と仮定できる程細長くはない。さらに不規則な粒子の中にも、球に近い粒子も在れば、かなり平板的な粒子も在る。

ここでは電子顕微鏡写真に現われている粒子の形を考慮に入れて、もう少し計算スペクトルを実験スペクトルに近づける事を考えてみる。一般化平均誘電関数の理論の範囲内では、無限長の円柱の代りに有限の長さのラグビボール状の楕円体を扱う事が可能である。さらに球形に近い円盤状の粒子、さらにもっと平らな円盤状の粒子も扱える。このように、ラグビボール状の楕円体(long prolate)、球に近い円盤(spherical oblate)さらに平らな円盤(flat oblate)が混在するとして計算したスペクトルが図2.7である。図中の曲線Aは図2.6のAと同じ曲線、A'が

表2.2 計算に用いた f_s 、 f_c 、 x の値

曲線	f_s	f_c	x [μm]
A	0.010	0.030	35.2
B	0.012	0.028	28.9
C	0.014	0.026	22.7

表2.3 long prolate, spherical oblate, flat oblate
に対する充てん率と反分極係数

形状	f	L_{\parallel}	L_{\perp}
long prolate	0.01	0.007	0.4965
spherical oblate	0.03	0.385	0.3075
flat oblate	0.002	0.970	0.0150

新たに計算した曲線である。計算に使用した, long prolate, spherical oblate, flat oblate に対応する充てん率, 反分極係数の値を表 2.3 に掲げた。

図 2.7 の曲線 A' では, 吸収ピークは, 386 cm^{-1} , 530 cm^{-1} , 553 cm^{-1} に出ており実験で求められたピーク周波数と満足のできる程度に一致している。さらに計算に flat oblate を含めたので 386 cm^{-1} のピークの高周波数側に肩が現われ, 実験で見られたピークの非対称性を再現している。以上のように, ZnO 微粒子の光学異方性を考慮し, 粒子の形状効果がある程度精密に取り入れると, ZnO 煙微粒子の実験スペクトルは計算でかなりうまく再現する事ができる。しかし実験と計算の一致はまだ定性的なもので, 実験スペクトルを完全にフィットする所までは行かない。その原因としては実験的には充てん率や微粒子層の厚さが測定されていない事が第一に挙げられる。さらに, 実際の粒子の形は複雑であるけれども, 理論ではかなり単純化して取り扱っている事が第二に挙げられる。しかし曲りなりにも, ZnO 煙微粒子のような複雑な体系に対して, スペクトルの計算ができ, 定性的な一致に到達し得るという事実は, 一般化平均誘電関数が非常に有効である事を物語っている。

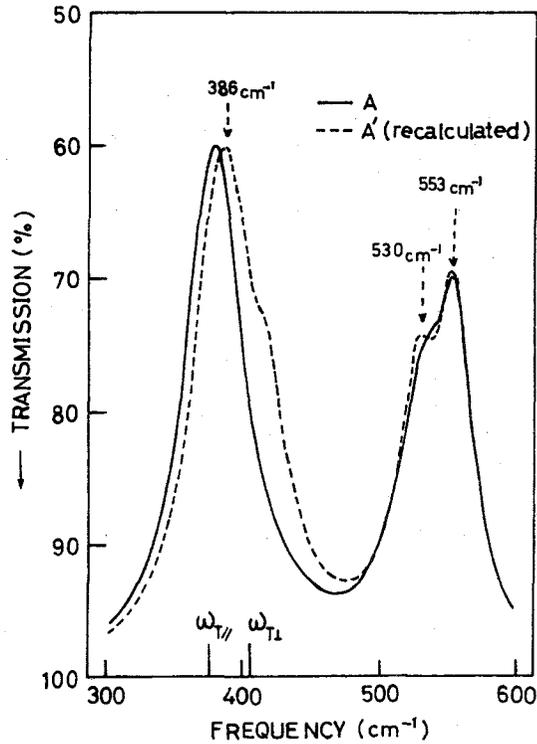


図 2.7 長い楕円体 (long prolate), 球に近い楕円体 (spherical oblate), 平たい楕円体 (flat oblate) が混在していると仮定して計算したスペクトル

2.4 結 言

本章の前半では, 光学異方性を持つ楕円体状の微粒子がランダムに配向している場合に適用できる一般化平均誘電関数を導出した。さらにその一般化平均誘電関数に基づいて, 吸収ピーク周波数を与える近似式を導いた。本章で導いた諸式を使うと, 吸収スペクトルに対する (i) 光学異方性の効果, (ii) 形状の効果, (iii) 種々の形状の粒子が混在する効果, 等を容易に議論できる。

本章の後半では、実際にZnO微粒子の吸収スペクトルを計算した。計算結果から、光学異方性の効果は無視できない事、吸収ピークの位置と強度は粒子の形状に強く依存する事を示した。さらにYamamotoらのZnO煙粒子に対する実験スペクトルを検討した。電子顕微鏡写真に現われている粒子の形状を、ある程度精密に計算に取り入れると、実験スペクトルをうまく再現できる事が明らかになった。

ZnO煙粒子のような複雑な体系のスペクトルの計算は過去に報告されていた平均誘電関数の表現を用いたのでは不十分である。本章で導いた一般化平均誘電関数の表現を使って始めて十分な計算が行える。一般化平均誘電関数の有効性をさらに確かめるためには、ZnO以外の微粒子に応用してみる必要がある。本論文の第5章では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子に対して応用した例を述べる。

第 3 章 有効媒質理論の有効性

3.1 序

1.5.2 節で、有効媒質の理論は微粒子間の双極子相互作用を取り入れた理論である事に触れた。又 2.2 節では、平均誘電関数の一般化した表現を導いた。しかし (2.7) (2.8) 式を見ても分かるように、有効媒質の理論では充てん率 f を通じて双極子相互作用を近似的に取り入れているに過ぎない。有効媒質の理論は多くの場合に適用されて来たにもかかわらず、このような近似が妥当なものかどうかは検討された事はなかった。

Ruppin⁶⁹⁾ は、充てん率 f が十分小さい極限で、有効媒質の理論がどの程度の粒子サイズまで正しいかを検討した。電磁波の波長に比べて小さい粒子に対しては有効媒質の理論は適用できるとされていたが、Ruppin はさらに詳しい適用条件を示した。 f が大きくなると、双極子相互作用を近似的にしかり取り入れているので有効媒質の理論は正当性を失うとされている。しかし、近似がどの程度まで有効であるのかは不明であった。

筆者らは、Clippe⁷⁰⁾ の微粒子クラスターの理論にヒントを得、双極子相互作用を厳密に取り入れた理論計算を行い、有効媒質理論の妥当性を検討した。⁷¹⁾ Clippe⁷¹⁾ は、球形微粒子のクラスターのノーマルモードを求め赤外吸収スペクトルのブロードニングについて考察した。筆者らは、彼らの理論を微粒子が層状に重なった板状の試料 (Slab) に適用し、有効媒質理論の結果と比較した。本章では、先ず球形微粒子間の双極子相互作用の定式化について述べる。さらに微粒子 Slab に対する計算結果を示し、その結果から有効媒質理論の有効性について考察する。

3.2 問題の定式化

3.2.1 微粒子クラスターのノーマルモード

球形微粒子の Fröhlich モードを考える (1.4.4 節参照)。球形微粒子が複数個存在すると、もともと Fröhlich モードは電気双極子を伴っているから、双極子相互作用の効果でモードが分裂する筈である。ここでは双極子相互作用を定式化し、新しいノーマルモードの周波数を与える表式を示す。

一様な電場 $E(\omega)$ で球形微粒子に誘起される双極子モーメントは、(1.28) 式に類似の

$$e q(\omega) = \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} R^3 E(\omega), \quad (3.1)$$

で表わせる。ここでは、分極を電荷 e と変位 q の積で表わした。 $\epsilon(\omega)$ は微粒子の誘電率、 R は球の半径である。(3.1)式は、粒子の周りの媒質が空気 ($\epsilon_m = 1$) の場合に相当している。

Fröhlich モードの条件は、 $\epsilon(\omega_F) = -2$ ((1.19)式参照)である。(1.1)式のような $\epsilon(\omega)$ を使えば、Fröhlich モードの周波数 ω_F は、

$$\omega_F^2 = \omega_T^2 \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2}, \quad (3.2)$$

のように求まる。この ω_F の式を使って (3.1) 式を書き直すと、

$$e q(\omega) = \frac{f(\omega)}{1 - \omega^2/\omega_F^2} R^3 E(\omega), \quad (3.3)$$

となる。但し、 $f(\omega)$ は、

$$f(\omega) \equiv \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_0 + 2} \frac{\omega^2}{\omega_T^2}, \quad (3.4)$$

で定義される。この $f(\omega)$ は ω の変化に対してゆっくり変化する関数である。(3.3)式の物理的な意味は簡単であり、Fröhlich モードは分極率

$$\alpha(\omega) = \frac{f(\omega) R^3}{1 - \omega^2/\omega_F^2} = \frac{e^2/m \omega_F^2}{1 - \omega^2/\omega_F^2}, \quad (3.5)$$

で外部電場に応答する一つの調和振動子であると言える。但し、振動子の質量 m は、周波数に対してゆるやかに変化し、

$$m = \frac{e^2}{f(\omega) R^3 \omega_F^2}, \quad (3.6)$$

で与えられる。以上の準備から電場の中に一つ球形微粒子が存在する場合のハミルトニアンは、

$$H = \frac{1}{2} m \left\{ \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 + \omega_F^2 q^2 \right\} - e q \cdot E, \quad (3.7)$$

と書ける。

ここで球形粒子がいくつか集合してクラスターを形成している場合を考える。粒子間の双極子相互作用を考慮に入れるとハミルトニアンは、

$$H = \frac{1}{2} \sum_i m \left\{ \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 + \omega_F^2 q_i^2 \right\} + \frac{1}{2} e^2 \sum_{i,j}' q_i \cdot T_{ij} \cdot q_j, \quad (3.8)$$

と書ける。ここで $e q_i$ は i 番目の粒子の双極子モーメント、 T_{ij} は i 番目と j 番目の双極子の相

相互作用のテンソルである。具体的には T_{ij} は、

$$T_{ij} = \frac{E_3 - 3R_{ij}^0 R_{ij}^0}{R_{ij}^3}, \quad (3.9)$$

と表わされる。ここで R_{ij} は i 粒子、 j 粒子間の距離、 R_{ij}^0 は i 粒子と j 粒子を結ぶベクトルに対応した単位ベクトルである。 E_3 は 3次元の単位行列である。

q_i に対する運動方程式は、

$$m \frac{d^2 q_j}{dt^2} = - \frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (3.10)$$

より、

$$\frac{d^2 q_i}{dt^2} = -\omega_F^2 \left(q_i + R^3 f(\omega) \sum_j' T_{ij} q_j \right), \quad (3.11)$$

となる。 q_i の時間依存性を $e^{-i\Omega t}$ のように仮定すると (3.11) 式より、

$$(\omega_F^2 - \Omega^2) q_i + \omega_F^2 R^3 f(\omega) \sum_j' T_{ij} q_j = 0, \quad (3.12)$$

を得る。この方程式に解が存在するための条件は係数の行列式が零であるという条件である。従ってノーマルモードの振動数 Ω は、

$$| (\omega_F^2 - \Omega^2) E_{3N} + \omega_F^2 f(\omega) \mathbf{T} | = 0, \quad (3.13)$$

から求まる。但し N はクラスター中に含まれる微粒子の総数、 E_{3N} は $3N$ 次元の単位行列、又 \mathbf{T} は次の行列である。

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} 0 & & & (T_{ij}) \\ & 0 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \ddots \\ (T_{ji}) & & & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.14)$$

但し、

$$T_{ij} = \frac{E_3 - 3R_{ij}^0 R_{ij}^0}{(R_{ij}/R)^3}, \quad (3.15)$$

である。

一般に (3.14) 式の行列 \mathbf{T} は $3N$ 個の固有値を持つ。今 \mathbf{T} の固有値を λ_μ , $\mu=1, \dots, 3N$ とすれば (3.13) 式よりノーマルモードの周波数 ω_μ は、

$$\omega_\mu = \omega_F [1 + \lambda_\mu f(\omega)]^{1/2}, \quad (3.16)$$

から求まる。この式に (3.4) 式の $f(\omega)$ を代入し (3.2) 式を使うと、

$$\omega_\mu^2 = \omega_T^2 \frac{\epsilon_0 + 2 + \lambda_\mu (\epsilon_0 - 1)}{\epsilon_\infty + 2 + \lambda_\mu (\epsilon_\infty - 1)}, \quad (3.17)$$

を得る。(3.16) 式の物理的な意味は明確である。もともと球形微粒子の Fröhlich モードは ω_F で振動している。ところが N 個の粒子が相互作用すると、 $3N$ 個のノーマルモードに分裂する。(3.16) 式はこの分裂の度合が $[1 + \lambda_\mu f(\omega)]^{1/2}$ になる事を示している。もちろん分裂したノーマルモードの周波数は λ_μ によって決まる。 λ_μ は、(3.14) 式の相互作用マトリックス \mathbf{T} の固有値であるから、クラスター内の微粒子の幾何学的配置によって決まる事になる。 μ 番目のノーマルモードによる赤外吸収の強度は、(3.12) 式の固有ベクトルを q_i^μ とすれば、

$$A_\mu = \left| \sum_{i=1}^N q_i^\mu \right|^2, \quad (3.18)$$

から求まる事を注意しておく。

Clippe ら⁷⁰⁾ は以上のような理論を種々の幾何学的配置に適用して、ノーマルモードの周波数 ω_μ を計算し、赤外吸収の強度 A_μ を求めた。彼らはそのような計算結果から、微粒子の赤外吸収のピークがブロードになるのは、微粒子が凝集してクラスターを形成するからだを指摘した。

3.2.2 クラスタ理論の応用

筆者らは上述のようなクラスタ理論を使って有効媒質の理論の有効性を吟味できるのではないかと考えた。球形微粒子に対する有効媒質の理論から (1.40) 式の平均誘電関数が導ける。 $\epsilon_{av}(\omega)$ の極で赤外吸収のピークが現われる。(1.1) 式の $\epsilon(\omega)$ を使うと吸収ピークの周波数 ω_{ST} は、

$$\omega_{ST}^2 = \omega_T^2 \frac{\epsilon_0 + 2 - f(\epsilon_0 - 1)}{\epsilon_\infty + 2 - f(\epsilon_\infty - 1)}, \quad (3.19)$$

と書ける。同様に $\epsilon_{av}(\omega) = 0$ の条件からは、

$$\omega_{SL}^2 = \omega_T^2 \frac{\epsilon_0 + 2 + 2f(\epsilon_0 - 1)}{\epsilon_\infty + 2 + 2f(\epsilon_\infty - 1)}, \quad (3.20)$$

なる周波数 ω_{SL} が求まる。通常、垂直入射で赤外吸収を観測すると ω_{ST} の所にだけ吸収ピークが観測される。ところが Genzel and Martin⁵⁰⁾ が指摘しているように、反射スペクトルを測定するとバルク結晶に類似して ω_{ST} と ω_{SL} の間に残留線バンドが観測される筈である。

さて筆者らがクラスター理論を使えば有効媒質理論の有効性を確かめられると思ったのは、(3.17) 式と (3.19) (3.20) 式が非常に似かよっている事に気付いたからである。(3.17) 式は粒子間の双極子相互作用を厳密に取り入れた式である。それに対して (3.19) (3.20) 式は双極子相互作用を f を通して近似的に取り入れた式である。クラスター理論に何らかの形で充てん率 f を持ち込めれば、近似的な (3.19) (3.20) 式がどの程度正しいかを判定できる可能性がある。筆者らはクラスター理論に充てん率 f を持ち込めるように次に述べるようなモデルを考え解析を進めた。

図 3.1 のように球形の微粒子が層状に集合した微粒子スラブを考える。x, y 方向には無限に

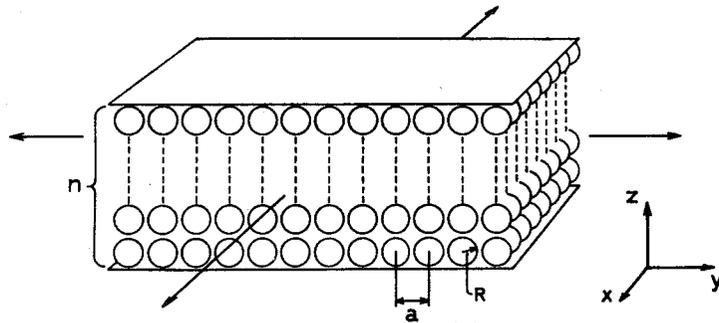


図 3.1 微粒子スラブのモデル

粒子が並んでいるが、z 方向には n 層だけ粒子層が重なっているとする。図 3.1 には単純立方格子 (Simple Cubic Lattice, sc) 状に粒子が配列している場合を示したが、後の計算では面心立方格子 (Face-centered Cubic Lattice, fcc), 六方稠密格子 (Hexagonal Close-packed Lattice, hcp) の場合も扱う。

クラスター理論の (3.14) 式に相当する双極子相互作用マトリックスは、我々のモデルについて、

$$\mathbf{T} = \left(\frac{R}{a} \right)^3 \begin{pmatrix} T_{11} & \cdots & T_{1n} \\ \vdots & T_{jj'} & \vdots \\ T_{n1} & \cdots & T_{nn} \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

と書ける。但し、

$$T_{jj'} = \begin{pmatrix} t_{xx}^i & t_{xy}^i & t_{xz}^i \\ t_{yx}^i & t_{yy}^i & t_{yz}^i \\ t_{zx}^i & t_{zy}^i & t_{zz}^i \end{pmatrix}, \quad i = |j - j'|, \quad (3.22)$$

である。ここで R は球の半径、 a は最近接球間の距離である。又 j, j' は層を区別しており、 j 層は j' 層より i 層分だけ離れている。 $t_{\alpha\beta}^i$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) は層内 ($i=0$)、層間 ($i \neq 0$) の双極子相互作用を現わしており具体的には次のように書ける。

$$t_{\alpha\beta}^i = \sum_{\nu} \frac{\delta_{\alpha\beta} - 3 R_{i\nu}^{\alpha} R_{i\nu}^{\beta}}{R_{i\nu}^3}, \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (3.23)$$

ここで $R_{i\nu}$ は j 層のある一つの球 (参照球) と j' 層の ν 番目の球との間の距離 (但し a で規格化した) である。 $R_{i\nu}^{\alpha}$ はベクトル $R_{i\nu}$ 方向の単位ベクトルの α 成分である。 ν に関する和は、 j' 層内のすべての球について取る。但し、 $j = j'$ の場合つまり同一層内での双極子相互作用の和を取る場合には、参照球とそれ自身の相互作用 ($R_{i\nu} = 0$) は除かなければならない。

通常 (3.23) 式のような双極子 and はゆっくりしか収束しない。しかし Nijboer and de Wette⁷²⁾ によって開発された平面的総和法 (method of planewise summation) を用いれば早く収束する和に変換する事ができる。種々の場合に適用できる公式が de Wette and Schacher⁷³⁾ によってまとめられている。sc, fcc, hcp 格子の場合には、格子の対称性から、

$$\begin{cases} t_{xx}^i = t_{yy}^i = -\frac{1}{2} t_{zz}^i, & (3.24) \\ t_{\alpha\beta}^i = 0 & \alpha \neq \beta, & (3.25) \end{cases}$$

となる。従って実際には、 t_{xx}^i だけを計算すれば他の成分は (3.24) 式から求まる。以下では t_{xx}^i を簡単に $t(i)$ と書く。文献 73) の (23) 式を使って $t(i)$ を計算した結果が、表 3.1 である。sc, fcc 格子の計算値は、Maham and Obermair⁷⁴⁾ の報告した値と良く一致している。表 3.1 を見ると分かるように i が増加すると $t(i)$ は急激に減少している。これは層と層の間の距離が大きくなると双極子相互作用が急に小さくなる事を意味している。

(3.21) 式の T は $3n \times 3n$ マトリックスである。この固有値は $3n$ 個存在する。一つの固有値を $(R/a)^3 \lambda_{\mu}$ と書くと、(3.17) 式に類似した固有振動数の式

表 3.1 $t(i)$ と γ の 値

	sc	fcc	hcp
$t(0)$	-4.5168	-4.5168	-5.5171
$t(1)$	0.1637	-0.7147	-0.2028
$t(2)$	2.775(-4)*	1.132(-2)	1.130(-3)
$t(3)$	5.145(-7)	-1.278(-4)	-1.511(-6)
$t(4)$	9.603(-10)	1.513(-6)	8.084(-9)
$t(5)$	1.793(-12)	-1.777(-8)	-1.081(-11)
γ	$3/4\pi$	$3/4\sqrt{2}\pi$	$3/4\sqrt{2}\pi$

* $2.755(-4) = 2.755 \times 10^{-4}$.

$$\omega_{\mu}^2 = \omega_T^2 \frac{\epsilon_0 + 2 + \gamma \lambda_{\mu} f (\epsilon_0 - 1)}{\epsilon_{\infty} + 2 + \gamma \lambda_{\mu} f (\epsilon_{\infty} - 1)}, \quad (3.26)$$

が得られる。ここで γ は、粒子の組む格子に依存する因子であり、sc, fcc, hcp 格子に対して表 3.1 の最下段に示した値を取る。又 f は今のモデルに対する充てん率であり、

$$f = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{R}{a} \right)^3, \quad (3.27)$$

と書ける。粒子間距離 a を ∞ から $2R$ (粒子同志が接触) まで変化させると、sc 格子では f が 0 から 0.52 まで、fcc と hcp 格子では 0 から 0.74 まで変化する。(3.26) 式はクラスタ理論に充てん率 f を持ち込んだ式である。この段階で (3.26) 式は有効媒質理論から出て来た (3.19) (3.20) 式と酷似した形となっている。もし固有値 λ_{μ} が $-1/\gamma$ に一致すれば (3.26) 式と (3.19) 式は一致する。又 λ_{μ} が $2/\gamma$ に一致すれば (3.26) 式と (3.20) 式とは一致する。この点を吟味する事が次節で行う計算の目的である。

3.3 計算結果及び考察

筆者らは、双極子相互作用マトリックス \mathbf{T} の固有値を、三種類の格子 (sc, fcc, hcp) について層数 n を 1 ~ 100 まで変化させて求めた。(3.26) 式を用いると固有値 λ_{μ} からノーマルモードの周波数 ω_{μ} が求まる。この計算の際に、 ω_T , ϵ_{∞} , ϵ_0 の値が必要となる。今回の計算には、MgO のパラメーター⁵⁰⁾を使用した。図 3.2 に sc 格子の場合に、40, 80, 100 層のスラブについて得られた周波数分布のヒストグラムを示す。この結果は、充てん率 f を 0.52

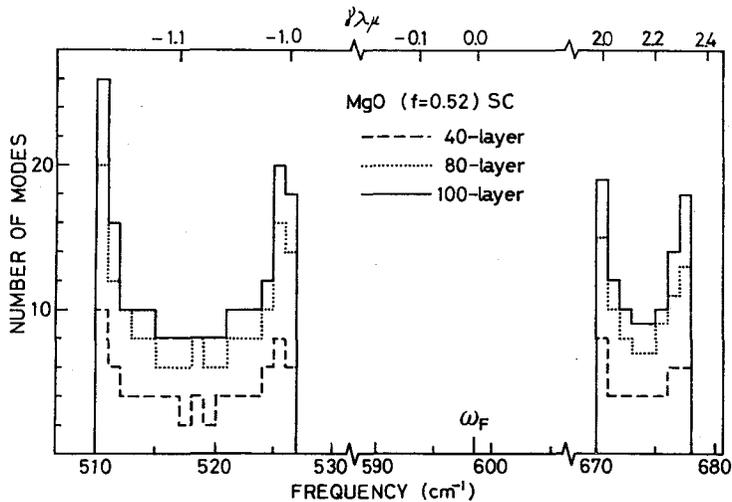


図 3.2 sc 格子の周波数分布

として得たものである。図からわかるように周波数分布は Fröhlich モードの周波数 ω_F の高周波数側と低周波数側に分離している。 ω_F の高周波数側に出ているモードは、粒子の分極方向がスラブ面に垂直となる out-of-plane モードである。これに対して ω_F の低周波数側に出ているモードは分極方向がスラブ面に平行になる in-plane モードである。in-plane モードは x , y 二方向に対して等方的であり二重に縮退している。図 3.2 は層数 n が大きい限り ($n \geq 40$) ヒストグラムの形はほとんど n に依存しない事を示している。

図 3.3 に、 $n=100$ の場合の、sc, fcc, hcp 各格子についてのヒストグラムを比較した。(a)図が in-plane モード、(b)図が out-of-plane モードに対応している。図から分かるように、周波数分布の山の位置、広がりは強く格子の対称性に依存する。このような格子型への依存性は、表 3.1 に示したように相互作用マトリックスの要素 $t(i)$ の値が各格子で異なった値を取る事から出て来ている。表 3.1 の $t(1)$ の値は、sc 格子では正、fcc, hcp 格子では負になっている。この正、負の差が、sc 格子の in-plane モードが他の格子に比べて低周波数側に位置し、又 out-of-plane モードが高周波数側に位置する事の原因である。fcc 格子で分布の幅が広く出ているのは、fcc の場合に $t(1)$ の絶対値が他の場合に比べて大きくなっている事が原因である。

各ノーマルモードの赤外吸収の強度は、固有ベクトルの計算結果に (3.18) 式を当てはめれば求まる。計算の結果、層数及び格子の対称性には関係なくどの場合についても一つの in-plane モード ω_{\parallel} と一つの out-of-plane モード ω_{\perp} が十分な吸収強度を示す事が判明した。その他

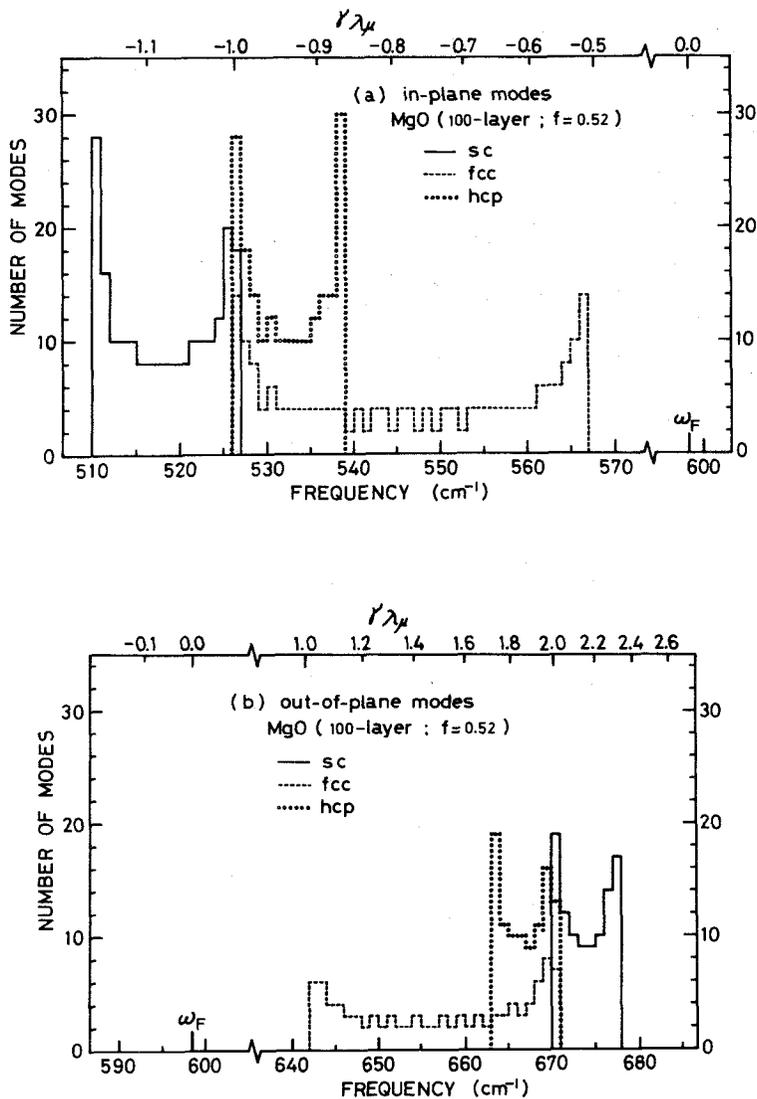


図3.3 sc, fcc, hcp各格子に対する周波数分布の比較 ($n=100$)。
 (a) in-plane モード, (b) out-of-plane モード。

のモードの強度は、 ω_{\parallel} 、 ω_{\perp} モードに対して数桁低い。これらの光学活性モードの周波数の充てん率依存性は (3.26) 式から求まり、sc 格子の場合の計算結果を図3.4に示した。図には $\omega_{\parallel}-f$ 、 $\omega_{\perp}-f$ 曲線の外に、有効媒質理論の (3.19) (3.20) 式で計算した、 $\omega_{ST}-f$ 、 $\omega_{SL}-f$ 曲線も示してある。図から分かるように、層数 n が増加するにつれて、 $\omega_{\parallel}-f$ 曲線は $\omega_{ST}-f$ 曲線に近づき、 $\omega_{\perp}-f$ 曲線は $\omega_{SL}-f$ 曲線に近づく。 $n \geq 10$ になると、図の上では

$\omega_{\parallel}-f$ 曲線は $\omega_{ST}-f$ 曲線に、 $\omega_{\perp}-f$ 曲線は $\omega_{SL}-f$ 曲線に全く一致してしまう。このような $\omega_{\parallel}-f$ 、 $\omega_{\perp}-f$ 曲線の振舞は、 ω_{\parallel} と ω_{\perp} に対応する固有値 λ_{\parallel} と λ_{\perp} が n が増加すると共にそれぞれ $-1/\gamma$ と $2/\gamma$ に漸近する事から出て来ている。実際に sc, fcc, hcp 格子全てについて λ_{\parallel} が n の増加と共にどのように変化するかを示したものが図 3.5 である。(a) 図は $n \leq 15$ の場合、(b) 図は $n \geq 20$ の場合である。(a) 図と (b) 図では縦、横軸のスケールが異なっている。縦軸には λ_{\parallel} のかわりに $\gamma \lambda_{\parallel}$ を取っている。図からわかるように、sc, fcc 格子の場合には n が増加すれば $\gamma \lambda_{\parallel}$ は速やか

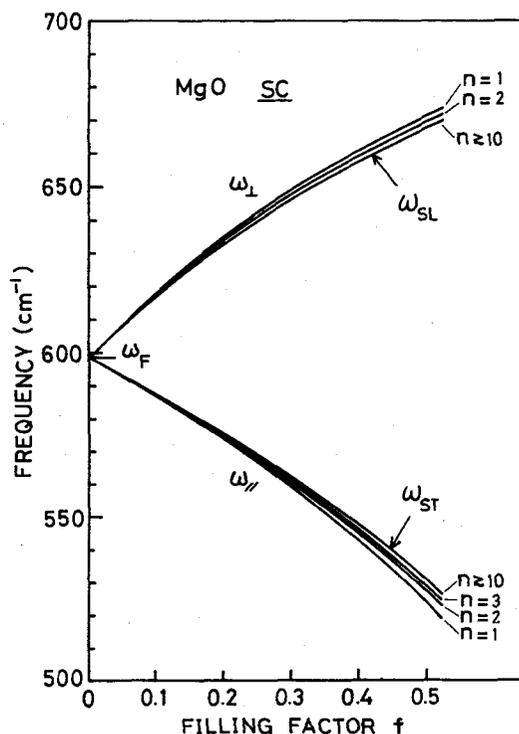


図 3.4 光学活性モードの周波数 ω_{\parallel} 、 ω_{\perp} の充てん率依存性

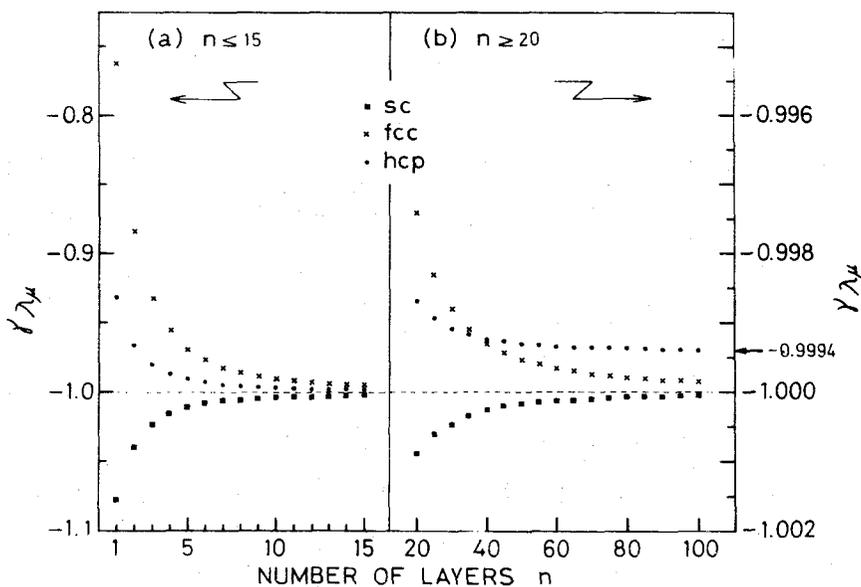


図 3.5 固有値 λ_{\parallel} の層数 n 依存性

に -1 に漸近している。しかしhcp格子の場合には、 $\gamma\lambda_{\parallel}$ の値は最終的に -0.9994 に漸近している。(3.24)式の関係式を使うと、 $\lambda_{\perp} = -2\lambda_{\parallel}$ である事が分かる。従って $\gamma\lambda_{\perp}$ についても図3.5と同様の図は簡単に描ける。 $\gamma\lambda_{\perp}$ の値は、sc, fcc格子の場合は2に、hcp格子の場合は1.9988に漸近する事が容易に分かる。

上述の $\gamma\lambda_{\parallel}$ 及び $\gamma\lambda_{\perp}$ の極限值が正しいか否かを検証するために $n=\infty$ 、つまり粒子が三次元配列する場合に \mathbf{T} の固有値を計算してみた。この時に光学活性モードに対応する固有値 $\lambda_{\parallel}^{\infty}$ ($x-y$ 平面内の分極)は、

$$\lambda_{\parallel}^{\infty} = t(0) + 2 \sum_{i=1}^{\infty} t(i), \quad (3.28)$$

と書ける。 z 方向の分極に対応する固有値 λ_{\perp}^{∞} は、 $\lambda_{\perp}^{\infty} = -2\lambda_{\parallel}^{\infty}$ から求まる。実際に表3.1の $t(i)$ の値を(3.28)式に代入するとsc, fcc格子の時には、 $\gamma\lambda_{\parallel}^{\infty} = -1$ 、hcp格子の時には $\gamma\lambda_{\parallel}^{\infty} = -0.9994$ となる事が確かめられる。従って上述の極限值は正しかったと結論できる。

さて以上のような計算結果に基づいて、有効媒質理論の正当性について吟味してみる。有効媒質理論がどの程度の f の値まで正しい答を与えるかというのが問題であった。 $n=\infty$ の極限では上述のように、sc, fcc格子については、有効媒質理論から出てくる ω_{ST} 、 ω_{SL} はそれぞれクラスター理論から出てくる ω_{\parallel} 、 ω_{\perp} と完全に一致する。従ってこの極限では有効媒質理論は双極子相互作用を近似的にしか取り入れていないけれども正しい答を与える結論できる。この結論は数学的に厳密なものである。ところが物理的な観点からは、層数 n が有限の場合、hcp格子の場合も含めてもう少し一般的な結論を引き出す事ができる。 n が有限の場合、hcp格子の場合に、 ω_{ST} 、 ω_{SL} は厳密には ω_{\parallel} と ω_{\perp} に一致しない。しかし不一致の程度は現実には無視できる程小さい。実際図3.4に示したように $n \geq 10$ では、 ω_{ST} と ω_{\parallel} の差、 ω_{SL} と ω_{\perp} の差は実験で検出できるようなものではない。図3.4はsc格子に対する図であるが、図3.5を見れば全く同じ事がfcc, hcp格子にも当てはまる事が分かる。以上の考察から、層数がある程度以上 ($n \geq 10$) ならば、格子の対称性に関係なく、有効媒質理論の結果とクラスター理論の結果は一致すると結論できる。有効媒質理論で記述しようとするような試料は一般に多くの微粒子層を含んでいるから、有効媒質理論は正しい答を与える事になる。

クラスター理論も有効媒質理論も f が0.74 (hcp格子)程度の値まで同じ吸収ピークの周波数を与える事が分った。しかしこれらの理論がこの程度の f の値まで使えるという保証はない。なぜなら f が大きくなると双極子相互作用よりも高次の多重極子相互作用が重要になって来るからである。最近の研究で、 f が約0.4程度で双極子近似が有効でなくなる事が示されている。⁷⁵⁾

従って双極子相互作用しか考慮していないクラスター理論も有効媒質理論も $f > 0.4$ では使えない事になる。

数学的取り扱いを簡単化するために、筆者らは球形微粒子が sc, fcc, hcp 格子を組んだ微粒子層について解析した。しかし実際に赤外吸収測定に用いられる試料（例えば錠剤）中では、微粒子はランダムに配列していると考えられる。しかし上記の計算結果は、層数が大きい限り光学活性モードの周波数は粒子の配列にほとんど依存しない事を示している。従って層数が大きい限り、ランダムに粒子が配列した試料についても有効媒質の理論は正しい答を与えると結論できる。以上に述べた全ての事柄を総括すれば、有効媒質の理論は近似的にしか双極子相互作用を取り入れていないが、 $f \leq 0.4$ の範囲内では十分に正確な理論であると言える。

3.4 結 言

本章では、微粒子間の双極子相互作用を近似的に取り入れた有効媒質の理論がどの程度正しい答を与えるのか吟味した。これを吟味するために、球形微粒子が層状に重なったスラブに対して双極子相互作用を厳密に取り入れたクラスター理論を適用してみた。先ず双極子相互作用のマトリックス要素を求め、層数を種々変化させて固有値問題を解いた。計算の結果、クラスター理論から求まる赤外活性モードの周波数は層数が大きければ有効媒質理論から出て来る吸収ピーク周波数と広い充てん率の範囲で一致する事が判明した。この事は双極子相互作用を近似的にしか取り入れていないにもかかわらず、有効媒質理論は正しい答を与える事を意味している。

過去に有効媒質の理論が適用できる条件として、(i) 粒子のサイズが入射光の波長に比べて十分小さい事、(ii) 充てん率 f があまり大きくない事、が指摘されていた。しかしこれらの指摘は定量的なものではなかった。(i) の条件については Ruppin が詳しい解析を行い、定量的な形で粒子サイズに対する制限を与えている。⁶⁹⁾ 又(ii) の条件については、本章で行った解析の結果 $f \leq 0.4$ の範囲なら有効媒質の理論が適用できると結論できる。Ruppin の解析、筆者らの解析の結果、有効媒質理論の適用限界が以前よりも明確に定まったと言える。

第4章 MgO 微粒子の赤外吸収

4.1 序

MgO 微粒子の赤外吸収は最初 Luxon, Montgomery and Summit⁷⁶⁾ によって調べられ、 ω_T と ω_L の間に新しいピークが出て来る事が報告された。その後 Genzel and Martin⁵⁰⁾ が平均誘電関数を使って、スペクトルの計算を行った。しかしどちらの報告も粒子の形に対する検討が不十分である。実際、Luxon らは、立方体状の微粒子に対して、経験的な形状のファクターを導入しただけである。また Genzel らも、粒子が立方体であるにもかかわらず、球形微粒子を仮定して計算を行っている。従って、いくつかの実験事実も説明がつかないままであった。

Fuchs⁷⁷⁾ は立方体微粒子の表面フォノンポラリトンについて理論を発展させた。彼は立方体微粒子にも適用できる平均誘電関数の表現を求めた。Fuchs の理論を適用すれば、MgO 微粒子の実験スペクトルはうまく説明できると思われるが、理論と実験の詳しい比較はまだ行われていない。

筆者らは、MgO 微粒子の赤外吸収を詳しく測定し、Fuchs の理論と比較する事を試みた。⁷⁸⁾ 本章ではその結果について述べる。先ず最初に、実験の解釈の基礎になる理論を簡単に説明する。その後、測定結果と理論計算との比較について述べる。

4.2 理論的な背景

Fuchs⁷⁷⁾ は、電磁波の波長に比べて十分に小さい立方体の微粒子について考察し、振動子強度が十分に大きい表面ポラリトンモードが六つ存在する事を示した。さらに彼は、立方体微粒子に適用できる平均誘電関数も導いた。彼の導いた平均誘電関数は以下のように書ける。

$$\epsilon_{av} = \frac{4\pi f \epsilon \langle \chi^R(\omega) \rangle + (\epsilon - \epsilon_m)(1-f)}{4\pi f \epsilon_m \langle \chi^R(\omega) \rangle + (\epsilon - \epsilon_m)(1-f)} \epsilon_m, \quad (4.1)$$

ここで f は充てん率、 ϵ は物質の誘電関数、 ϵ_m は媒質の誘電率である。 $\langle \chi^R(\omega) \rangle$ は粒子の感受率であり次式のように表現される。

$$\langle \chi^R(\omega) \rangle = \frac{1}{4\pi} \sum_i \frac{C(i)}{(\epsilon/\epsilon_m - 1)^{-1} + n_i}, \quad (4.2)$$

ここで n_i と $C(i)$ は i 番目の表面ポラリトンモードに対する反分極係数と振動子強度である。

原理的に(4.1)(4.2)式は n_i と $C(i)$ さえ分かれば任意の形状の粒子に適用できる。球の場合は、モードの数を1とし $n=1/3$, $C=1$ とすれば良い。Fuchsは立方体粒子の六つのノーマルモードに対して n_i と $C(i)$ を計算し表に掲げている(文献77)のTable 1)。

表面ポラリトンモードによる吸収ピークの周波数は、 ϵ_{av} の極の条件から求まる。 ϵ に対して(1.1)式の形を仮定し、(4.2)式で $n=1/3$, $C=1$ を仮定すると、球形微粒子のFröhlichモードの周波数 ω_F は、

$$\frac{\omega_F^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon_0(1-f) + \epsilon_m(2+f)}{\epsilon_\infty(1-f) + \epsilon_m(2+f)}, \quad (4.3)$$

のように書ける。筆者らは同じ導き方で、立方体微粒子の吸収ピーク周波数 ω_C に対して次のような式を導いた。

$$\frac{\omega_C^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon_0(1-f) + \epsilon_m(3.67 - 1.62f)}{\epsilon_\infty(1-f) + \epsilon_m(3.67 - 1.62f)}. \quad (4.4)$$

上式を導く際には、立方体微粒子の六つのノーマルモードのうち、振動子強度が最大のモードだけを考慮した。実際には、(4.2)式に $n=0.214$, $C=0.44$ (文献77)のTable 1)を代入した。(4.3)(4.4)式を使って計算すると、吸収ピーク周波数は一般に次のような傾向を示す。

- (i) 吸収ピーク周波数は、バルク結晶の ω_T と ω_L の間に存在する。
- (ii) ϵ_m 又は f を増加させると、低周波数側にシフトする。
- (iii) 同じパラメーターで計算すると、 $\omega_F > \omega_C$ である。

この(iii)の傾向は、立方体の反分極係数が球のものより小さい事に起因している。

4.3 試料の作成法及び測定法

筆者らは、ニクロム線で巻いたバスケット中にMgリボンを入れ、空中で通電加熱してMgO微粒子を作成した。できるだけ小さい粒子を得るために、ヒーター上約2cmの所で粒子を捕集した。このようにして得た粒子の電子顕微鏡写真を図4.1に示す。この写真から分かるように、粒子は非常にきれいな立方体である。写真から直接粒子のサイズを測定し、サイズ分布を求めた結果が図4.2である。サイズの測定は600個以上の粒子について行った。図から分かるように50%以上の粒子が、 $500 \sim 700 \text{ \AA}$ の範囲に収まっており、赤外線の波長に比べて十分小さいと

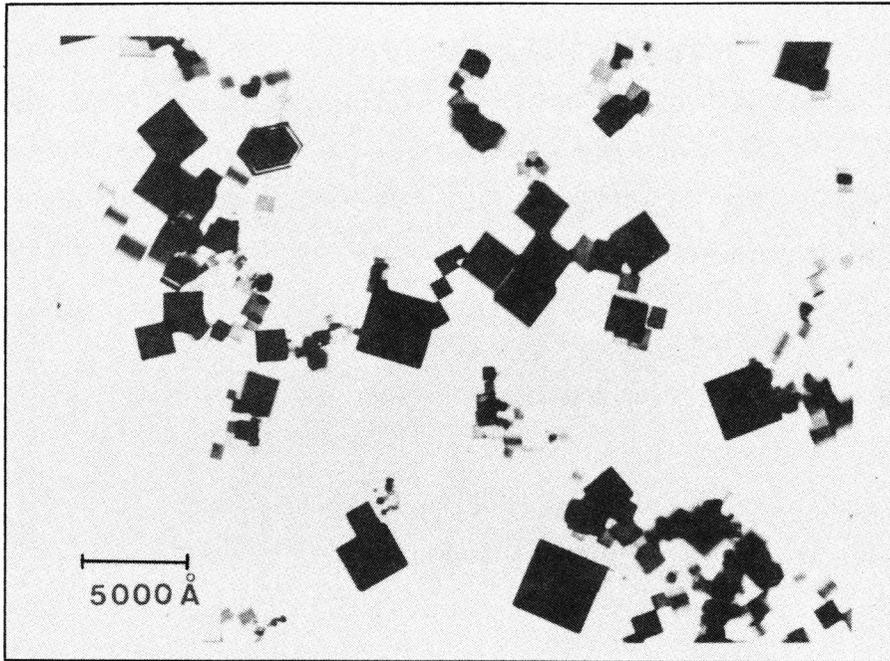


図 4.1 MgO 煙粒子の電子顕微鏡写真

言える。

赤外吸収の測定には、媒質の誘電率を
 広範囲に変化させるために、次の二通り
 の方法で試料を作成した。(i)MgO の煙
 粒子をKBr 板または流動パラフィン
 (Nujol)を一滴たらしたKBr 板に直接
 捕集する方法。このようにして作成した
 試料の媒質は空気 ($\epsilon_m = 1$) 又は
 Nujol ($\epsilon_m = 2.0$) である。ただこの場
 合の充てん率は、粒子層の厚みの測定が
 困難なために実験的に求める事は行って
 いない。(ii)MgO 煙粒子をガラス板上に
 捕集した後、ガラス板から掻き落す。掻
 き落して得た粉末をアルカリハライドの
 粉末と乳鉢内で混合した後に錠剤を成型
 する。筆者らは、アルカリハライドの粉

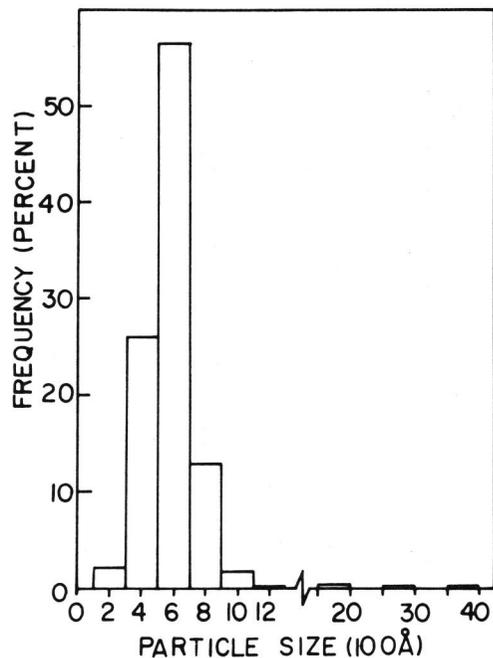


図 4.2 MgO 微粒子のサイズ分布

末として、KCl ($\epsilon_m = 2.13$), NaCl ($\epsilon_m = 2.25$), KBr ($\epsilon_m = 2.33$), CsCl ($\epsilon_m = 2.60$), CsI ($\epsilon_m = 3.07$), TlCl ($\epsilon_m = 5.10$)の計六種類を使用した。さらに、錠剤成型前にMgOとアルカリハライドの質量比を測定しておき、それぞれの物質の密度⁷⁹⁾を使って充てん率を求めた。以後上記(i)(ii)の方法で作成した試料を、その媒質に応じてMgO-Air, MgO-TlClのように呼ぶ。赤外透過スペクトルの測定にはJASCO DS-403G回折格子分光光度計を用いた。KBr板、またはアルカリハライドのみの錠剤を参照光側に挿入して測定を行った。

4.4 測定結果及びその解析

4.4.1 スペクトルの特徴

MgO-Air, MgO-CsCl, MgO-TlClの各試料について測定した赤外吸収スペクトルを、図4.3に示す。MgO-CsCl, MgO-TlClの充てん率はそれぞれ、 $f = 0.14\%$, $f = 0.16\%$ であった。他の試料のスペクトルの形は図4.3に示したものとほとんど同じであった。スペクトルの主な特徴をまとめると次のようになる。(i)MgO-AirとMgO-Nujolは、 ω_T の位置に幅の狭い強いピークを示す。(ii)どの試料も、 ω_T と ω_L の間に吸収バンドを示し、高周波数側に肩が現われている。(iii) ϵ_m が増加すると、 ω_T と ω_L の間のバンドは低周波数側にシフトする。

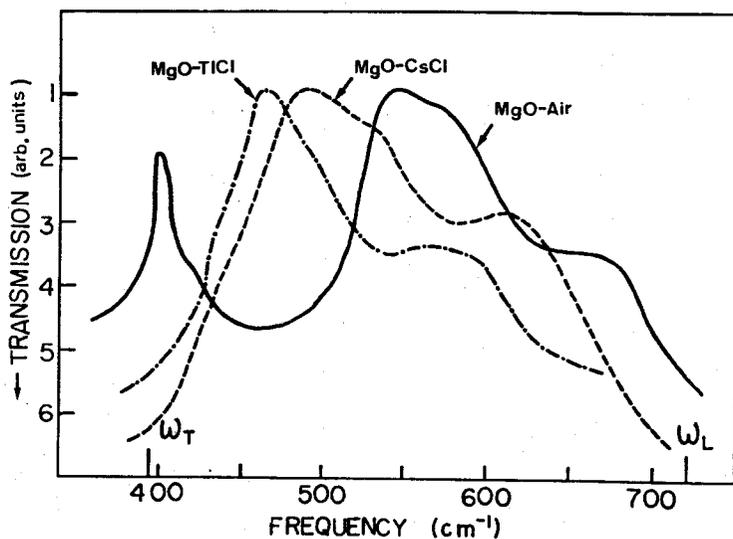


図 4.3 MgO微粒子の赤外吸収スペクトル

Luxonら⁷⁶⁾, Genzel and Martin⁵⁰⁾も筆者らのMgO-Air, MgO-Nujolに類似した試料の吸収スペクトルを測定し、 ω_T の所に吸収ピークが現われる事を報告している。しかし彼等は錠剤にした試料の測定は行っていない。錠剤にした時には、 ω_T の所にピークが現われない事を示したのは今回の実験が初めてである。以下の節では、先ずこの ω_T のピークが現われたり消えたりする事に対する説明を与えた後、上記(ii)(iii)の特徴について解析を進める。

4.4.2 ω_T の吸収ピークについて

4.2節に述べたように、球形の微粒子にしる立方体状の微粒子にしる入射光の波長に比べて十分小さければ、 ω_T に吸収ピークを示す筈はない。Luxonらは彼らの試料中に大きい粒子が存在し、そのバルクモードが現われたものとして ω_T のピークを解釈した。しかし今回作成した試料中には、 2000 \AA 以上の粒子は含まれてはいるが、図4.2に示したようにその数は非常に少ない。そのような少数の粒子が図4.3のような強いピークを示すとは考えにくい。さらに試料中の大きい粒子の存在が ω_T のピークの原因だとすると、錠剤にした試料でもMgO-Air, MgO-Nujolと同様 ω_T にピークが出て来る筈である。しかし錠剤にした試料では、 ω_T にピークは現われない。以上の事から ω_T のピークは大きい粒子のバルクモードが原因ではないと言える。

もし小さい粒子が鎖状につながっていると、個別の粒子のピーク以外にシリンダーに対応したピークが ω_T に出て来る可能性がある。⁸⁰⁾ 図2.3でZnO微粒子について示したように、シリンダーの長軸と平行に振動するモードの周波数は ω_T である。電子顕微鏡写真を見ると、粒子同志が接触して鎖状の網目を作っている事がしばしばある。このような鎖状の連結の有無が ω_T での吸収の有無と対応していると考えられる。実際、MgO-Air, MgO-Nujolの試料は、煙粒子をそのまま基板に捕集した試料で、粒子の分散は悪く粒子は鎖状に連結していると考えられる。従って ω_T に吸収ピークが出て来る。これに反して、MgO-CsClやMgO-TlClのような錠剤の試料では、試料作成時に一担乳鉢中でアルカリハライドの粉末と混合している。この段階で粒子の連結は切れてしまって、錠剤中での粒子の分散は良い。従って ω_T の吸収ピークは出て来ない事になる。

4.4.3 主ピークの ϵ_m 依存性

4.4.1節で述べたスペクトルの特徴(ii)(iii)は、微粒子の表面フォノンポラリトンモードの一般的な性質(1.4.3節参照)に一致している。従って図4.3のスペクトルには、表面フォノンポラリトンモードの吸収が現われていると結論できる。この節以後では、実験スペクトルと理論計算との比較を行い、実験スペクトルに現われている特徴をさらに深く解析する。

図 4.3 の ω_T と ω_L の間に現われている吸収バンドは、主ピークと高周波数側の肩から成っている。粒子を取り囲む媒質を種々変化させると、吸収バンドはシフトする。主ピーク周波数の ϵ_m 依存性をプロットしたものが図 4.4 である。この図で実験値は、同じ ϵ_m の試料数個について測定し、平均を取ったものである。錠剤

に対して実験的に求めた充てん率 f は、0.1 から 0.4% であった。この f の範囲内では、吸収ピーク周波数は f には依存しなかった。この事は (4.3) (4.4) 式を使って行った計算結果と一致していた。

図 4.4 には実験点に加えて理論曲線も示した。曲線(a)(b)は、(4.3)式を使って計算した球形粒子に対するものである。(c)(d)の曲線は、(4.4)式を使って計算した、立方体微粒子に対するものである。計算には、MgO の誘電関数のパラメーターとして二組の異なる値を使用した。^{50,81)} これら二組のパラメーターを表 4.1 に掲げた。

Set-1 は二つの振動子を仮定したモデルで、ダンピング定数は周波数には

依存しない。Set-2 は一つの振動子を仮定しており、周波数に依存したダンピング定数を含ん

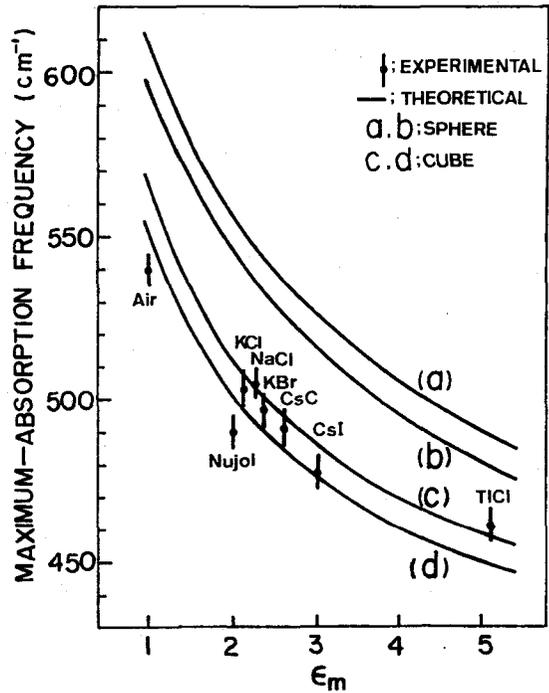


図 4.4 主ピーク周波数の ϵ_m 依存性

表 4.1 MgO の誘電関数のパラメーター^{50,81)}

	Mode	Frequency ω_T (cm ⁻¹)	Strength $4\pi\rho$	Damping γ (cm ⁻¹)	Dielectric constant	Ref.
Set-1	1	401	6.60	0.019	$\epsilon_0 = 9.64$	81
	2	640	0.045	0.160	$\epsilon_\infty = 3.01$	
Set-2		394	6.47	Fig. 4 in ref. 50	$\epsilon_0 = 9.42$ $\epsilon_\infty = 2.95$	50

でいる。図 4.4 の曲線 (a)(c) は、Set-1 の第一の振動子のパラメーターを使って計算した。又、曲線 (b)(d) は Set-2 のパラメーターを使って計算した。計算では充てん率 f を零とした。なぜなら、0.4% ぐらいの充てん率では吸収ピーク周波数はグラフに現われる程シフトしないからである。

図 4.4 から分かるように、球形粒子に対する理論曲線は、実験点よりはるかに高い周波数に出て来る。これに反して、立方体粒子に対する理論曲線は、 ϵ_m の広い範囲で実験点と良く一致している。Genzel and Martin⁵⁰⁾ は球形粒子の理論を使って、MgO 立方体微粒子のスペクトルを説明しようとした。しかし、図 4.4 の筆者らの結果から明らかなように、球形粒子の理論では実験結果を説明する事はできない。立方体であるという粒子の形状を考慮に入れる事が非常に重要である。筆者らの MgO-Air, MgO-Nujol の実験点は、立方体微粒子の理論曲線 (c)(d) から低周波数側にずれている。この原因としては、これらの試料の充てん率が比較的大きい (~4%) 事が考えられる。錠剤を成型する時には充てん率をコントロールする事ができ $f < 0.4\%$ であったが、基板に直接煙粒子を捕集する場合には充てん率のコントロールは難しい。Genzel and Martin は、基板に直接煙粒子を捕集した場合には、誤差は大きいけれども充てん率は 4% 程度になると報告している。⁵⁰⁾

4.4.4 吸収係数の計算及び実験との比較

4.4.3 節では、主ピーク周波数の ϵ_m に対するシフトが、立方体微粒子の理論で非常にうまく説明できる事を示した。しかし主ピークの高周波数側に何故肩が現われるのか等についてはまだ不明である。吸収係数をスペクトルの周波数範囲全域に渡って計算し、実験と比較する必要がある。Fuchs は、パラフィンに埋め込まれた NaCl 立方体粒子、空中の MgO 立方体微粒子について吸収係数を計算している。⁷⁷⁾ しかし彼の計算では、充てん率 f と試料の厚み x をパラメーターとして種々変化させたに過ぎず、実験との詳しい比較には至っていない。

筆者らの錠剤の試料では、充てん率 f と試料の厚み x は実験的に求まっている。従って錠剤の試料については計算と実験の詳しい比較が行える。筆者らは、表 4.1 のパラメーターを使い、(4.1) (4.2) (1.4.1) の諸式を用いて吸収係数の計算を行った。計算の際に、表 4.1 のダンピング定数の値を数倍した。これは微粒子では非調和性が大きくなる事を等価的に計算に取り入れるためである。表 4.1 の Set-1 のパラメーターを使って、MgO-CsCl に対して計算した結果を図 4.5 に示す。さらに Set-2 のパラメーターを使って計算した結果を図 4.6 に示す。図中 $\gamma \times 1$, $\gamma \times 2$ ……等の曲線はダンピング定数を 1 倍, 2 倍 ……等の倍率を掛けて計算したものである。充てん率 f は 0.14% として計算した。

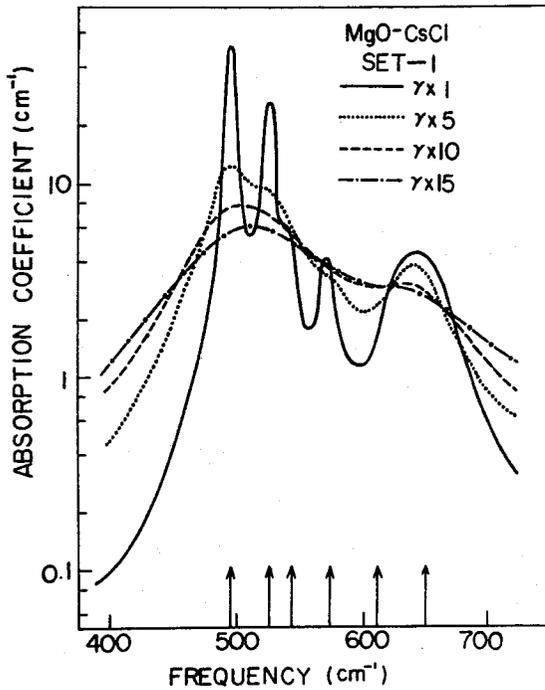


図 4.5 MgO-CsCl に対する吸収係数の計算結果。Set-1 のパラメーターを使用した。

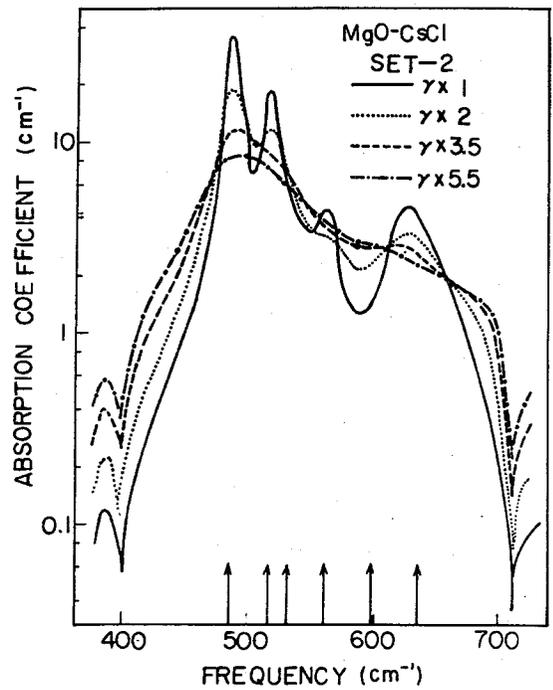


図 4.6 MgO-CsCl に対する吸収係数の計算結果。Set-2 のパラメーターを使用した。

図 4.5, 図 4.6 の $\gamma \times 1$ の曲線に現われているシャープなピークは、立方体微粒子の六つの表面ポラリトンモード (矢印で示した) に対応している。但し、低周波数側から数えて 8 番目のモードは図 4.5 では小さく出ているが、図 4.6 では 2 番目、4 番目のモードと重なってははっきりとは出していない。又、図 4.5, 図 4.6 共に、 600 cm^{-1} と 700 cm^{-1} の間に出ているピークは、5 番目と 6 番目のモードが重なり合っ一つのピークとして出て来たものである。ダンピング定数に倍率を掛けて増加させて行くと、明確に分離していたピークの幅が広がり重なり合っ行く。さらに吸収係数の絶対値は下がり、主ピークの周波数はわずかではあるが高周波数側にシフト (10 cm^{-1} 以内) して行く。使ったパラメーターの違いから、図 4.5 と図 4.6 では細かい点で違いが生じている。図 4.6 では 400 cm^{-1} 以下と 700 cm^{-1} 以上に構造が現われているが、図 4.5 では現われていない。図 4.6 に現われている構造は Set-2 のダンピング定数が特異な周波数依存性を示している事に由来しており、バルクモードの吸収ピークではない。Set-1 から出て来る主ピークの周波数は、Set-2 から出て来る周波数より高い。Set-2 で計算するとダンピング定数をあまり大きくしなくても滑らかな曲線が出て来るが、Set-1 ではダンピング定数を相当大

きくしないと滑らかな曲線にはならない。

実験と計算の比較から、Set-2のパラメーターを使う方が実験スペクトルの形とピーク周波数がよりうまく計算で再現できる事が判明した。図4.7に、MgO-CsCl, MgO-TlCl に対する計算結果と実験結果の比較を示す。

実験曲線は、透過率を $T = e^{-\alpha x}$ の式で吸収係数に換算したものである。但し、試料の厚み x は測定値を用いた。理論曲線は、Set-2のパラメーターを使って計算した。ダンピング定数の倍率としては、MgO-CsCl の場合には3.5倍、MgO-TlCl の場合には5倍を使った。又、充てん率としては実験値を用いており、MgO-CsCl については $f = 0.14\%$ 、MgO-TlCl については $f = 0.16\%$ とした。図4.7から分かるように、Fuchsの理論で計算すると実験スペクトルの位置、形、さらに ϵ_m の増加に伴うシフトが非常にうまく再現できる。Genzel and Martin の計算では、主ピークの高周波数側に現われる肩も ϵ_m の増加と共にシフトする事が説明されなかった。⁵⁰⁾

図4.6, 図4.7から明らかなように、この肩は立方体微粒子の4, 5, 6番目の表面ポラリトンモードが重なって現われたものである。従って ϵ_m が増加すれば当然シフトする。

以上の解析の結果から、 ω_T と ω_L の間に観測された吸収バンドは立方体微粒子の六つの表面フォノンポラリトンモードが大きい非調和性のために重なって出て来たものと結論できる。主ピークは1, 2, 3番目のモードが重なって出て来たものであるが、ピーク周波数は1番目のモードの周波数にはほぼ等しい。又高周波数側のピークは、4, 5, 6番目のモードが重なって出て来たものである。

Fuchs の理論は、筆者らの実験スペクトルをうまく再現するが、若干の問題点も存在する。その第一は、吸収係数の絶対値が理論と実験とで約一桁違う事である。もし実験値より一桁大きい

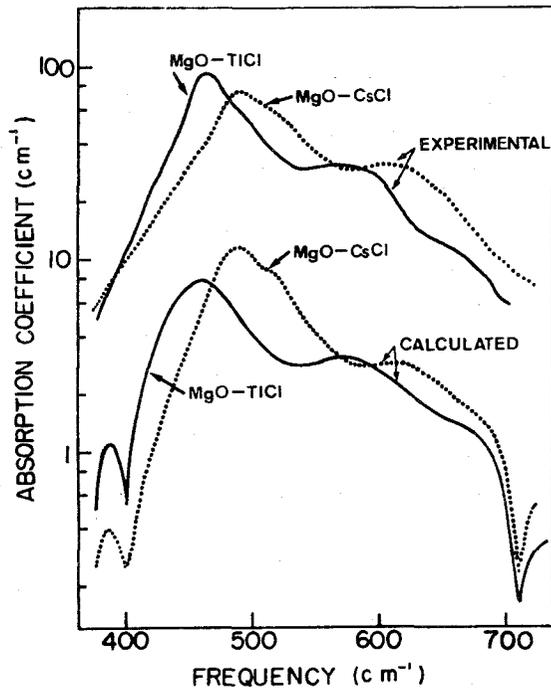


図4.7 MgO-CsCl, MgO-TlClに対する実験スペクトルと理論スペクトルの比較

充てん率を使って計算したとすると、実験と同程度の吸収係数が得られる筈である。しかし、そのような大きな充てん率は、充てん率を実験的に求める時の誤差範囲を十分に越えており非常に考えにくい。例えば、錠剤の表面が粗いため入射光が散乱されて見かけ上吸収係数を増加させるような事も考えられる。しかし、どれぐらいの散乱光が存在するかは不明であり定量的な議論はできない。現在の所、上記の不一致の原因は不明である。

第二の問題点として、ダンピング定数の倍率の問題が挙げられる。微粒子では表面が存在するために非調和性が大きく、ダンピング定数も大きいと仮定して上記の計算を行った。しかし理論的にこのような問題を扱った論文は現在までには無く、どれぐらいのサイズの微粒子でどれぐらいのダンピング定数になるかは全く不明である。この問題を解決するためには、さらに進んだ理論的、実験的研究が必要である。

4.5 結 言

本章では、MgO立方体微粒子の赤外吸収について筆者らの測定した実験スペクトルと Fuchs の理論との詳しい比較を行った。実験スペクトルは、 ω_T と ω_L の間に主ピーク及び高周波数側の肩から成るブロードな吸収バンドを示した。さらにこのバンドは粒子を取り囲む媒質の誘電率 ϵ_m の増加と共に低周波数側にシフトした。従来行われていたように、球形微粒子の理論を適用すると、今回の実験結果は全く説明できない。Fuchs の立方体微粒子の理論を適用して、主ピーク周波数の ϵ_m 依存性を計算した所、実験結果と非常に良く一致した。さらに吸収係数の計算結果と実験スペクトルを比較すると、Fuchs の理論は実験スペクトルの形、位置、さらに ϵ_m に対するシフトをうまく再現する事が判明した。立方体微粒子には六つの表面ポラリトンモードが存在するが、主ピークは第1～第3番目までのモードが非調和性が大きいために重なって観測されたもの、さらに高周波数側の肩は第4～第6番目のモードが重なって観測されたものと結論できた。

本章に述べた実験結果及びその解析は、微粒子の赤外吸収を論じる際に粒子の形状が非常に重要な役割を演じる事を物語っている。この事は第2章に述べた ZnO 微粒子の場合にも見られた。MgO 微粒子の赤外吸収は非常にブロードなバンドであり、バルク結晶よりも非調和性が大きくダンピング定数が大きくなっている事を示唆している。しかし微粒子のフォノンに対する非調和性の問題は、理論、実験共にまだ未解決の問題であり、今後さらに進んだ研究が必要である。

第5章 α -Fe₂O₃ 微粒子の赤外吸収

5.1 序

第2章では、光学異方性の有る楕円体状粒子に適用できる一般化平均誘電関数を導き、ZnO 微粒子の赤外吸収の計算に適用した。しかし ZnO 微粒子では光学異方性の効果を完全に無視することはできないが、大きい非調和性のために顕著な効果としては現われてこなかった。従って一般化平均誘電関数の有効性を確かめるには、光学異方性の強い物質について実験と理論の比較を行う必要がある。筆者らはこのような観点から α -Fe₂O₃ 微粒子を選び、その赤外吸収スペクトルを測定した。⁸²⁾ α -Fe₂O₃ 結晶はコランダム構造を取り、c 軸に平行に振動する赤外活性フォノンが二つ、c 軸に垂直に振動する赤外活性フォノンが四つ存在する。これらの TO、LO フォノン周波数は一部重なるものも有るが十分離れており、光学異方性が強いと言える。

α -Fe₂O₃ 微粒子の磁気的な性質はメスbauer効果の測定から既に調べられている。⁸³⁾ α -Fe₂O₃ は Morin 温度 T_M (~ 260 K) 以下では反強磁性、 T_M 以上では弱い強磁性を示す。微粒子になった時には、サイズの減少と共に T_M が降下する現象が報告されている。この現象は微粒子では格子の膨脹が生じているので起こると解釈されている。このように α -Fe₂O₃ 微粒子の磁気的な性質に関する研究は存在するが、光学的性質に関する研究はまだ無い。Morin 温度付近で光学スペクトルに変化が見られるか否かも興味ある問題である。

本章では、 α -Fe₂O₃ 微粒子の作成法を述べた後に、赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。さらに一般化平均誘電関数を使ってスペクトルの解析を行い、一般化平均誘電関数の有効性について論じる。

5.2 試料の作成法

α -Fe₂O₃ 微粒子は Nininger and Schroeer⁸³⁾ の論文に従い、硝酸第2鉄の加熱分解で作成した。実際の手順は次のようなものである。

- (i) 硝酸第2鉄 (Fe(NO₃)₃) の飽和溶液を作る。
- (ii) この飽和溶液を 90～95℃ に加熱し水分を蒸発させる。
- (iii) 水分を蒸発させて得た粉末を電気炉に入れ、空气中で加熱する。

一般に加熱分解法で作成した微粒子の形状、サイズ等は加熱温度、加熱時間に依存する。筆者らは、加熱温度を 250、400℃ の2通り、加熱時間を2時間とした。以後 250℃ で加熱した試料を C 250、400℃ のものを C 400 と呼ぶ。

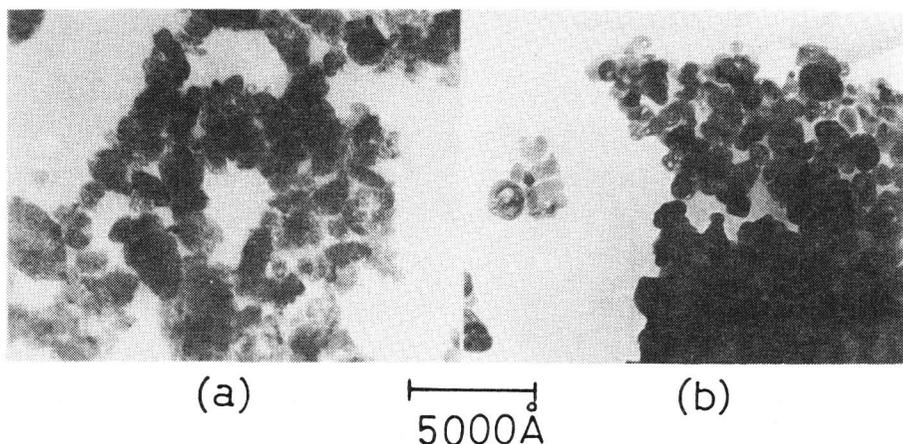


図 5.1 試料 C 250(a), C 400(b)の電子顕微鏡写真

C 250, C 400 に対する電子顕微鏡写真を図 5.1 に示した。粒子の平均サイズは C 250 の場合約 500 \AA , C 400 の場合約 1000 \AA である。これらの平均サイズは, Nininger and Schroer⁸³⁾ のデータとはほぼ一致している。彼らは, 粒子の形状に関して, ほぼ球形であったと報告しているが, 筆者らの試料ではむしろ不規則な形の粒子も多く平たい楕円体に近い。熱分解で微粒子を作成する場合, 粒子の形をそろえる事は一般的に難しい。⁷⁶⁾ おそらく Nininger and Schroer の作成条件と我々の作成条件の僅かな差異が上記の粒子の形状の違いとして現われているのであろう。

赤外吸収スペクトルの測定には, KBr ($\epsilon_m = 2.33$), CsI ($\epsilon_m = 3.00$), AgBr ($\epsilon_m = 4.62$) を媒質 (ホスト) とする錠剤を作成した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の充てん率は, 錠剤作成前にホスト物質との質量比を測定して求めた。200 ~ 400 cm^{-1} の周波数領域では Hitachi FIS-21 分光光度計, 400 ~ 800 cm^{-1} の周波数領域では JASCO DS-403 分光光度計を使用して赤外透過率の測定を行った。

5.3 測定結果

試料 C 250 の典型的な透過スペクトルを図 5.2 に示す。3本の曲線は, 錠剤を作成した際に使用した3種類ホスト物質に対応している。250 cm^{-1} 以下のスペクトルはホスト物質の強い吸収のせいで測定が不可能であった。従って図には 250 cm^{-1} 以上のスペクトルを示している。図 5.2 から分かるように, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子は3つの吸収ピークを示し (図の矢印), 媒質の誘電率 ϵ_m が増加すれば吸収ピークは低周波数側にシフトする。このシフトを明確にするために,

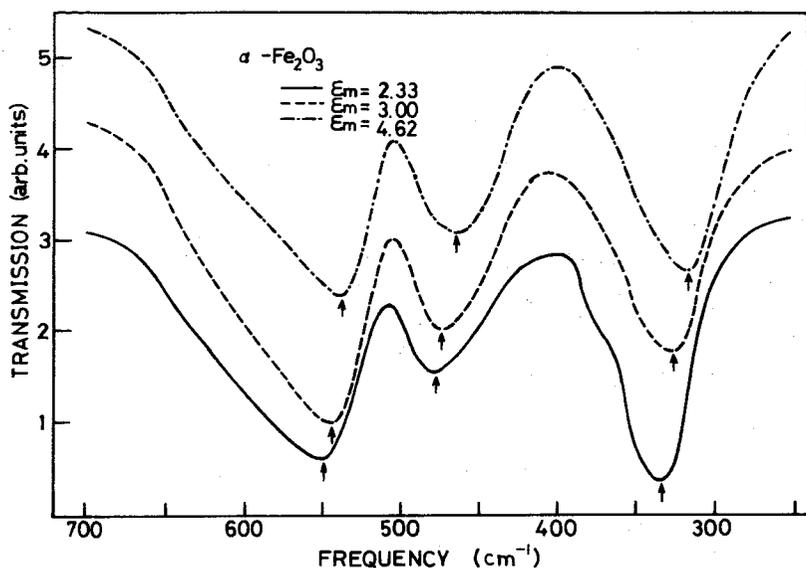


図 5.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の赤外透過スペクトル。
矢印は吸収ピークの位置を示す。

図 5.3 に吸収ピーク周波数の ϵ_m 依存性を示した。一つの実験点は、同じホスト物質で作成した錠剤数個について測定した時の平均値である。図の左側には Onari⁸⁴⁾ がバルク結晶の反射スペクトルから求めた、TO, LO モードの周波数及び残留線バンドの位置を示した。光学異方性のために $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は c 軸に平行 (\parallel) に振動するモードが二つ、c 軸に垂直 (\perp) に振動するモードが四つ存在する。図中の実線と破線は後に説明する理論曲線である。図 5.2, 図 5.3 から次の特徴を指摘できる。

- (i) 吸収ピークはバルク結晶の ω_T と ω_L の間に存在する。
- (ii) 吸収ピークは ϵ_m の増加と共に低周波数側にシフトする。

これらの特徴は、表面フォノンポラリトンモ

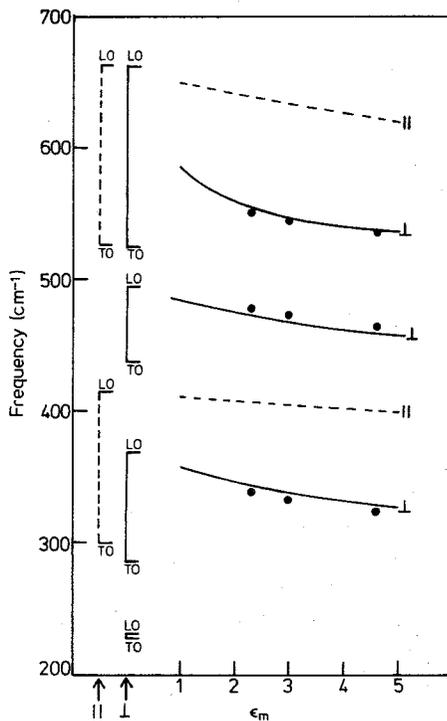


図 5.3 吸収ピーク周波数の ϵ_m 依存性

ードの特徴に他ならず(1.4.3節参照),この段階で既に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の表面フォノンポラリトンモードを観測したと結論できる。

筆者らは、図5.2に示した室温のスペクトル以外にも、液体窒素温度まで試料を冷却してスペクトルを測定した。Morin 温度 T_M は約 270 K であり、液体窒素温度では既に Morin 転移が起っている筈である。試料を冷却するにつれて、吸収強度が単調に増加する傾向が見られた。しかし、スペクトル全体の形にも吸収ピーク周波数にも顕著な変化はなかった。低温になるにつれて吸収係数が増加するのは、フォノンのダンピング定数が低温になるにつれて減少するためだと考えられる。⁸¹⁾ 従って今回の測定では Morin 転移の影響はスペクトルには現われなかったと結論できる。

筆者らは、試料 C 400 についても透過スペクトルの測定を行った。C 400 のスペクトルは C 250 のスペクトルとほとんど同じで、やはり表面フォノンポラリトンモードによる吸収の特徴を示した。ただ C 400 のスペクトルに現われた吸収ピークは C 250 のものよりも僅かに幅が広がった。これは、C 400 の試料には不規則な形状の粒子がより多く含まれていたためではないかと思われる。

C 250 の室温のスペクトルと C 250 の低温でのスペクトルは吸収強度を除いて本質的な差は無い事、又 C 250 のスペクトルと C 400 のスペクトルとはほとんど同じである事から、以後の節では C 250 の室温スペクトルを考察の対象とする。

5.4 一般化平均誘電関数を用いた解析

5.4.1 形状の効果

2.2 節で導いた一般化平均誘電関数を用いて、筆者らは先ず粒子の形状に依存してスペクトルがどのように変化するかを調べた。簡単化のために粒子の形を回転楕円体と仮定し、軸比を種々変化させてスペクトルを計算した。回転楕円体の場合には、反分極係数を $L_{\xi} = L_{\eta} = L_{\perp}$ 、 $L_{\xi} = L_{\parallel}$ と取れる。ここで L_{\perp} 、 L_{\parallel} は結晶の c 軸に対して垂直及び平行な方向に対応する反分極係数である。 L_{\perp} と L_{\parallel} の間には $2L_{\perp} + L_{\parallel} = 1$ の関係が成立する。c 軸に垂直、平行な振動に対応して、誘電関数 $\epsilon_{\perp}(\omega)$ 、 $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ が存在するが、 $\epsilon_{\perp}(\omega)$ は四つの振動子、 $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ は二つの振動子で記述できる。計算には Onari⁸⁴⁾ の求めたパラメーターを使用した。パラメーターの値を、表 5.1 に掲げた。充てん率としては、作成した試料についての典型的な値 $f = 0.3\%$ を使用した。 ϵ_m としては KBr に対する $\epsilon_m = 2.33$ を用いた。先ず吸収係数 α を計算し、その後 $T = e^{-\alpha x}$ で透過率に換算した。試料の厚さ x は便宜上最大の吸収が $T = 30\%$ となるように調整した。

表 5.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の誘電関数のパラメーター⁸⁴⁾

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$					
$\omega_{\nu}(\text{TO})$ (cm^{-1})	$\omega_{\nu}(\text{LO})$ (cm^{-1})	$4\pi\rho_{\nu}$	γ (cm^{-1})	ϵ_{∞}	ϵ_0
($E \parallel c$)					
				6.7	20.6
299	414	11.5	15		
526	662	2.2	30		
($E \perp c$)					
				7.0	24.1
227	230	1.1	4		
286	368	12.0	8		
437	494	2.9	20		
524	662	1.1	25		

3種類の異なる形状について計算した透過スペクトルを図5.4に示す。粒子の断面の形をそれぞれのスペクトルに示したが、(a)は細長いラグビーボール状の long prolate の場合、(b)は球

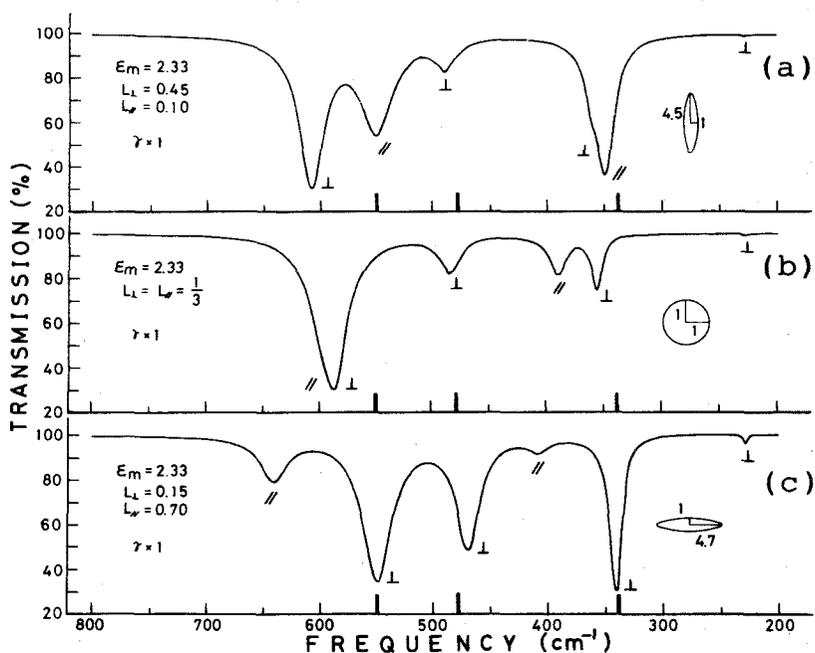


図 5.4 透過スペクトルの粒子の形状に対する依存性。(a)細長い楕円体 (long prolate), (b)球 (sphere), (c)平たい楕円体 (flat oblate)。

形粒子の場合、(c)は平らな円盤状 **flat oblate** の場合である。横軸上の太い縦棒は実験スペクトルで現われた 3 つの吸収ピークの位置を示している。図に現われている全ての吸収ピークは c 軸に平行、又は垂直に振動するモードに同定する事が可能であり、図中その同定結果を //, ⊥ の記号で示した。このような同定は (2.19) 式を用いて行ったもので、もしピーク周波数が $\epsilon_{//}(\omega)$ と $L_{//}$ の組合せから出て来るならそのピークは // ピークであり、 $\epsilon_{\perp}(\omega)$ と L_{\perp} の組合せなら ⊥ ピークである。

図 5.4 から明らかなように、スペクトルは形状に強く依存して変化している。実際、形状が細長い楕円体 (**long prolate**) から平たい楕円体 (**flat oblate**) に変化する際に、⊥ ピークは強度を増しながら低周波数側にシフトして行く。又 // ピークは強度を下げながら高周波数側にシフトして行く。このような形状依存性は、2.3.2 節に述べた ZnO 微粒子の場合と定性的に一致している (図 2.3, 図 2.4 参照)。計算スペクトルと吸収ピーク周波数の実験値 (横軸上の太い縦棒) とを比較すると、**flat oblate** の場合のピーク位置が最も実験に近い事がわかる。従って電子顕微鏡による粒子の観察結果 (図 5.1) とも考え合せて、粒子の形を **flat oblate** で近似するのが妥当であると言える。計算では、 230 cm^{-1} に非常に弱いピークが出ているが、このピークを実験で観測するのは困難だろうと予想できる。実際に、実験では錠剤のホスト物質の吸収のためにこのピークは観測できなかった。以後このピークは考察の対象から除外する。

図 5.4 に示した計算よりもさらに細かく粒子の形を変化させる、つまり反分極係数 $L_{//}$, L_{\perp} の値を細かく調整すると、実験から求めた吸収ピークの周波数と理論から求まる吸収ピークの周波数を十分に一致させる事ができる。精密な計算の結果、 $L_{\perp} = 0.166$, $L_{//} = 0.688$ と取れば、吸収ピーク周波数の理論値が実験値に最も近づく事が判明した。これらの反分極係数の値を用いて (2.19) 式により吸収ピーク周波数の ϵ_m 依存性を計算した結果が図 5.3 の理論曲線である。実線で示した曲線が ⊥ ピーク、破線で示した曲線が // ピークに対応している。図 5.3 から分かるように吸収ピークの実験値は、⊥ ピークの理論曲線と非常に良く一致している。実験と理論の不一致は 5 cm^{-1} 以内に収まっている。

以上の解析から、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子で観測された吸収ピークは、ピーク周波数だけを考えると平たい円盤状粒子の ⊥ ピークに対応していると言える。粒子の形を平たい円盤 (**flat oblate**) で近似する事は、電子顕微鏡写真に現われている粒子の形から考えて妥当な事である。ただ図 5.2 の実験スペクトルと、図 5.4 (c) の計算スペクトル (**flat oblate**) を比較すると以下のような不一致がまだ残っている事に気付く。第一に、計算で出て来た ⊥ ピークは実験に比べるとシャープすぎる。第二に、計算では // ピークに対応した構造がはっきりと出て来ているのに対して、実験スペクトルには // ピークに対応する構造は顕著には現われていない。このような実験と計算の不

一致は、計算にブロードニングの効果を考慮しなかったために生じたと思われる。次節ではこのブロードニングの効果を取り入れてスペクトルを計算し、理論と実験のさらに進んだ比較を行う。

5.4.2 ブロードニングの効果

既に第2章でZnO微粒子について、又第4章でMgO微粒子について見たように、一般に微粒子の吸収ピークはブロードなものが観測される。この主な原因としては次のような事が考えられる。

- (i) 微粒子では、バルク結晶に比べてフォノンの非調和性が大きい。^{50,56)}
- (ii) サイズや形状の分布がある。⁵¹⁾
- (iii) 粒子間の双極子相互作用が表面ポラリトンモードの分裂を起こす。⁷⁰⁾

(i)の効果は、既にZnO微粒子、MgO微粒子のデータ解析の際に行ったように、バルク結晶のダンピング定数を数倍する事で計算に取り入れる事ができる。経験的には、ダンピング定数を3~5倍にすればほぼ実験データを説明できる事が分かっている。^{68,71)}しかし理論的には何倍にするのが妥当なのか現在の所裏付けは全く無い。(ii)のサイズの効果は、(i)の非調和性の効果と実は密接に結びついている筈である。金属微粒子の場合には、サイズが小さくなると共に電子が粒子表面で散乱される確率が大きくなりダンピング定数が大きくなっていくと考えられている。⁸⁵⁾しかしイオン結晶の微粒子のフォノンに対しては、直観的にはサイズの減少と共にダンピング定数が大きくなると考えられるが、理論的にも実験的にもまだ何も分かっていない。従って現在の所ダンピング定数のサイズ依存性は無視せざるを得ない。

さらに有効媒質の理論の範囲内ではサイズ分布は計算には入ってこない。なぜなら、有効媒質の理論では最初から粒子を電磁波の波長に比べて十分に小さいと仮定しているからである。しかし粒子の形状分布を計算に取り入れる事は容易である。実際2.2.3節で導いた(2.15)式は、形状分布を考慮した場合の平均誘電関数の式である。ただ現実には、たとえ電子顕微鏡観察を精密に行ったとしても、粒子の形状分布を実験的に求める事は困難である。従って通常は形状分布を記述する式を仮定し計算を実行する事が多い。

(iii)の粒子間の双極子相互作用の効果については、既にMgO微粒子について4.4.2節に実験的な例を挙げた。つまり、多数の粒子が凝集して存在する場合に、個々の粒子の表面ポラリトンモードによる吸収がそのままスペクトルに現われるか否かという問題である。Clippeら⁷⁰⁾の理論的な解析結果は、粒子が凝集すると個々の粒子の表面ポラリトンモードは多数のモードに分裂する事を示している。もちろんこの時の分裂の度合は、一つの凝集体内の粒子の数、粒子の幾何学的配置に依存する。このようなモードの分裂は、分裂後のモードの数が多いと実験的には吸収ピ

ークの広がりとして観測されてしまう。上記(i)(ii)の効果は粒子自身の *intrinsic* な効果で粒子の作成条件で決ってしまうが、(iii)の効果はむしろ *extrinsic* な効果であり吸収スペクトルを測定するための試料をどのように作成するかで決ってくる。

以上に述べたように、ブロードニングの機構は複雑であり、まだ不明な部分が多い。従って、本章で扱っている $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子に関しては取り扱い可能な範囲で計算に取り入れる他はない。先ず、我々の錠剤の試料では、上記(iii)の粒子間相互作用は無視できる事に注意しよう。これは、MgO微粒子に関して4.4.2節で述べたように、錠剤中では粒子の分散はかなり良いと考えられるからである。実際図5.2の実験スペクトルでも粒子の凝集に由来する ω_T のピークは見られない。従って我々の計算には、(i)の非調和性の効果と(ii)の形状分布の効果を取り入れる事にする。

形状分布の効果を考慮するためには、(2.15)式の f_k の値を知る必要がある。我々の試料中には不規則な形の粒子が含まれているために実験的に f_k の値を求めるのは困難である。そのかわりに、Truong and Scott⁸⁶⁾らの提案した次式を形状分布の関数として採用する。

$$f(L_{\perp}) = K(L_{\perp} - A)^3 \exp \left\{ - \left[(L_{\perp} - A) / \bar{L}_{\perp} \right]^2 \right\}, \quad (5.1)$$

ここで $f(L_{\perp})$ は反分極係数 L_{\perp} を持つ粒子の充てん率であり、 K , A , \bar{L}_{\perp} は分布を決定するパラメーターである。(5.1)式の $f(L_{\perp})$ が最大値を取るのは、

$$L_{\perp}^{\max} = A + \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \bar{L}_{\perp}, \quad (5.2)$$

の時である。分布の幅は、 A と \bar{L}_{\perp} の値を調整すれば変える事ができる。我々の計算では、実験スペクトルの吸収ピーク周波数を最も良く再現する反分極係数の値 0.166 (前節参照) に L_{\perp}^{\max} が一致するように、 A と \bar{L}_{\perp} の値を選ぶ。(5.1)式の $f(L_{\perp})$ は L_{\perp} に関する連続関数である。実際の計算では、34個の等間隔に並んだ L_{\perp} の点を取り、 $f(L_{\perp})$ を離散的な値 f_k ($k=1 \sim 34$) に直して(2.15)式に代入した。規格化定数は、実験的に求めた充てん率 f の値を用いて、 $f = \sum_k f_k$ の関係から求めた。

ダンピング定数の倍率を種々変化させ、又形状分布の幅も変化させて一連の計算を行った。図5.5に実験を最も良く再現していると思われる計算スペクトルと実験スペクトルとを比較した。実験スペクトルは錠剤の宿主物質がKBr ($\epsilon_m = 2.33$)の試料に対するものである。この試料について実験的に求めた充てん率は $f = 0.13\%$ 、厚さは $x = 0.55 \text{ mm}$ であった。計算で透過スペクトルを求める際には、これら ϵ_m , f , x の実験値を使用した。又ダンピング定数を3

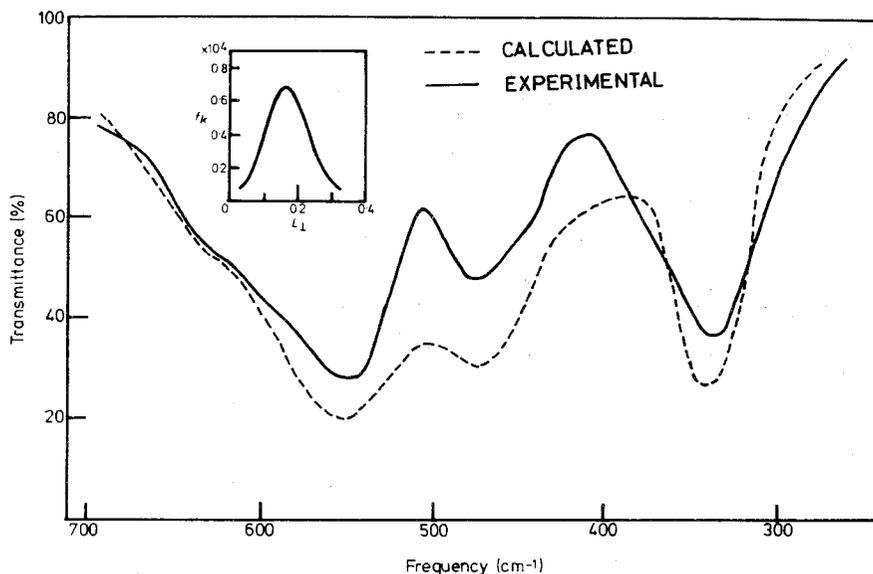


図 5.5 ブロードニング効果を考慮した計算スペクトルと実験スペクトルの比較

倍して計算を行った。図 5.5 の左上部には、実際の計算に使用した形状分布を示した。但しこの挿入図では 34 個の f_k の点は接近し過ぎているので、連続的な曲線として描いてある。この形状分布は (5.1) 式で $A=0$, $\bar{L}_l=0.1355$ として計算したものである。

図 5.5 の計算スペクトルを見ると、ブロードニングの効果を取り入れた事で、図 5.4(c) に出ていた δ , ϵ ピークは幅が広がり重なり合っ出て来ている事が分かる。図 5.4(c) の 410 cm^{-1} 付近に出ていた δ ピークは、図 5.5 ではもう構造を示していない。さらに、図 5.5 の 550 cm^{-1} ピークの高周波数側の裾は、図 5.4(c) の 650 cm^{-1} 付近の δ ピークがなまって 550 cm^{-1} ピークの裾になった事が理解できる。結局ブロードニングの効果を計算で考慮すると、実験スペクトルと非常に近いスペクトルを再現する事ができる。透過率の絶対値は実験スペクトルと多少食い違うが、スペクトルの全体の形、又三つのピークの相対強度も今回の計算でうまく再現できている。

図 5.5 のように実験スペクトルをうまく再現するためには、大きいダンピング定数、形状分布の両方のブロードニングのメカニズムを取り入れる必要のあった事を付記しておく。例えば、もし形状分布を無視してしまうと δ ピークに対応した構造がどうしても残りその構造を取り除くためには、ダンピング定数の倍率を非常に大きく取る必要があった。ところがダンピング定数の倍率を非常に大きくした計算結果では、三つの吸収ピークの相対強度が実験とはかけ離れたものになってしまった。又ダンピング定数をバルクのものと同じ値にし、形状分布だけを考えたのではどうしても δ ピークに対する構造が計算スペクトルに残ってしまった。

以上の解析の結果を総合すると、次の結論が引き出せる。今回作成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の形状を平たい楕円体 (flat oblate) で近似するのは良い近似だと言える。実験で観測された三本の吸収ピークは、flat oblate の長軸方向に振動する表面ポラリトンモード (\perp モード) に対応している。さらに 550 cm^{-1} ピークの高周波数側の裾は、flat oblate の短軸方向に振動する表面ポラリトンモード (\parallel モード) がブロードニングの効果のためにぼけて出て来たものである。

以上のような実験スペクトルの解析を行うには、一般化平均誘電関数 (2.15) 式が必要不可欠であった事を強調しておきたい。先ず第一に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、図 5.3 の左側に示したように、 c 軸に平行と垂直に振動するモードが異った周波数を持っており、この異方性を無視する事は不可能である。またこの異方性を無視したのでは、実験スペクトルに強く現われているピークが \parallel ピークなのか \perp ピークなのかの区別も全くつかない。従って光学異方性の効果を取り入れた一般化平均誘電関数がどうしても必要であったと言える。第二に、ブロードニングの効果として、大きいダンピングと形状分布を考慮する必要があった。大きいダンピングを計算に取り入れるのには必ずしも一般化平均誘電関数は必要ではないが、形状分布を取り入れるためにはやはりどうしても必要であった。既に 2.3.3 節で、 ZnO 煙粒子の実験スペクトルが一般化平均誘電関数を使った計算でうまく再現でき、スペクトルに対する解釈を深められる事を示した。本章で述べた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の場合でも全く同じ事が言える。これらの例が示しているように、一般化平均誘電関数はその理論の枠組が単純で簡単であるにもかかわらず、現実の微粒子に適用するのに非常に有効であると結論できる。

5.5 結 言

本章では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の赤外吸収スペクトルの測定結果を示し、一般化平均誘電関数を用いてスペクトルを詳細にわたって検討した。硝酸第 2 鉄の加熱分解で作成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の赤外スペクトルは、三本の吸収ピークを示した。それらのピークはバルク結晶の ω_T と ω_L の間に存在し、媒質の誘電率 ϵ_m の増加に伴って低周波数側にシフトする所から表面フォノンポラリトンモードのピークだと断定できた。低温で測定したスペクトルは、室温で測定したものと本質的に差は無く、Morin 転移の影響は測定には現われなかった。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は光学的異方性が強く、スペクトルの解析には一般化平均誘電関数が必要不可欠であった。先ず粒子の形状の効果を検討した所、電子顕微鏡観察の結果とも合わせて、粒子の形を平たい円盤 (flat oblate) で近似すれば良い事が判明した。さらにブロードニングの効果を考慮するために、大きいダンピング定数、形状分布を取り入れてスペクトルの計算を行った。得られた計算スペクトルは、実験スペクトルの全体の形、吸収ピークの位置と相対強度をうまく再現

するものであった。実験と計算の比較から、実験で観測された三本のピークは flat oblateの長軸方向に振動する表面ポラリトンモードに対応するものである事が結論できた。さらに flat oblate の短軸方向に振動する表面ポラリトンモードは、ブロードニング効果のためにぼけを生じ、ピークの裾としてしか現われない事も結論できた。第2章に述べた ZnO 微粒子の場合と同様、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の場合にも一般化平均誘電関数を用いたスペクトルの計算は非常に有効であった。

第6章 GaP 微粒子のラマン散乱

6.1 序

第2章から第5章に述べたように、微粒子の表面フォノンポラリトンモードを赤外吸収の測定で検出する事は可能である。さらに有効媒質理論の助けを借りて、吸収スペクトルを詳しく解析し、吸収スペクトルに現われる種々の効果を議論する事も可能である。従って微粒子の表面フォノンポラリトンモードを赤外吸収を使って研究するという分野は、まだ未解決の問題は多く残っているものの基礎的な事柄はほぼ確立した分野だと言えよう。ところが微粒子のラマン散乱に関しては、理論的にも実験的にもほとんど研究が進んでいない。

理論的には Ruppin and Englman⁵²⁾ がシリンダー状の微粒子に対してラマン散乱で表面フォノンポラリトンモードが観測できる可能性のある事を示している。又、Martin and Genzel⁸⁷⁾ は、微粒子が多数存在する場合には、表面ポラリトンモードに対応するピークが充てん率に依存してシフトする事を示している。さらに Ruppin⁵³⁾ は GaP 球形微粒子の表面フォノンポラリトンモードに伴う電場のゆらぎを計算し、ラマン強度が粒子サイズの減少と共に増加する事を示している。これらの理論的解析はどれもラマン散乱で微粒子の表面フォノンポラリトンが観測可能である事を示唆しているが、実験的研究が遅れているせいもあって、まだ統一的な理論は存在しない。

実験的な面では、カリフォルニア大学の潮田グループが、二次元平面(薄膜)を伝播する表面フォノンポラリトンモードのラマン散乱による観測に既に成功している。⁸⁸⁻⁹¹⁾ 彼らは、サファイア基板上に蒸着した GaAs 薄膜^{88,89)}、又 GaP 単結晶の薄い平板⁹⁰⁾ について表面フォノンポラリトンモードのラマンピークを見出し、分散関係を測定した。さらに表面の粗さと、ラマン散乱との関係についても報告している。⁹¹⁾ このように二次元平面の表面ポラリトンモードの観測は成功しているにもかかわらず、微粒子について過去に行われた実験は必ずしも成功したとは言い難い。Scott and Damen⁹²⁾ は CdS 蒸着膜のラマン散乱を測定し、バルク結晶の ω_L より僅かに低周波数側にシフトしたピークを検出した。彼らはこのピークを、薄膜に含まれているシリンダー状粒子の表面ポラリトンモードに同定できると主張した。しかし彼ら自身も述べているように、薄膜内の応力が ω_L からのピークシフトを引き起こした可能性もある。さらに粒子サイズが大き過ぎる事($\sim 1 \mu\text{m}$ 程度)、媒質の変化に対するスペクトルの変化を調べていない事等から彼らのピークを表面フォノンポラリトンモードに同定するには疑問が残る。Böckelmann and Schlecht⁹³⁾ は、MgO 微粒子のラマンスペクトルに表面フォノンポラリトンモードのピーク

クが現われたと報告した。しかしMgO結晶の一次ラマン散乱は不活性であり、いくら微粒子であっても選択則が破れて表面フォノンポラリトンモードのピークが現われるとは考えにくい。彼らのスペクトルにはむしろ試料中に残っていた CO_3^{2-} イオンのピークが現われている可能性が高い。⁴⁹⁾ 以上のCdS, MgO以外の粉末に関するラマン散乱の測定結果では、特にバルク結晶と異なるピークは現われていない。^{94,95)}

一般論(第1章参照)からは、表面フォノンポラリトンモードのラマンピークは次の特徴を示す事が予想できる。

(i) 粒子サイズが減少すると共に、ラマン強度が増大する。

(ii) ピークはバルク結晶のTO, LOフォノン周波数の間に位置する。

(iii) 粒子を取り囲む媒質の誘電率 ϵ_m が増加すると共に、ピークは低周波数側にシフトする。

従って、このような特徴を全部観測できた時に始めて、明確に表面フォノンポラリトンモードを観測したと言える。過去にこの三つの特徴総てを観測した例は無い。ラマン散乱を観測する際には、プローブ光として可視光を使う。従って表面フォノンポラリトンモードを観測するためには、入射光の波長に較べて十分小さい粒子、少なくとも 1000 \AA 以下の粒子を試料にする必要があらう。

筆者らは、ガス中蒸発法でGaP微粒子を作成し、ラマン散乱を測定した所、上記の三つの特徴総てを示す新しいラマンピークの検出に成功した。⁹⁶⁾ 従ってこの新しいラマンピークは、明確に表面フォノンポラリトンモードに同定できる。本章では、先ずガス中蒸発法を用いたGaP微粒子の作成法について述べる。次にラマン散乱の測定結果を示す。さらに、ピーク周波数の解析について述べた後、Ruppin⁵³⁾の計算結果と筆者らの実験結果を比較する。

6.2 実験方法

6.2.1 GaP微粒子の作成

微粒子の表面フォノンポラリトンモードをラマン散乱で観測するには、少なくとも 1000 \AA 以下の粒子を作成する必要がある。さらに粒子サイズを制御できる事が望ましい。又粒子の形もできるだけそろっている方が良い。微粒子を作成するには、化学的な方法、物理的な方法を用いる様々な方法が存在する。上述の要求を総て満足する方法はまれではあるが、ガス中蒸発法は比較的我々の要求を満す方法の一つである。⁴⁻⁶⁾ 従って筆者らは、ガス中蒸発法でGaP微粒子を作成する事にした。

ガス中蒸発法の原理は非常に簡単で、希ガス中で材料を加熱し蒸発させれば良い。一般に材料を加熱蒸発させると希ガスの対流に沿って微粒子が成長し、いわゆる煙が発生する。ガス中蒸発

法での微粒子の成長過程としては次の三つの過程が考えられている。^{4-6,97)} (i) 蒸発原子が凝集して核が生成する。(ii) 気相成長で核が大きくなり小さな結晶粒子となる。(iii) 結晶粒子同志が衝突を繰り返して接合成長し大きくなる。蒸発源の極く近傍では(i)の核生成のプロセスが、蒸発源より少し離れまだ蒸気が存在する所では(ii)の気相成長のプロセスが起っていると考えられる。さらに蒸発源から遠い既に蒸気が存在しない所では(iii)の接合成長が起っていると考えられる。このような結晶成長のプロセスから予想できるように、粒子の形状や大きさは、煙のどの部分で粒子を捕えるかによって決まってくる。さらに粒子サイズは使用する希ガスの種類とガス圧、蒸発源の温度にも依存する。一般に、原子番号の大きいガスを使用する程、ガス圧が高い程、蒸発源の温度が高い程、粒子サイズが大きくなる。さらに、捕集高さ(蒸発源と捕集位置の距離)が高い程サイズの大きい粒子が得られる。

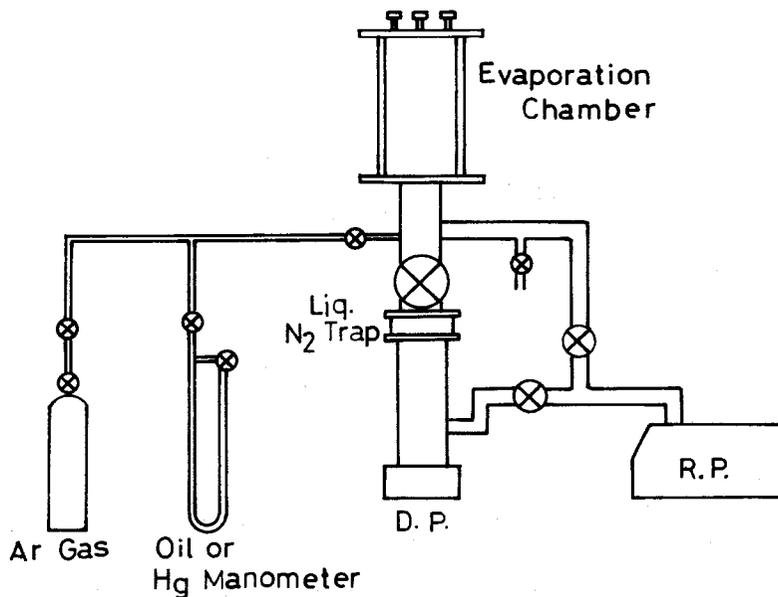


図 6.1 ガス中蒸発装置の全体図

図 6.1, 図 6.2 に筆者らの使用したガス中蒸発装置の概略図を示す。図 6.1 は真空排気系も含めた全体の構成, 図 6.2 は実際に材料を蒸発させるチャンバー内の様子を示している。全体の構成を簡単に言えば、通常の真空蒸着装置にガス入れポートを付加し、ガス圧測定用のマンメータ(油又は水銀マンメータ)を付けた装置である。チャンバーとしては、いわゆる“吊鐘”状のものではなく、ガラス製の円筒(直径 15 cm, 高さ 25 cm, 厚味 8 mm) 状のジャーを使用

し上蓋をかぶせる形式をとっている。この方が煙粒子の捕集高さの調整や、シャッター開閉の操作を上蓋側から行え何かと便利である。チャンパー内部には蒸発用ヒーター、粒子捕集用の基板ホルダー、シャッターを組込んである。基板ホルダー及びシャッターの支持棒は、上蓋に取り付けてあるゲージポートを介してチャンパーの外部に突き出ている。従ってこの支持棒の上下で、粒子の捕集高さを調節できる。

GaP 微粒子の作成には、Ar ガスを使用し、0.5 mmφ のタングステン線をバスケット状に巻いたものをヒーターとして使用した。粒子捕集用の基板としてはスライドガラスを切断したものを用いた(5×30×1.3 mm)。蒸発の材料としては、市販 (Yamanaka Semiconductors) の GaP 単結晶ウェハーを砕いて用いた。実際の蒸発の操作は以下のような手順で行った。

- (i) チャンパー内を $\sim 10^{-5}$ Torrまで排気する。
- (ii) Ar ガスを適当な圧力まで導入する。
- (iii) ヒーターを通電加熱し蒸発を開始する。

(iv) 煙が立ち昇り安定した状態になった時にシャッターを開き、基板の上に粒子を付着させる。今回の実験では、ヒーター温度を約1700℃に保ち、ガス圧を10～100 Torr、捕集高さを2～10 cmの範囲で変化させ、種々のサイズの粒子を作成した。図6.3に実際に材料を加熱し、煙が立ち昇った時の写真を示しておく。さらに図6.4に、ガラス板上に捕集した微粒子層の写真を示しておく。なお今回の実験では上述のガス中蒸発法で作成した微粒子と比較を行う意味で、GaP単結晶を乳鉢ですりつぶし粉末にしたものも試料とした。

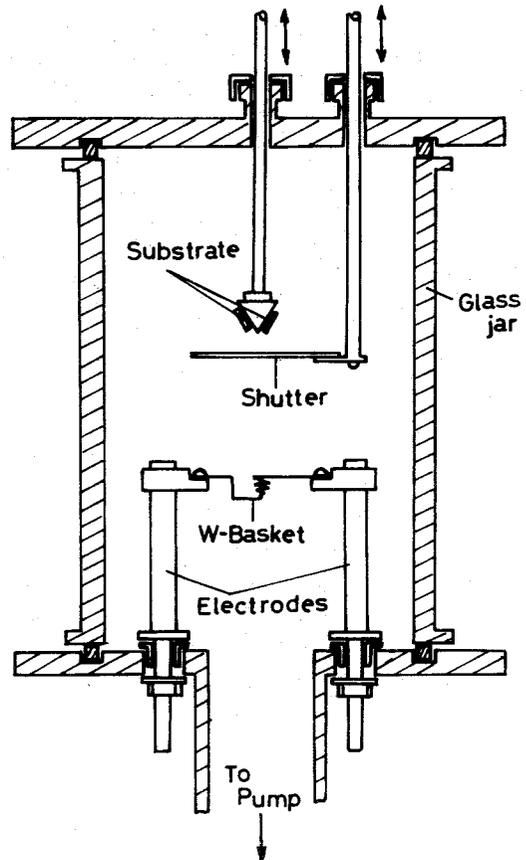


図 6.2 ガス中蒸発チャンパー内部

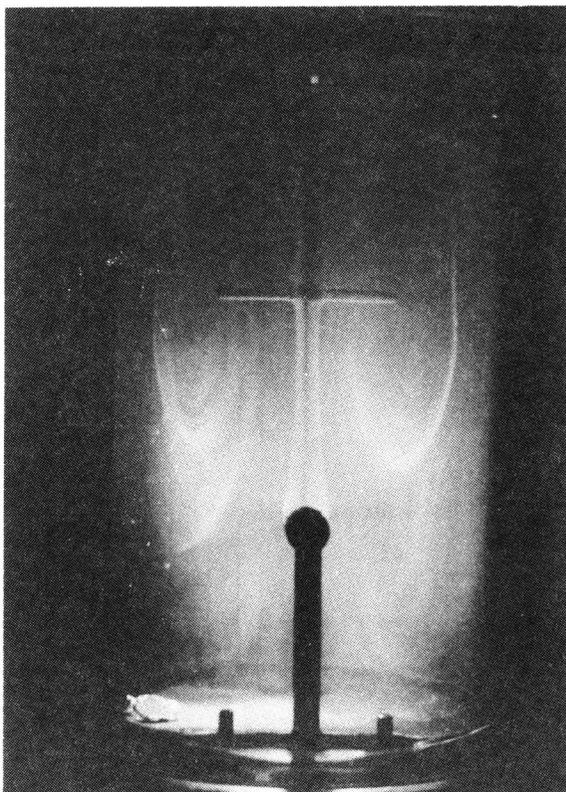


図 6.3 GaP 微 粒 子 の 煙

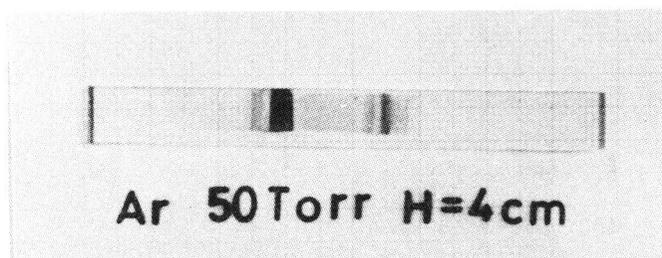


図 6.4 ガラス基板上に捕集した GaP 微 粒 子

6.2.2 ラマン散乱の測定と電子顕微鏡観察

ラマン散乱の測定には、JRS-400T (JEOL) 分光光度計を用いた。この分光光度計は焦点距離が40 cm のモノクロメーターを上下3段に積み上げたトリプルモノクロメーターとフォトン計数回路で構成されている。光電子増倍管はR585 (HTV) を使用した。励起光源には、Ar イオンレーザー (NEC, G3200) の 5145 \AA の発振線を用いた。

ラマン散乱の測定には、図 6.4 に示したようなガラス板上に捕集した微粒子を何ら手を加える

事なくそのまま用いた。通常基板上的 GaP 微粒子層は、厚さが数 100 μ 程度、色はオレンジがかった黄色である。従って、後方散乱配置 (back scattering geometry) で測定を行う必要がある。実際に用いた散乱配置を図 6.5 に示した。図のように、下から入射するレーザー光をシリンドリカルレンズで絞り、ミラーを 2 枚使って入射角約 45° で試料表面に照射し、試料表面に垂直に出て来る散乱光を観測した。入射光の偏光方向は入射面に対して垂直 (s-偏光) に固定したが、散乱光の偏光方向は特に解析していない。通常は試料上でのレーザー光強度を約 50 mW 以下、分解能を約 1.5 cm^{-1} にセットして測定を行った。

レーザー光をシリンドリカルレンズで絞ると、試料上では幅が約 500 μm 以下の線状のビームになる。従って広い試料面のある一部分だけのラマン散乱

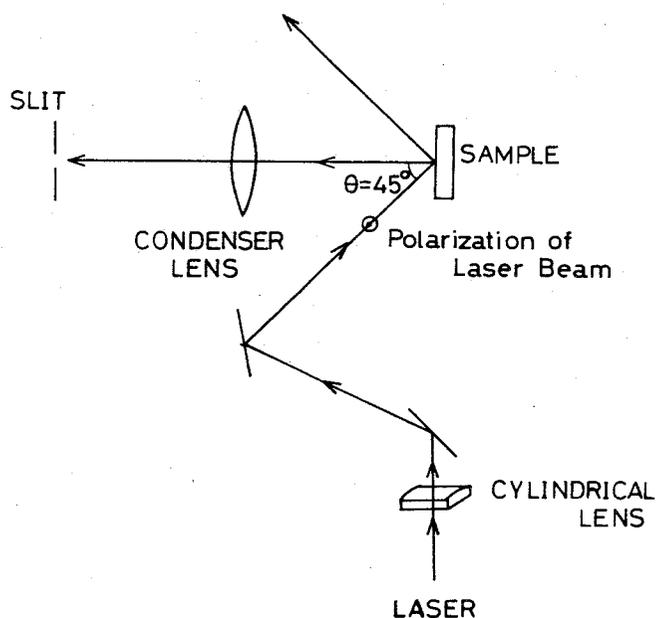


図 6.5 ラマン散乱の測定配置

を測定する事になる。図 6.4 のような試料では基板の長さ方向に沿って粒子サイズが変化している。このような場合、電子顕微鏡で粒子サイズを求める際には、ラマン散乱の測定部分と同一部分の粒子を調べないと、ラマン散乱の結果と粒子サイズとは一対一に対応しなくなってしまう。我々は、この事を考慮して十分注意深く電子顕微鏡用の試料を作成した。具体的には次のように試料作成を行った。ラマン散乱はできるだけ強度を上げるために、基板上的粒子密度が最も高い部分について測定した。粒子密度が高い部分の幅は約 2 mm ぐらいで、その範囲内ではレーザービームをどの箇所にあててもラマンスペクトルの変化はなかった。ラマン散乱の測定後、レーザービームの当たっていた部分を十分に確認しその部分だけをスパチュラーでかき落した。かき落した粒子をアルコールに分散させ、その一滴を電子顕微鏡用の銅製のメッシュに落した。アルコールが蒸発した後には検鏡した。但しメッシュは Formvar 膜を張った後、カーボン膜で補強したものを使用した。電子顕微鏡としては JEM-6A (JEOL) を用いた。

6.3 測定結果

先ず 6.2 節の方法で作成した試料の電子顕微鏡観察の結果から述べる。図 6.6 に典型的な電子顕微鏡の透過像と回折像を示した。以後図 6.6 に示した 4 つの試料を A, B, C, D で区別する。試料 A は、バルク結晶を乳鉢ですりつぶして得た粒子で、その他はガス中蒸発法で作成したものである。写真からわかるように、すりつぶして得た粒子は形状も不規則でサイズが大きいのに対して、ガス中蒸発法で得た微粒子は形もよくそろっておりサイズも小さい。粒子の形は必ずしも

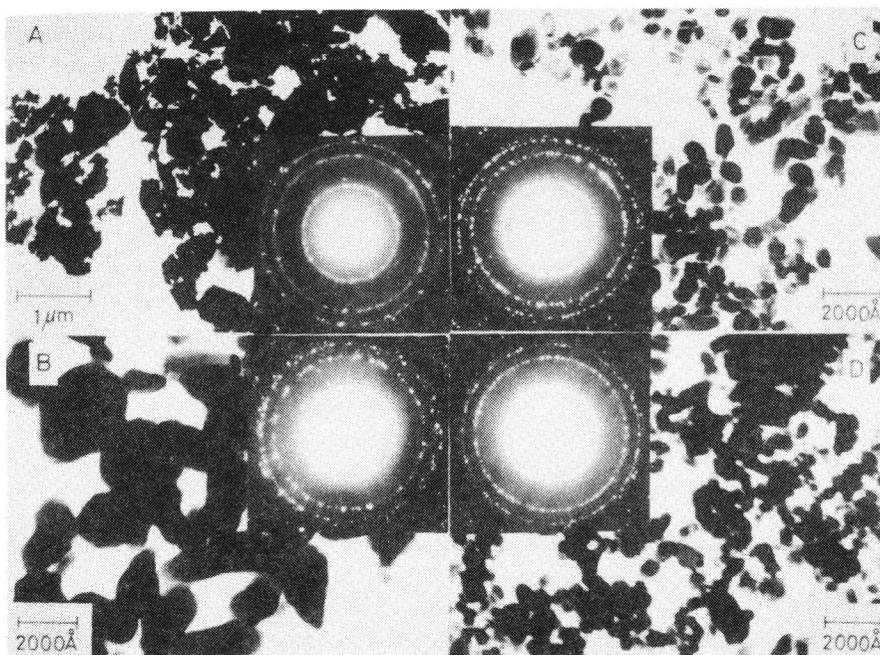


図 6.6 GaP 微粒子の電子顕微鏡写真

球ではないが、写真の一方に沿って粒子サイズを測定して平均粒子サイズを求めた。このようにして求めた平均サイズは粒子がランダムに配向しているところから、サイズ分布に対する平均と回転に対する平均の両方を含んでいる。A, B, C, D それぞれの平均サイズは、4300, 990, 550, 510 Å であった。図 6.6 の電子回折像を見ると、どの試料に対しても同じようなデバイシェラー環が出ている。この回折像を解析した結果、どの試料にもセン亜鉛鉱構造 (cubic zinc-blende structure) の微粒子が含まれている事が判明した。

図 6.6 の A, B, C, D 各試料のラマン散乱の測定結果を図 6.7 に示した。試料 A は 366 cm^{-1}

と 402 cm^{-1} にピークを示している。これらのピークはバルク結晶での測定結果^{98,99)}と比較してTOフォノン, LOフォノンのピークに同定できる。これらのピークの幅, 位置共にバルク結晶の場合とほとんど変わらず, 平均粒子サイズが 4300 \AA という大きい粒子を含む試料Aについてはサイズ効果は現われていない。ところが, もっと粒子サイズの小さい試料B, C, Dでは顕著な変化がスペクトルに現われてくる。実際, 平均サイズが 990 \AA の試料Bのスペクトルでは, LOピークの低周波数側に肩が現われている。さらに平均サイズが 550 \AA の試料Cのスペクトルでは, LOピークからは分離して 397 cm^{-1} に新しいピークが明確に現われている。平均サイズが 510 \AA の試料Dのスペクトルでは新しいピークはLO

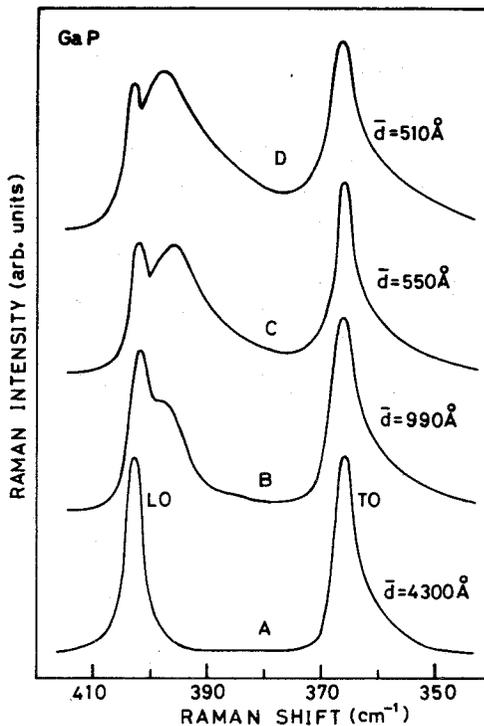


図 6.7 GaP 微粒子のラマンスペクトル (サイズ依存性)

ピークよりも強く出るまでに成長している。図 6.7 のスペクトルに現われている新しいピークの振舞は, 6.1 節に述べた表面ポラリトンモードの特徴(i)(ii)に一致している。従ってこの新しいピークが表面ポラリトンモードのピークである可能性が非常に高い。

筆者らは, この新しいピークの同定を決定的なものとするために粒子を取り囲む媒質を変える実験を試みた。図 6.7 に示した測定結果は, ガラス板上に付着した微粒子層をそのまま測定して得たものである。従ってこの場合の媒質は空気 ($\epsilon_m = 1$) である。媒質を変えて測定するために, 我々は先ず図 6.7 の C または D の試料と同様, 明確に新しいピークが観測できる試料を数多く作成した。その後誘電率の異なる種々の液体を微粒子層にたらしめてラマン散乱の測定を行った。液体によっては, ラマン散乱の測定に必要な時間 (約 20 分 ~ 40 分) 内に蒸発してしまい意味のあるデータが得られない場合もあったが, 流動パラフィン ($\epsilon_m = 2.00$), アニリン ($\epsilon_m = 2.56$), 沃化メチレン ($\epsilon_m = 3.10$) を使用すれば安定したデータが得られた。媒質が空気の場合と, 上記三種類の液体の場合の測定結果を図 6.8 に示した。図から分かるように, ϵ_m が増加すると共に新しいピークは低周波数側にシフトしている。さらに媒質が液体の時には新し

いピークの幅はかなり広がり、強度が落ちて
いる事にも気が付く。

結局、図 6.7、図 6.8 の測定結果は新しい
ピークが 6.1 節に述べた表面フォノンポラ
リトンモードの条件 (i)(ii)(iii) の総てを満足する
事を示している。従って新しいピークは、表
面フォノンポラリトンモードのピークである
と明確に結論付けられる。さらに今回の測定
結果は予想通り粒子サイズが入射光の波長に
較べて十分小さくない限り表面フォノンポラ
リトンモードのピークが明確には観測できな
い事を示している。図 6.6 の試料 C、D のス
ペクトルから明らかなように、粒子サイズが
入射光の波長に比べて約 1 桁小さい時に始め
て表面フォノンポラリトンモードのピークが
明確に現われて来る。過去に、表面フォノン
ポラリトンモードの観測が成功しなかったの
は、^{94,95)} おそらく実験に使われた粒子が大き
過ぎたためだと考えられる。我々の微粒子の
結果と、Ushioda ら^{90,91)} の平板 (Slab) での結果とを比較すると、微粒子の表面フォノンポラ
リトンモードの方がはるかに強くスペクトルに現われている事に気付く。この原因としては、第一
に平板の実験では、観測する表面ポラリトンモードの波数ベクトルを固定するために、大きな立
体角で散乱光を集められない事が挙げられる。これに対して、微粒子の場合には波数ベクトルは
固定する必要がなく (十分小さい粒子では波数ベクトルの概念は無い。1.4.3 節参照) 通常の立
体角で散乱光が集められる。第二には微粒子では平板に比べて、全体積に対する表面の占める割
合が圧倒的に大きく表面フォノンポラリトンの散乱強度は微粒子の方が大きくなる事が考えられ
る。

6.4 検 討

6.4.1 ピーク周波数の ϵ_m 依存性

6.3 節では、定性的な議論から、我々の観測した新しいピークを表面フォノンポラリトンモー

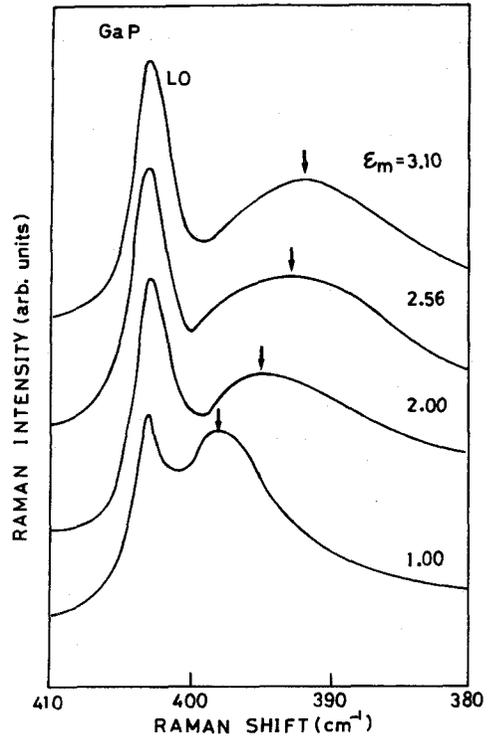


図 6.8 GaP 微粒子のラマンスペクトル
(媒質依存性)

ドに同定した。現在までに、表面フォノンポラリトンモードによるラマンピークの強度、形を議論できるような一般的な理論は存在しないが、ピーク周波数については従来の理論を適用することができる。ここでは、観測したピーク周波数の ϵ_m 依存性を理論的に考察する。

図 6.6 に示した電子顕微鏡写真から分かるように、ガス中蒸発法で作成した GaP 微粒子 (試料 B, C, D) は球よりもむしろ楕円体に近い。従って楕円体の表面ポラリトンモードの理論を適用して、ピーク周波数を計算してみる。楕円体微粒子の表面フォノンポラリトンモードの周波数は、赤外吸収スペクトルの時と全く同じように (2.19) 式から求まる。(2.19) 式は粒子の光学異方性を考慮した時の式であるが、GaP 微粒子は立方晶系に属し光学異方性は考えなくて良い。さらに充てん率 f を、 $f \ll 1$ では吸収ピークのシフトを引き起こさないので無視する。このような考察に基づいて (2.19) 式を変形し、GaP 微粒子について使える形にすると、

$$\epsilon(\omega_S) = \epsilon_m \left(1 - \frac{1}{L} \right) \quad (6.1)$$

を得る。ここで ω_S は表面フォノンポラリトンモードの周波数、 L は反分極係数である。一般に楕円体では、三つの主軸に対応して三つの反分極係数が存在するが、ここではその内の一つという意味で単に L と書いた。(6.1) 式と (1.1) 式の $\epsilon(\omega)$ を組み合わせると、表面フォノンポラリトンモードの周波数を直接計算できて、

$$\frac{\omega_S^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_m \left(\frac{1}{L} - 1 \right)}{\epsilon_\infty + \epsilon_m \left(\frac{1}{L} - 1 \right)} \quad (6.2)$$

を得る。

筆者らは、先ず球形の微粒子を仮定し (6.2) 式で $L=1/3$ とし ω_S の ϵ_m 依存性を計算した。 ϵ_0 、 ϵ_∞ 、 ω_T の値は文献 (98) の値、 $\epsilon_0 = 11.01$ 、 $\epsilon_\infty = 9.09$ 、 $\omega_T = 366 \text{ cm}^{-1}$ を使用した。実験結果と計算結果を比較したものが図 6.9 である。図中 (a) の実線が球形粒子に対する計算結果である。実験点と計算曲線を比較すると、媒質が空気 ($\epsilon_m = 1.0$) の場合には実験点と計算曲線の食い違いはあまり大きくないが、媒質が液体 ($\epsilon_m = 2.00, 2.56, 3.10$) の場合には食い違いが大きい事に気付く。このような実験と理論の不一致の原因としては、次の二つの事が挙げられる。

- (i) 粒子の形が球ではない。
- (ii) 粒子が凝集を起こしている。

粒子の形が球でない事は既に述べたように電子顕微鏡写真を見れば明らかである。さらに、媒質

が液体の時には表面フォノンポラリトンのピークは幅が広がって出ている事を既に注意した。

Clippe ら⁷⁰⁾が解析したように粒子の凝集が起きると、ノーマルモードが分裂し、光学スペクトルにはピークの幅が広がる効果として出て来る筈である。従って、媒質が液体の場合に実験点が球形の理論曲線から離れているのは、形状が球ではない事の効果と凝集の効果が重なって現われているものと考えられる。

(6.2)式を使えば、粒子を楕円体と仮定してピーク周波数を計算する事は容易である。そのような計算を行ったとすると、楕円体

には三つの反分極係数が存在し三つのピーク周波数が出て来る。ところが、この三つのピークの相対強度がどうなるのかという問題が生じる。現在の所楕円体状の粒子の表面フォノンポラリトンモードの周波数は計算できても、そのラマンピークの強度を与える理論は存在しないのである。実験スペクトルから分かるように、表面フォノンポラリトンモードのピークは非対称性の強いピークである。このような非対称性は楕円体の三つのノーマルモードが重なって生じている事も考えられる。しかし、それぞれのモードの相対強度が計算できない限り確かな事は分からない。又(6.2)式には粒子の凝集効果を正確に取り込むファクターは含まれていない。ただ近似的には、凝集効果を反分極係数に取り込む考え方は存在する。⁵¹⁾しかし楕円体の形状を考慮する時の問題点と同様に、ラマン強度に対する凝集の効果を論じる事は不可能である。

上述のように(6.2)式の範囲内で粒子の形状の効果と凝集の効果を正確に計算する事は不可能である。しかし筆者らは、便宜的に実験値を最も良く再現する反分極係数Lの値を求める事を試みた。図6.9の破線(b)はL=0.359、一点鎖線(c)はL=0.422を(6.2)式に代入して計算したものである。媒質が空気の時の実験値は、理論曲線(b)に良く乗っている。さらに媒質が液体の場合の実験値は理論曲線(c)に良く乗っている。曲線(b)の計算に使った反分極係

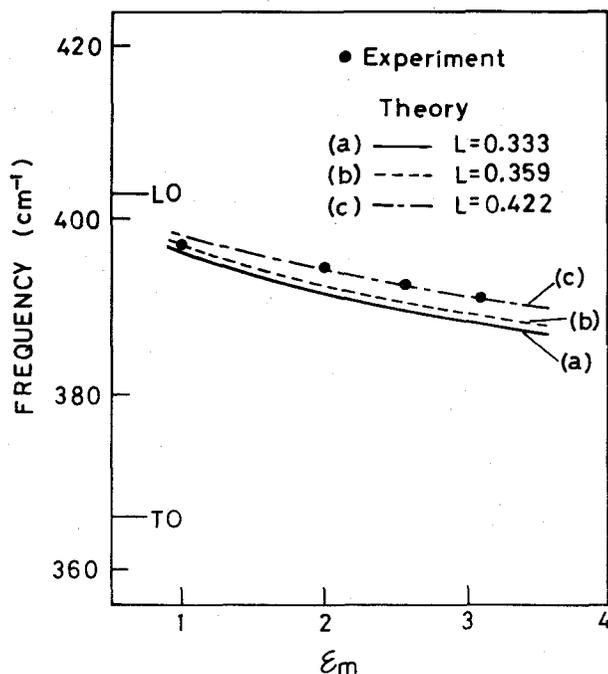


図 6.9 ピーク周波数の ϵ_m 依存性
(実験結果と理論計算の比較)

数の値 $L = 0.359$ は球形粒子に対する値 $L = 1/3$ より僅かに大きい。この値は粒子の形が球ではないという事実を反映していると考えられる。さらに曲線(c)に対応する $L = 0.422$ は $L = 1/3$ よりはるかに大きく、粒子が球ではない事と粒子の凝集が生じている事の両方を反映していると考えられる。粒子の凝集効果を反分極係数に等価的に繰り込む考え方は、Granqvist and Hunderi⁵¹⁾ の effective depolarization factor の考え方と同じである。

(6.2)式を用いたピーク周波数の解析は、以上までが限度である。さらに詳しいスペクトルの解析には、球形ではない形状を持つ粒子に対するラマン強度を与える理論がどうしても必要になって来る。そのような理論が発展して始めて、ピーク周波数の正確な解析、ピークの非対称性の解析が可能になるであろう。しかし上述の解析結果を大まかに見れば、ピーク周波数の実験値は、表面フォノンポラリトンモードの一般論から予想される位置に出ていると言える。この事は我々の観測したピークが表面フォノンポラリトンモードのピークであるという結論をさらに裏付けている。

6.4.2 Ruppinの理論計算との比較

Ruppinは、球形GaP微粒子のラマン散乱を理論的に計算した。⁵³⁾彼はラマン散乱強度が素励起に伴う電場のゆらぎの二乗平均

$\langle E^2 \rangle$ に比例する事に注目し、表面フォノンポラリトンモードに伴う電場の二乗平均を計算してラマン強度を求めた。彼の計算した、半径 500 \AA の球粒子のラマンスペクトルは、図6.10のようなものである。図のようにシャープなピークが三本出ており、低周波数側からバルクTOモード、表面フォノンモード、バルクLOモードに対応している。表面フォノンモードのピークの強度は粒子のサイズに依存するが、Ruppinの求めたサイズ依存性は図6.11のようなものである。この図ではTOモードのピーク強度を規準にして、LOモード、表面フォノンモード

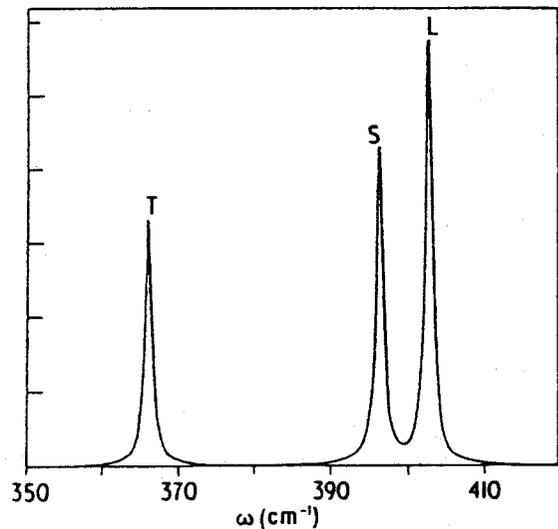


図 6.10 Ruppinの計算したGaP微粒子のラマンスペクトル。⁵³⁾($R = 500 \text{ \AA}$) T: TOモード, L: LOモード, S: 表面モード

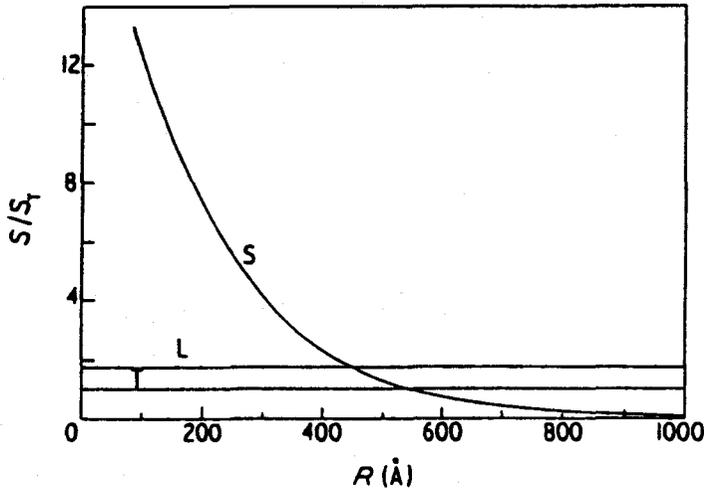


図 6.1.1 Ruppin の求めたピーク強度のサイズ依存性⁵⁸⁾

のピーク強度をプロットしてある。図から分かるように、TO、LOモードの強度は粒子の半径 R に依存せず一定であるが、表面フォノンモードの強度は半径 R の減少と共に増大している。

Ruppin のこの結果は、 $R \approx 500 \text{ \AA}$ でバルクモードのピークと表面モードのピークが同程度の強度を示し、それ以下のサイズの粒子では表面モードのピークがバルクモードのピークよりもはるかに強くなる事を示している。

以上の Ruppin の計算結果と筆者らの実験結果 図 6.7 は定性的に一致していると言える。しかし詳しく比較すると、いくつか一致しない点を指摘できる。それは以下のような点である。

- (i) Ruppin の計算結果では表面フォノンモードのピークは非常にシャープなものになっている。しかし筆者らの測定結果では、非常にブロードで非対称のピークが見られた。
- (ii) Ruppin の計算結果では、粒子の直径が約 1000 \AA ($R \approx 500 \text{ \AA}$) で表面フォノンモードのピーク強度がバルクモードのピーク強度と同程度になる。しかし筆者らの測定結果では、平均粒子サイズが約 500 \AA の時に始めて、表面フォノンモードのピークがバルクモードと同程度の強度を示した。
- (iii) Ruppin の計算結果では、LO ピークが TO ピークよりも強くなっているのに対し、筆者らの実験では、逆に TO ピークの方が LO ピークより強かった。

上述の (i)(ii) の不一致には、まず粒子の形の問題が関係していると思われる。Ruppin の計算では完全な球形の微粒子が仮定されている。しかし我々の測定した現実の微粒子は球形ではなく、むしろ楕円体に近いものであった。楕円体の微粒子では三つの表面フォノンモードが存在し、それらのピークが重なったとすれば楕円体粒子の方が球形粒子よりも幅の広いピークを示す事にな

り(i)の不一致は説明できる。同時にピーク強度も粒子の形に依存する筈であるから(ii)の不一致を説明できる可能性もある。しかし既に述べたように、楕円体の三つのピークの相対強度を与えるような理論は存在せず、現在の所ピークの広がりや度合又ピーク強度について定量的な議論をする事はできない。

(i)(ii)の不一致には、さらにフォノンのダンピングの問題が関係していると思われる。微粒子では非調和項が大きくダンピング定数がバルク結晶の値より大きくなっている可能性がある。この事は既に2.3.2節、4.4.4節、5.4.2節等で指摘した。ところがRuppinはバルク結晶のダンピング定数をそのまま計算に使っており、その結果ピークはシャープで強いものになったと考えられる。もしRuppinと同じ計算をダンピング定数を大きくして行えば、(i)(ii)の不一致が緩和され筆者らの実験スペクトルと似たスペクトルが出てくると予想できる。ただその時に、ダンピング定数を大きくするだけでは十分ではなく、実験と計算をうまく一致させるには、上述の形状の効果、さらに粒子の凝集の効果等も考慮する必要があるかもしれない。(iii)の不一致には、微粒子の配向と入射光、散乱光の偏光の問題が関係していると思われる。Ruppinの論文は、この問題には触れていない。従って彼がどのような偏光方向を仮定して計算したのかは不明である。しかし微粒子の配向が完全にランダムでないと、入射光と散乱光の偏光に応じて、TOピークとLOピークの相対強度は変化する可能性がある。残念ながら筆者らも詳しい偏光測定を行っておらず明確な答は出せない。今後粒子の配向状態と偏光を考慮した計算を行う事、又実験的に偏光測定を詳しく行う事で(iii)の不一致を説明できる可能性がある。

以上の考察からも分かるように、理論的には球形以外の外形の粒子に対してラマン強度を与える理論の発展が望まれる。又実験的にはできるだけ形のそろった粒子を作成し、粒子間の凝集も避け、ブロードニングの原因が微粒子の非調和性によるものか否かを判定できるような測定を今後進める事が望ましい。

6.5 結 言

微粒子の表面フォノンポラリトンモードによるラマン散乱の観測に成功した例は過去には無かった。筆者らは、GaP微粒子のラマン散乱を測定した所、表面フォノンポラリトンモードを明確に観測する事ができた。本章では、その実験方法を詳述し、測定結果を示した。さらに現在存在する理論の範囲内で可能な限りの検討を加え、測定結果に対する考察を述べた。

表面フォノンポラリトンモードをラマン散乱で観測するには入射光の波長に比べて十分小さい微粒子を作成する必要がある。そのために筆者らは、Arガスをを用いたガス中蒸発法でGaP微粒子を作成した。平均粒子サイズが種々異なる試料についてラマン散乱を測定した所、1000

Å以下のサイズの試料は、TO, LOピークの中に新しいピークを示す事が判明した。この新しいピークは、粒子サイズが減少すると共に強度を増す事、媒質の誘電率 ϵ_m を増加させると低周波数側にシフトする事から、明確に表面フォノンポラリトンモードのピークに同定できた。過去にこのような実験が成功しなかったのは、測定に用いられた粒子のサイズが大き過ぎたためだと思われる。

新しいピークの周波数の ϵ_m 依存性を理論的に検討した所、おおまかに見れば表面フォノンポラリトンモードの一般論で説明できる事が判明した。しかし細かく見ると、ピーク周波数の ϵ_m 依存性は、粒子の形状の効果、粒子の凝集の効果を考慮しないと説明できないようである。現在存在する理論では、これらの効果を取り入れてラマンスペクトルを計算する事はできず、今後の理論の発展が望まれる。Ruppinの球形GaP微粒子によるラマン散乱の計算結果と筆者らの測定結果を比較した結果、両者は定性的には一致する事が判明した。しかし定量的にはいくつかの不一致が指摘できる。その原因として、やはり粒子の形状の効果、非調和性の効果、粒子の配向の効果が考えられる。スペクトルの定量的な解析には、さらに進んだ理論計算とさらに精密な実験が必要である。

第7章 Ge 微粒子のラマン散乱

7.1 序

前章までに、微粒子の表面フォノンポラリトンモードの赤外吸収、ラマン散乱による観測について述べて来た。ふり返って考えると、前章までに扱って来た微粒子は、イオン性結晶の微粒子であった事に気が付く。もともとポラリトンモードは、力学的な振動と電磁的な振動が結合したモードである。従って表面フォノンポラリトンモードはイオン性結晶の分極を伴う（有極性の）フォノンに対する概念である。そうすると、共有性結晶の微粒子ではフォノンはどうなるのかという疑問が湧いてくる。分極を伴わない（無極性の）フォノンのTOモードとLOモードは分裂していないから「表面フォノンポラリトンモードはTOモードとLOモードとの間に存在する」というような記述は意味が無い。従って共有性結晶のサイズがどんどん小さくなると、フォノンがどのように変化し、どのように観測されるのかというのは全く新しい問題である。無極性のフォノンは赤外不活性であるから、このような問題を調べるにはラマン散乱が有効な手段だと考えられる。

現在までに、無極性フォノンに対するサイズ効果をラマン散乱で調べた例としては、グラファイト^{100,101)} Si¹⁰²⁻¹⁰⁸⁾ BN⁵⁵⁾の例が挙げられる。Tuinstra and Koenig¹⁰⁰⁾は、グラファイトの 1355 cm^{-1} のピーク強度と 1575 cm^{-1} のピーク強度の比(I_{1355}/I_{1575})が試料に含まれる粒子のサイズに反比例する事を報告した。また Nemanich and Solin¹⁰¹⁾は、種々のサイズのグラファイト粒子を含む試料の1次及び2次ラマン散乱を測定し、ラマンスペクトルのサイズ依存性を調べた。彼らは、スペクトルの変化はk-選択則の破れ(1.5.3節参照)で説明できると報告した。Siのラマン散乱でサイズ効果の重要性を最初に指摘したのは Morhange¹⁰²⁾である。彼らは、Siイオンを注入したアモルファスSiをレーザーアニールし、結晶化の過程をラマン散乱で調べた。彼らの測定では、ラマンピークがバルク結晶の場合よりも低周波数側にシフトしており、彼らはこれを結晶化の段階に成長する微粒子のせいだと考えた。Iqbal¹⁰³⁻¹⁰⁶⁾は、プラズマ輸送法で種々の微結晶Si膜を作成しラマン散乱を測定した。彼らは、ラマンスペクトルは微粒子のサイズに依存して変化すると主張し、その変化をk-選択則の破れや結晶格子の膨張で解釈した。ところが一方、Nakashima¹⁰⁷⁾は、アモルファスSiをレーザーアニールした試料では、応力が残ってしまい、粒子サイズよりもむしろ応力が原因でスペクトルが変化すると報告した。Siに関しては、実用上の興味もあり、その後実験的¹⁰⁹⁻¹¹¹⁾ 理論的^{112,113)}な研究が盛んに行われている。Nemanich⁵⁵⁾のBN微粒子の測定結果では、Siの場合とは逆にラマ

ンピークがサイズが減少すると共に高周波数側にシフトしている。彼らはこの現象をやはり k -選択則の破れで説明しており、ラマンピークが高周波数側にシフトするのは BN 結晶の場合フォノンの分散関係が $k=0$ を離れるに従って高周波数側に上がっているからだとした。

以上のように無極性のフォノンの場合にラマン散乱に現われるサイズ効果を調べた例はいくつかある。その内のいくつかのデータは、ラマンスペクトルがサイズに依存して変化することを示している。しかし現在までに行われた測定で、微粒子本来のサイズ効果を測定できたか否かについては疑問が残る。一つの疑問点は、粒子の集合状態に関するものである。過去の測定では、粉末を錠剤に成形した試料⁵⁵⁾、基板上に成長させた微粒子膜 (Microcrystalline Films)¹⁰³⁾ 等が用いられた。このような試料では、微粒子が非常に密に詰まっており、粒子の表面は自由端の条件を満足していない。さらに粒子間の相互作用は無視できないぐらい強いであろう。粒子間の相互作用が赤外、ラマンスペクトルに影響を及ぼす事は、既に 4.4.2 節、6.4.1 節で指摘した。従って過去の測定結果には微粒子本来のサイズ効果が歪められて現われている可能性は十分にある。もう一つの疑問点は、微粒子と基板の相互作用に関するものである。微粒子膜の実験では、粒子間の相互作用の他に、粒子と基板との相互作用が粒子の結晶構造を安定化する働きをしている^{103, 104)}。この事も微粒子本来の性質を検出するのを阻んでいる。

微粒子本来のサイズ効果を明らかにするためには、粒子間相互作用や基板との相互作用を無視できるような試料作成が必要である。筆者らはこのような観点に立って Ge 微粒子をガス中蒸発法で作成し、ラマン散乱の観測を試みた¹¹⁴⁾。ガス中蒸発法で作成し捕集した微粒子層は、指で触れれば基板から容易に離れるようなものである。従って粒子同志は単に接触しているだけで粒子間の相互作用や基板との相互作用は無視できる。また粒子表面は、自由端の条件を満足していると考えられる。本章では試料の作成法について述べ、その後電子顕微鏡による粒子の観察の結果、ラマン散乱の測定結果について述べる。さらに測定結果に対する検討、解釈について述べる。

7.2 実験方法

筆者らは Ge 微粒子をガス中蒸発法で作成した。Ge 微粒子のガス中蒸発については既に Saito¹¹⁵⁾ の結晶成長の面からの研究がある。筆者らは、Saito らの微粒子作成条件とほぼ同様の条件で Ge 微粒子の作成を行った。使用した装置は、6.2.1 節の GaP 微粒子の作成に用いた装置と同じものである。希ガスとしては、Ar ガスを使用した。ガス中蒸発の詳しい方法は既に 6.2.1 節に述べたのでここでは省略する。

蒸発の材料としては、市販 (半井化学, 京都) の 99.9999999% の Ge 単結晶を適当な大きさに砕いて用いた。ヒーターは種々試みた結果、タングステンボートが安定した煙を得るのに良

い事が判明した。実際には、大きいタングステン板を細長い板(0.10 mm×4 mm×40 mm)に切り出し、電極間にはさんで用いた。煙粒子の捕集にはガラス基板を用いた。実際に微粒子を捕集した試料は図6.4のGaP微粒子の試料と類似のものである。ただし、Ge微粒子は黒味を帯びた茶色を呈していた。種々のサイズの粒子を得るために、アルゴンのガス圧p、ヒーターの温度T、捕集の高さHを変化させた。ガス中蒸発法で作成した微粒子と比較するために、Ge単結晶を乳鉢ですりつぶし粉末にした試料も作成した。

ラマン散乱の測定には、JRS-400T(JEOL)分光光度計を用いた。励起光源としては、Arレーザー(NEC, G3200)の 5145 \AA の発振線を用いた。Ge微粒子のラマン散乱では、約 400 cm^{-1} から、ほとんど 0 cm^{-1} に近い波数までが測定の対象になる。この波数領域できれいなスペクトルを得るためには、先ずレーザーの自然放出光を取り除く必要があった。確実に自然放出光を取り除くために筆者らは、回折格子(Bausch & Lomb, 1800本/mm, ブレーズ波長 5000 \AA)をフィルターとして用いた。実際に用いた光路を図7.1に示す。レーザー管を出た光は、先ず回折格子で分散され、一回折光がM₁, M₂, M₃のミラーで光路を変更された後直径3 mmのアパーチャーを通過する。アパーチャーを通過した光は、ミラーM₄で分光器の試料室に導かれる。図7.1に示した配置では、回折格子とアパーチャーの距離を350 cmに取った。簡単な計算から、アパーチャーを通過する光の波長は、 $\lambda = 5145 \pm 2.2\text{ \AA}$ の範囲内に入る事が

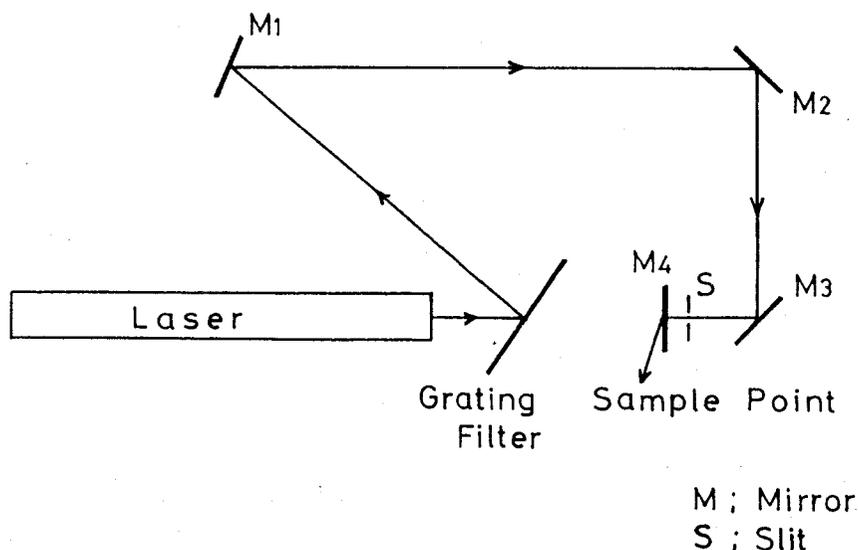


図7.1 自然放出光除去のための回折格子の配置

分かり、計算の上ではラマンスペクトルの約 10 cm^{-1} 以上の領域に現われる自然放出光は除去される筈である。実際の測定では、試料によっては 10 cm^{-1} 以上の自然放出光も観測される場合もあったが、強度は十分小さく、図 7.1 の配置のフィルターは実用上非常に有効であった。

Ge 微粒子のラマンスペクトルを測定する際、もう一つ問題になるのは空気のリマン線であった。空気のリマン線は 150 cm^{-1} 以下に約 20 本、特に強い線が 60 cm^{-1} に存在する。空中での測定ではこれらの線が必ず Ge 微粒子のスペクトルに重なって現われた。この空気のリマン線を除去するために筆者らは、JRS-400T 分光光度計のサンプルホルダーに直接取り付けられるセルを作成した。セルの構造を図 7.2 に示した。実際の測定では、ガラス板上に捕集した Ge 微

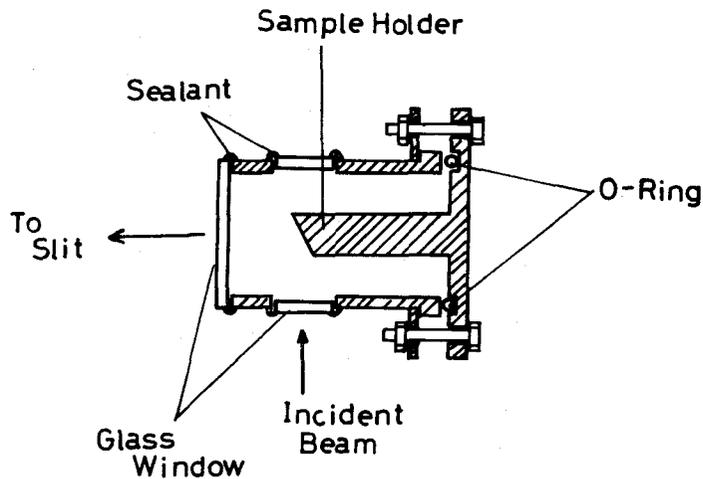


図 7.2 Ar セルの構造

粒子層をセルの中心部にマウントした後、約 1 気圧の Ar ガスを封入してラマンスペクトルを記録した。Ar ガス中で測定したラマンスペクトルには空気のリマン線は全く現われなかった。Ge 微粒子層は黒味を帯びた茶色であり、後方散乱配置での測定が必要である。今回の測定では、入射レーザー光に対して試料を約 $5 \sim 20^\circ$ 傾斜させ、入射ビームに対して 90° の方向に出て来る散乱光を測定した (図 7.3 参照)。

微粒子のサイズ、構造の決定には、電子顕微鏡 (JEM-6A, JEOL) を用いた。ラマン散乱の測定結果と電子顕微鏡観察の結果を一対一に対応付けるために、ラマン散乱の測定後レーザー光の当たっていた部分をかき落とし、電子顕微鏡観察用の試料を作成した。詳しい方法は既に 6.2.2 節に述べたのでここでは省略する。後に述べるレーザーアニールした試料は走査型電子顕微鏡 (JSM-F7, JEOL) で観察した。

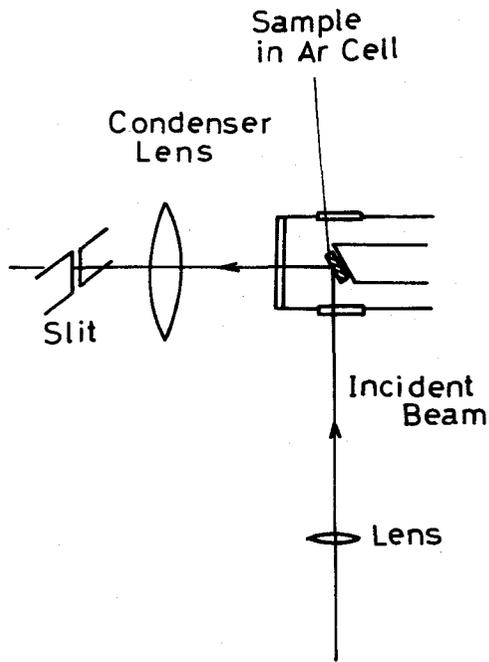


図 7.3 ラマン散乱の測定配置

7.3 測定結果

7.3.1 ラマンスpekトルのサイズ依存性

図 7.4 に典型的な Ge 微粒子の電子顕微鏡写真を示す。ここに示した mc-1 ~ mc-4 の試料の作成条件をまとめたものが表 7.1 である。mc-1 は Ge 単結晶を乳鉢ですりつぶして得た試料、その他はガス中蒸発法で作成した試料である。図 7.4 から分かるように、mc-1 の粒子は不規則な形をしており、粒子サイズが大きい。それに反してガス中蒸発法で作成した mc-2, mc-

表 7.1 Ge 微粒子の作成条件

Sample number	Preparation technique	Evaporation conditions		
		p (torr)	T ($^{\circ}\text{C}$)	H (cm)
mc-1	Grinding	—	—	—
mc-2	Evaporation	50	1600	8
mc-3	Evaporation	50	1400	4
mc-4	Evaporation	10	1400	4

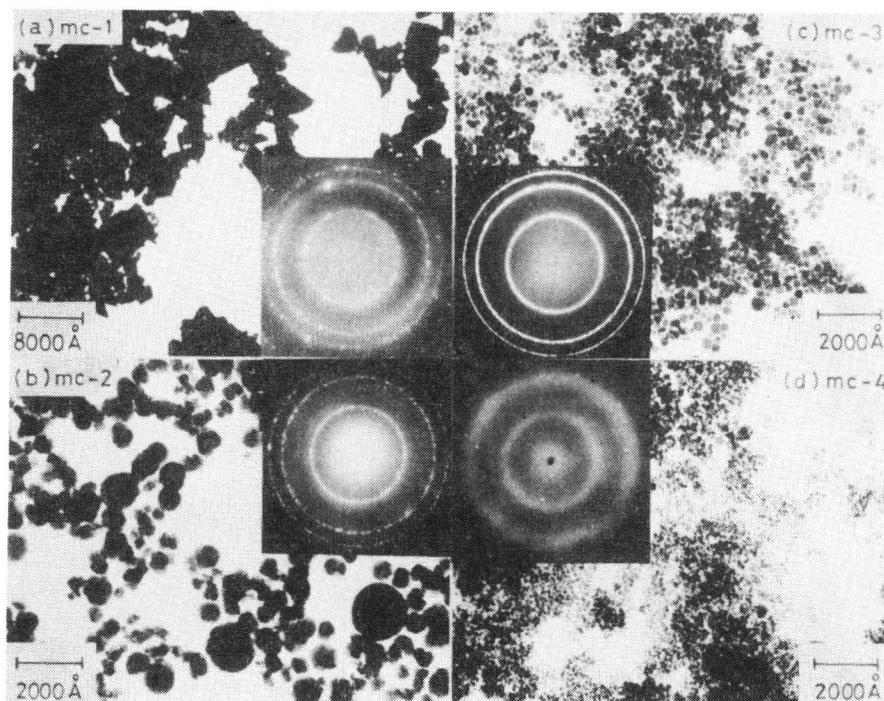


図 7.4 Ge 微粒子の電子顕微鏡写真

3の粒子はきれいな晶癖を示している。サイズの非常に小さいmc-4の粒子は、形が崩れてきている。図7.4の写真から直接平均サイズを求めた結果、mc-1~mc-4に対して、6000, 1200, 180, 80 Åの値を得た。

図7.4の回折像を見るとすぐ気が付くが、mc-1, mc-2, mc-3ではシャープなデバイシェラー環が出ているが、mc-4では非常にブロードなリングになってしまっている。回折像を解析した結果、mc-1~mc-3の粒子はダイヤモンド構造の粒子である事が分かった。mc-2とmc-3の粒子は、Saito¹¹⁵⁾の報告しているダイヤモンド構造のGe微粒子の晶癖と同じような晶癖を示している。この事もmc-2, mc-3の粒子がダイヤモンド構造である一つの証拠となる。ところが平均サイズが80 Åであるmc-4の粒子は、形が崩れリングが非常にブロードになっている。このブロードニングの原因としては2つの事が挙げられる。(i)電子線回折に対する結晶のサイズ効果、(Size broadening)。(ii)結晶構造の乱れ、つまりアモルファス化。(i)のサイズ効果をシェラーの公式¹¹⁶⁾を使って評価した所、mc-4の回折像の広がりには80 Åの粒径の粒子に対して予想される広がりよりも数倍広い事が判明した。従ってmc-4の粒子は、アモルファス構造を取っていると考える方が妥当である。この点に関しては、ラマン散乱の測定結果も

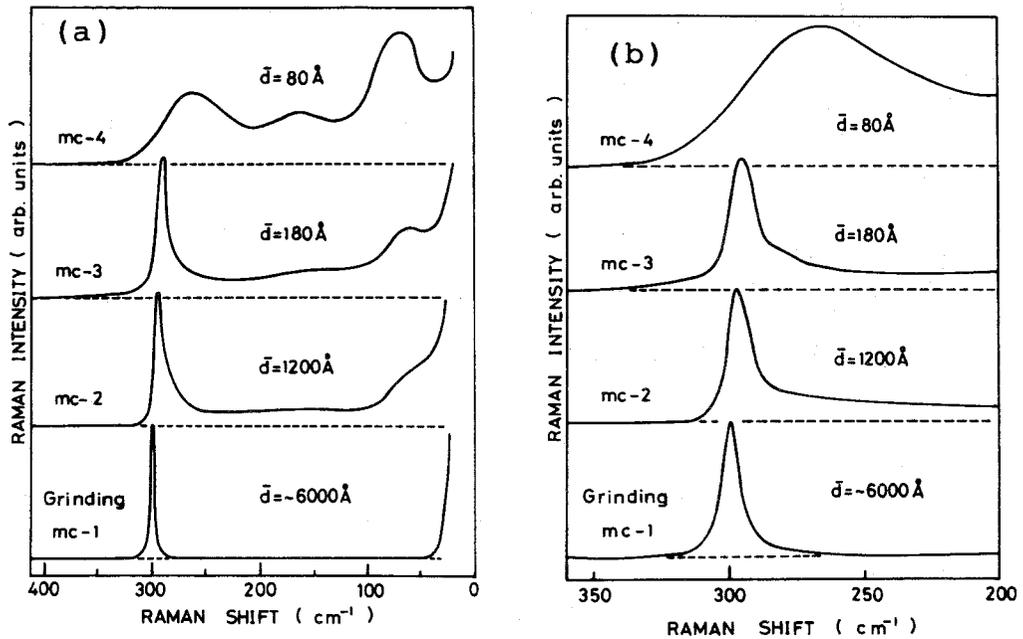


図 7.5 Ge 微粒子のラマンスペクトル (粒子サイズ依存性)
 (a)は $0 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の全体図, (b)は $200 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ の
 拡大図

含めて後に触れる。

図 7.5 に mc-1 ~ mc-4 の試料に対するラマン散乱の測定結果を示す。(a)図は $0 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の全体図で, (b)図は $200 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ の拡大図である。図から分かるように, mc-1 の試料は 300 cm^{-1} にシャープなピークを示している。このピークの半値幅 (Full width at half maxima, FWHM) は 7.8 cm^{-1} であった。このピークの位置はバルク単結晶のピーク位置と同じである。¹¹⁷⁾ 従って 300 cm^{-1} のピークは $k=0$ の Γ'_{25} フォノンに同定できる。ただ半値幅はバルク結晶について報告されている値 5.3 cm^{-1} ¹¹⁷⁾ よりも多少大きい。これは, mc-1 の粒子は単結晶を乳鉢ですりつぶして作成したものであり, すりつぶす過程で粒子表面にできる欠陥等の影響だと思われる。どちらにせよ, 平均サイズが 6000 Å の mc-1 の試料ではサイズ効果は明確には出て来ていない。

ところが平均サイズがもっと小さい試料では, ラマンスペクトルに明確な変化が現われる。実際 mc-2, mc-3 のスペクトルではまだ 300 cm^{-1} 付近にピークが現われているが, ピークは低周波数側にシフトし幅が広がっている。この時の 300 cm^{-1} からのシフト量と半値幅 (FWHM) をまとめたものが表 7.2 である。この表から分かるように, 粒子サイズが小さい程シフト量が大き

表 7.2 300 cm^{-1} 付近のピークのシフト量と半値幅

Sample number	Average size \bar{d} (Å)	Peak shift (cm^{-1})	Linewidth (cm^{-1})
mc-1	6000	0	7.8
mc-2	1200	2.5	8.2
mc-3	180	4.0	10.6
mc-4	80	—	—

大きく、幅も広がる。mc-2, mc-3 のスペクトルでは、上記 300 cm^{-1} ピークのシフトと広がりに加えて、 300 cm^{-1} ピークの低周波数側が大きく変化している。第一に、 300 cm^{-1} ピークの低周波数側が盛り上がり非対称なピークになっている。第二に、 270 cm^{-1} 付近から 50 cm^{-1} 付近まで連続的なバックグラウンドが出て来る。(但し、トリプルモノクロメーターで測定しているのでレーザ光は約 50 cm^{-1} までで減衰してしまい、このバックグラウンドはレーザ光の裾ではない。)第三に、バックグラウンドの上に $70, 170\text{ cm}^{-1}$ にブロードなピークが成長して来る。この $70, 170\text{ cm}^{-1}$ のピークは粒子サイズが小さい程強い。

粒子サイズが最も小さい、mc-4 のスペクトルでは、 300 cm^{-1} 付近のピークは完全に消えてしまっており、 $70, 170, 270\text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなピークだけが現われている。この mc-4 のスペクトルは、アモルファス Ge のスペクトルと酷似している。図 7.6 に Bermejo and Cardona¹¹⁸⁾ が報告している r. f. スパッタリングで作成したアモルファス Ge 薄膜のラマンスペクトルと筆者らの mc-4 のスペクトルを比較した。この図から分かるように、筆者らの微粒子のスペクトルは、三つのピークの相対強度、全体の形共に、アモルファス薄膜のスペクトルと良く一致している。ただ三つのピークの位置は、微粒子の方が約 10 cm^{-1} 低周波数側にずれている。

mc-1 ~ mc-3 に対する電子線回折像はシャープなリングであるのに反して、mc-4 の電子線回折像はハローパターンである事を既に指摘した。この事実と上記のラマン散乱の測定結果は非常に良く対応している。つまりシャープなリングを示すサンプルのラマンスペクトルには 300 cm^{-1} の結晶ピークが現われ、ハローパターンを示すサンプルでは結晶ピークが消えてしまってアモルファス薄膜に酷似したスペクトルが現われている。従って電子線回折の結果とラマン散乱の結果の両方から、mc-1 ~ mc-3 の粒子はダイヤモンド構造の、mc-4 の粒子はアモルファス構造の微粒子であると結論できる。

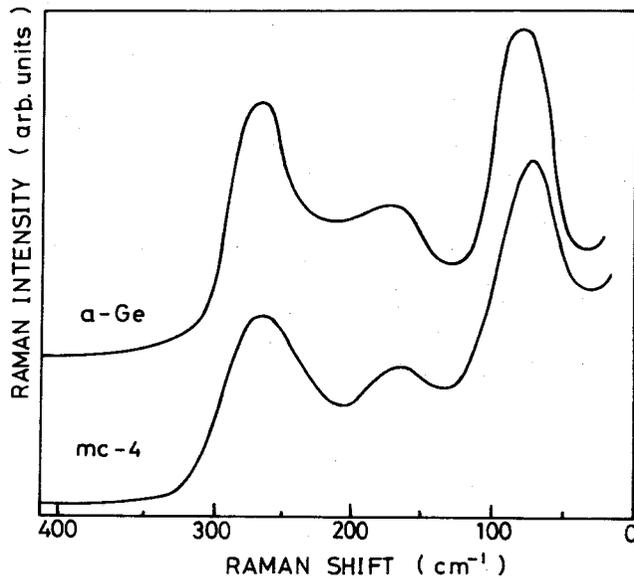


図 7.6 アモルファス Ge 薄膜のラマンスペクトル¹¹⁸⁾と Ge 微粒子 (mc-4) のラマンスペクトルの比較

7.3.2 アモルファス粒子のレーザーアニール

前節に示したラマンスペクトルは、サンプル上でレーザー強度を 10 mW 程度に抑え、またスポットサイズを 100 ~ 200 μm 程度に広げて測定した結果である。ところがレーザー強度を上げ、ビームを絞るとそれまでとは異なるスペクトルが観測された。これはレーザーアニールの作用で試料が変化するためだと考えられた。そこでこのレーザーアニールの効果を系統的に調べるために、先ず図 7.5 の mc-4 と同様のスペクトルを示すアモルファス粒子を出発点として、アニールによるスペクトルの変化を調べた。又走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いてアニールした部分の観察を行った。ここにそれらの結果を示す。

表 7.1 の試料 mc-4 と同様の作成条件でアモルファス微粒子を作成し、スポット径が約 550 μm 強度 250 mW のレーザー光 (5145 \AA) を 30 分間照射した。その後ラマン散乱を測定し SEM 観察を行った。SEM 観察の結果を図 7.7 に示す。この写真の中央付近の楕円形の痕跡が、アニール時のレーザースポットに対応している。写真ではスポットが楕円形に写っているが、これは SEM 観察の際に試料を傾斜させたためであり、実際はアニールの痕跡は円形である。SEM 像ではアニールスポットの外側の縁に白っぽいコントラストが付いているが、これは必ずしもレーザー光のスポットの外縁ではないと思われる。レーザースポット内部の光強度は、中心で最大、外側に行くに従って減少するガウス型の分布をしていると考えられる。SEM 像で白っ

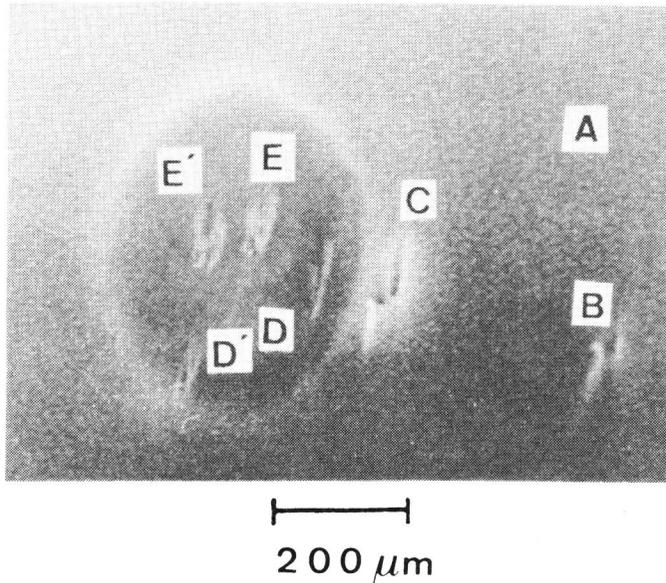


図 7.7 レーザーアニール，ラマン散乱測定後の試料のSEM像

ぼく見える部分の内側は，レーザー光強度があるしきい値より高い部分だと思われる。従って実際には，白っぽい縁の外側でもレーザー光強度は零ではなく，ある範囲内でアニールが起っている可能性がある。このような可能性はあるが，SEM像の白っぽい縁の内部の面積から割り出した，単位面積当りのレーザー強度は約 $100\text{W}/\text{cm}^2$ であった。

図 7.7 で，A の記号を付けた部分は，アニールもラマン測定も行っていない部分，B, C, D, D', E, E' はラマン測定を行った部分である。ラマン散乱の測定時には，アニールスポットの外側と内側を明確に区別するために，入射レーザー光を最大限に絞った。但しこの時にはレーザー強度を 10mW 程度に抑えて測定を行った。A の部分には何ら痕跡が残っていないのに対して，B, C, D, D', E, E' の部分には痕跡が残っているのに気が付く。これは，ラマン散乱の測定時にもアニールが起ったためだと考えられる。これは，測定時にアニールスポットの内側と外側とを区別する必要からレーザー光を絞ったためで，単位面積当りのレーザー強度がアニールのしきい値を多少超えてしまったためだと思われる。従って今回のSEM像に現われる粒子の変化とラマンスペクトルの変化は，測定前のアニールの効果と測定中のアニールの効果が重なって現われたものと考えべきである。但し，以下に述べるようにラマン散乱の測定中のアニールの効果はそれ程大きいものではない。

図 7.8 に A ~ E 各部分の高倍率のSEM像を示した。但し，D', E' の部分は，SEM像に関

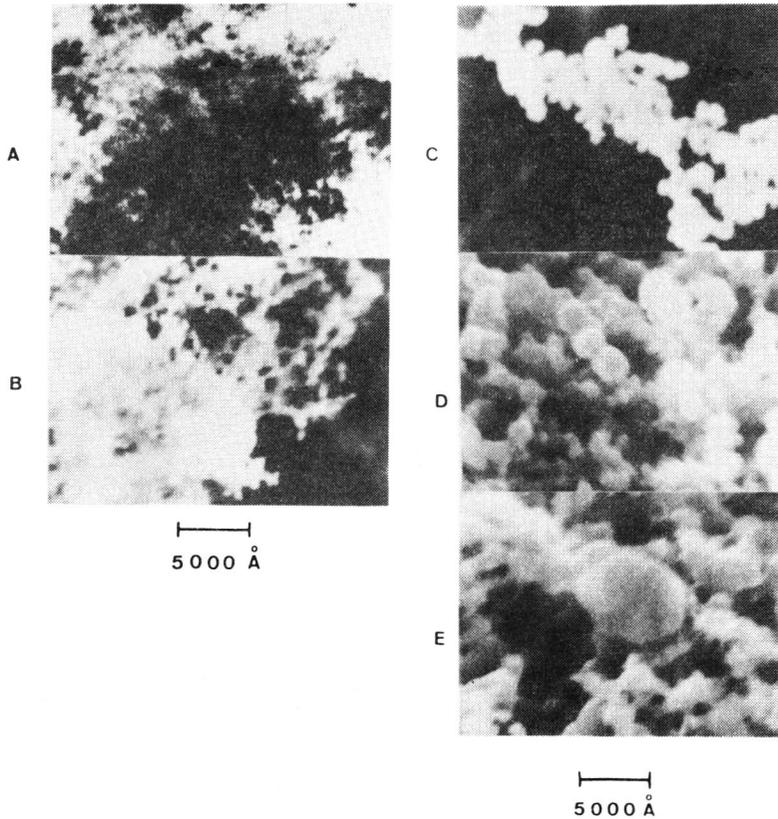


図 7.8 A～E 各部分の高倍率 SEM 像

してもラマンスペクトルに関しても D, E の部分とほとんど同じ結果が得られた。今後はそれらのデータは省略する。先ず A の部分の写真を見ると、微粒子層はふわふわした雲のように写っている。図 7.4 の mc-4 の写真のようにアモルファス微粒子のサイズは 100 \AA 以下であり、SEM の分解能 (最大 60 \AA 程度) では一つ一つの粒子を区別する事は困難であった。しかし B の部分の写真では、まだはっきりとはしないが $100 \sim 500 \text{ \AA}$ 程度の粒子が存在する事を確認できる。この B の部分はレーザーアニールのスポットより離れており (図 7.7 参照)、前述のようにラマン散乱の測定時にアニールされたものと考えられる。従って A の部分と B の部分との違いが測定時のアニールの程度を現わしている。確かに A の部分の写真と B の部分の写真は異なるが、明確に粒子が成長するまでには至っていない。B よりもさらにアニールスポットに近い C の写真でははっきりと球形の粒子が成長しているのが分かる。粒子のサイズは約 1000 \AA 程度である。C の部分は図 7.7 の白っぽいコントラストの外側に位置しているが、B の部分に比べて明らかに粒子が成長しておりラマン散乱測定前のアニールの効果が現われていると考えられる。D

の部分の写真では、さらに成長した $2000 \sim 3000 \text{ \AA}$ 程度の粒子が見られ、アニールスポットの中心に近い方がアニールの効果が強い事が分かる。さらに E の部分の写真では、個々の粒子が合体して細長く繋がりが、約 $2.5 \mu\text{m}$ 程度の長さまで成長した粒子が存在する。

以上の結果をまとめると以下ようになる。

- (i) アニールの効果は、ラマン散乱の測定前のレーザー照射時とラマン散乱の測定中に起こっている。
- (ii) ラマン散乱測定中のアニールはそれほど大きなものではない (A 部と B 部の違い程度)。
- (iii) アニールスポットの中心部に近づく程、大きい球形粒子が成長しており、アニールスポットの中心部では粒子の合体がみられる。

上述の B, C, D, E の部分について得られたラマンスペクトルを図 7.9 に示す。図の左側に、それぞれの測定部分とアニールスポットの位置関係を模式的に示した。まず B の部分のスペクトルを見ると、 270 cm^{-1} のブロードなピークの高周波数側、 291 cm^{-1} にピークが現われている。これら 270 cm^{-1} , 291 cm^{-1} のピークは同程度の強度を示している。ところが、C, D, E の測定点に移るに従って、 270 cm^{-1} のピークは弱くなって行き高周波数側のピークが強くなっている。さらに高周波数側のピークはバルク結晶のピーク周波数 300 cm^{-1} に近づいて行く。E の測定点でのピーク周波数は 297 cm^{-1} である。

以上のラマンスペクトルの変化は、図 7.8 の SEM 観察の結果と対応させると、レーザーアニールで結晶微粒子が成長する事で解釈できる。実際アモルファス微粒子は、図 7.5 の mc-4 のスペクトルを示し、 270 cm^{-1} の高周波数側にはピークを示さない。ところが、図 7.8 B のように $100 \sim 500 \text{ \AA}$ の粒子が成長すると、 291 cm^{-1} に結晶ピークが現われて来る。まだこの段階では結晶粒子の個

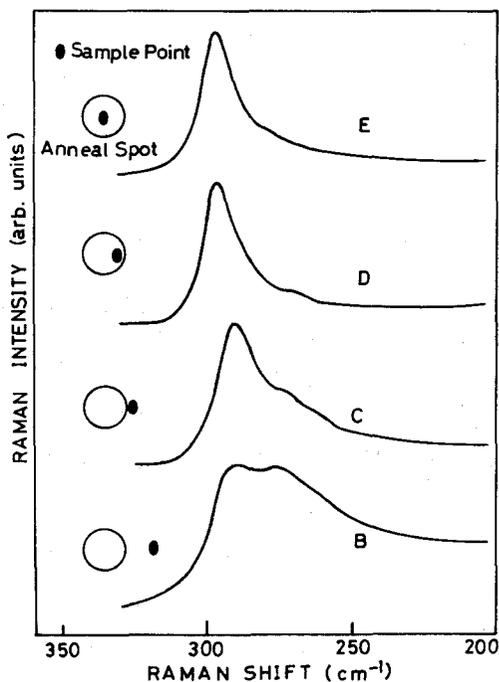


図 7.9 アモルファス微粒子をレーザーアニールした時のラマンスペクトルの変化

数も少なく、まだアモルファス粒子が多く残っている。従って 270 cm^{-1} ピークと 291 cm^{-1} ピークは同程度の強度で現われている。さらにアニールの効果が強くなると、図 7.8 C, D, E のように結晶粒子のサイズが大きくなり、個数も増えてくる。これに対応して、 290 cm^{-1} 付近の結晶ピークは高周波数側にシフトし、強度が増大する。この時アモルファス粒子の個数は減って行くから、 270 cm^{-1} ピークの強度は減少して行く。

上述のラマンスペクトルの変化は、レーザーアニールによる変化であるが、結果的にはほぼ微粒子サイズによる変化だと考えて良い。ただレーザーアニールする出発的はアモルファス微粒子であり、結晶微粒子が成長するけれども、まだアモルファス微粒子も残っている。この点が、図 7.5 に示したサイズ依存性のデータとは異なる。

7.4 検 討

7.4.1 アモルファス-結晶転移

7.3.1 節では種々のサイズの Ge 微粒子の電子顕微鏡写真とラマンスペクトルを示した。これらのデータで非常に特徴的であった事は、平均粒子サイズが 80 \AA のアモルファス微粒子が存在するという事である。ガス中蒸発法で作成した Ge 微粒子の結晶学的な研究は、既に Saito¹¹⁵⁾ が行っている。しかし Saito の報告ではアモルファス微粒子の存在については一言も触れられていない。筆者らは、比較的低いガス圧、低いヒーター温度、低い捕集位置(表 7.1 参照)の時にアモルファス粒子を得た。この事から、Ge 微粒子のガス中蒸発は次のような過程を経ると考えられる。

- (i) ヒーターから蒸発した原子は凝集して核を作る。
- (ii) 気相成長で核が成長し小さな微粒子となる。この段階では粒子内部の結晶構造は乱れておりアモルファス微粒子になっている。
- (iii) アルゴンガスの対流に乗ってアモルファス微粒子同志が衝突を繰り返し、接合成長して大きくなる。この時、あるサイズ以上になるとアモルファス-結晶転移が起こり、以後ダイヤモンド構造の微粒子が成長する。

筆者らがアモルファス粒子を捕える事ができたのは、上記の条件で(ii)の段階の粒子を捕えたからだと考えられる。さらにダイヤモンド構造の粒子は(iii)の成長段階で捕えた粒子だと考えられる。筆者らのデータは、アモルファス-結晶転移が約 100 \AA の粒子サイズで起こる事を示唆している。

Iqbal¹⁰³⁻¹⁰⁶⁾ は、プラズマ輸送法で作成した Si 微結晶膜は、粒子サイズが約 30 \AA 以下でアモルファス、それ以上で結晶になる事を報告している。又 Vepřek¹¹³⁾ は、簡単な熱力学的

な考察から、Si 微粒子のアモルファス→結晶転移は 30 \AA 付近で起きる事を理論的に裏付けている。Iqbal らの Si 微結晶膜のデータと筆者らのデータとを比較すると、筆者らの Ge 微粒子の方がアモルファス→結晶転移のサイズが2倍以上大きい。この食い違いは、Si 微結晶膜中の Si 微粒子に対する表面の境界条件と、筆者らの Ge 微粒子表面の境界条件の違いから生じているものと思われる。微結晶膜中の Si 微粒子は非常に密に詰まっており粒子同志がある程度結合していると思われる。さらに基板にも粒子は強く結合していると思われる。それに反して、筆者らの Ge 微粒子層は、基板にゆるく付着し、粒子同志も軽く接触しているだけであり、指で触れればすぐに基板から離れるようなものである。従って微結晶膜中の Si 微粒子の表面は自由端の条件を満足せず、微粒子同志の相互作用、又微粒子と基板の相互作用がダイヤモンド構造を 30 \AA 程度の小さい微粒子にまで安定化していると考えられる。ところが Ge 微粒子の表面はほぼ自由端の条件を満足すると考えて良く、粒子サイズが大きくなって始めてダイヤモンド構造が安定になると考えられる。このような考えを、定量的に押し進めるためには、今後種々の表面の境界条件を考慮した表面エネルギーの計算が必要になるであろう。

7.4.2 レーザーアニールの機構

アモルファス Si 薄膜のレーザーアニールによる再結晶化については、多くの研究が報告されている。^{102,107,119-122)} CWレーザーアニールの機構は熱溶融後のエピタキシャル結晶成長だとされているが、パルスレーザーアニールの機構は不明な部分が多く熱溶融説、プラズマ溶融説等種々の説がある。¹²²⁾ Tseng ら¹¹⁹⁾ は、電子顕微鏡観察から、アニール時のレーザー強度の増加と併に結晶粒子のサイズが大きくなる事を報告している。又 Akasaka and Nishimura¹²⁰⁾ は、レーザー強度があるしきい値に達するまでは結晶粒子のサイズは変化せず、しきい値以上になると強度の増加と共に粒子サイズが増大する事を報告している。しかし過去に報告されているレーザーアニールの実験では、一般にアニール時のレーザー強度は相当高い事に注意を要する。例えば Akasaka and Nishimura らの実験では、エネルギー密度は $\sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ のオーダーである。

7.3.2 節に述べたアモルファス Ge 微粒子のレーザーアニールの実験でも、アニールスポットの中心部分に近づく程粒子サイズが大きくなっている傾向が見られた。この点では、筆者らの結果は過去の実験結果と定性的に一致している。しかし過去の実験とは、決定的に食い違う点の一つ指摘できる。それは、筆者らのアニール時のレーザー光エネルギー密度が高々 $\sim 10^2 \text{ W/cm}^2$ 程度である事である。この値は、Akasaka and Nishimura らの値よりも4桁も低い。この事は、アモルファス Ge 微粒子に対するレーザーアニールのしきい値が異常に低い事を示している。

筆者らのアニールはCWアニールでもあり、一旦熱熔融が起こっているものと考えられる。しかし、アニールの起きるしきい値が異常に低い事は、アモルファス Ge 微粒子は、アモルファス薄膜や微結晶薄膜とは異なる特異な性質を持っている事を示唆している。先ず第一に考えられる事は、Ge 微粒子の光吸収特性が、アモルファス薄膜や微結晶薄膜に比べて大きく変化しているという事である。残念ながら Ge 微粒子の吸収スペクトルの測定はまだ行われていない。しかし、基板に付着した Ge 微粒子は黒っぽい茶色を呈し、レーザー光の波長付近 (5145 \AA)での光学特性は特異なものである事が予想できる。第二に考えられる事は、結晶成長のメカニズムがアモルファス薄膜、微結晶薄膜とは大きく異なる事である。

Kaito^{97, 123, 124)}は、ガス中蒸発の際に最も重要と思われる接合成長の機構について詳しい研究を行っている。彼らの実験結果は、二つの微粒子が衝突すると非常に低温でも短時間で合体し一つの微粒子になってしまう事を示している。このような合体が生じる最低温度、つまり接合温度は極端に低く、物質によってはバルク結晶の融点の1/7程度である。Kaitoらはこのような現象を微粒子表面が低温で融解する事に結びつけ、表面デバイ温度の実測値をリンデマンの融解公式¹²⁵⁾に代入すれば、接合温度をうまく説明できると報告している。Ge 微粒子の接合温度はまだ実測されていない。しかし種々の物質に対する測定結果からは、約400℃以下であると予想できる。

筆者らの Ge 微粒子が非常に低いレーザー強度でもアニールされ粒子が成長するのは、上述の微粒子特有の接合成長が起こっているからだと思われる。つまり、微粒子表面が自由端の条件を満足するような試料では、低いレーザー強度でも微粒子表面は融解するのに十分な温度に達する。従って接合成長が起こり粒子の合体が進み大きな粒子に成長して行く。但し、アモルファス微粒子が大きくなって行く間に、あるサイズになるとアモルファス結晶転移を起こし、以後結晶微粒子が成長して行くと考えられる。このような微粒子特有のアニールの機構に対して、アモルファス薄膜又は微結晶薄膜の場合には基板との相互作用、粒子間の相互作用が強く、結晶粒子が成長するためには薄膜のレーザー照射部分全体が融解する必要がある。従って高いレーザー強度でないとアニールされないのであろう。Ge 微粒子のアニールの機構をさらに解明するためには、光吸収特性の測定またはアニール中の温度の測定が必要である。

7.4.3 サイズ効果の機構

7.3.1節に示した実験結果は、Ge 微粒子のラマンスペクトルは結晶のサイズに依存して変化する事を明確に示している。粒子サイズが 100 \AA 以下になると、ラマンスペクトルは質的な変化を見せた。これは、アモルファス結晶転移に対応しており、7.4.1節で検討を加えた。ここ

では、 100 \AA 以上の比較的大きい結晶微粒子のラマンスペクトルのサイズ依存性について考察する。

結晶サイズが小さくなるに伴って次のようなスペクトルの変化が見られた。

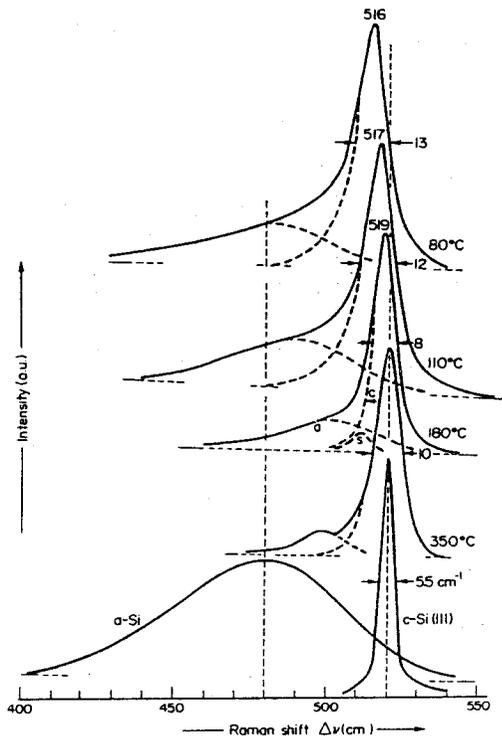
- (i) 300 cm^{-1} 付近の結晶ピークは低周波数側にシフトし幅が広がった。
- (ii) 結晶ピークの低周波数側に連続的なバックグラウンドが現われ、約 $70, 170, 270\text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが成長して来た。

この(ii)の $70, 170, 270\text{ cm}^{-1}$ のブロードなピークの出現は、試料中にアモルファス粒子が含まれている事に帰着させられるかもしれない。しかしこの可能性は薄い。なぜなら、電子顕微鏡写真(図7.4, mc-2, mc-3参照)に現われている粒子はどの粒子も晶癖を示している。もしアモルファス粒子が含まれていれば粒子の外形は乱れている筈である。さらに、ラマンスペクトルに十分な強度を与えるぐらいの量のアモルファス粒子が存在していれば、電子線回折像にも結晶のリングに重なって、ブロードなリングが現われる筈である。しかし回折像にはブロードなリングは現われていない。以上の事から、上記(i)(ii)のスペクトルの変化には、アモルファス微粒子の存在は関与せず、純粋に結晶サイズの効果が現われていると考えるのが妥当である。

7.3.2節に示したレーザーアニールの実験でも 300 cm^{-1} 付近の結晶ピークについては、上記(i)と同様のサイズ効果が見られた。また図7.9のラマンスペクトルと図7.5のラマンスペクトルを比較すると結晶ピークの低周波数側の変化が類似している事に気が付く。しかし、図7.9のスペクトルの変化は、純粋に結晶サイズの変化だけを現わしているとは考えにくい。なぜなら、レーザーアニールの出発点として用いた粒子はアモルファス粒子であり、アニール後もアモルファス粒子が残っている可能性があるからである。実際に図7.8のBの写真から分かるように、Bの測定点ではアモルファス粒子が多く残っている。測定点がC, D, Eと移って行くと、球形微粒子が明確にSEM像に現われて来てはいる。しかしSEM像のピントは、微粒子層の表面に合っているだけで、さらに深い所でアモルファス微粒子が残っている可能性を否定する事はできない。従って図7.9のC~Eのラマンスペクトルで、結晶ピークの低周波数側の変化は、純粋に結晶サイズの変化に対応するのか、アモルファス微粒子の個数が減少する事に対応するのか明確な区別はできない。レーザーアニールの実験結果は、 300 cm^{-1} 付近の結晶ピークの振舞に限れば、ラマンスペクトルのサイズ効果のメカニズムを考える上で補足的な情報を提供してくれる。しかし上述の理由から、スペクトル全体は純粋なサイズ効果を現わしていないと考えるべきである。

さて、話を純粋なサイズ効果に限ると、上記(i)(ii)のスペクトルの変化がどのようなメカニズムで起こるかという事が問題になる。この問題に対するヒントを得るために、筆者らのデータとIqbalらの微結晶Si膜のデータ¹⁰³⁾とを比較してみる。Iqbalらは、低圧力のプラズマ中の

化学輸送法で種々の Si 微結晶膜を作成して、図 7.10 のようなラマンスペクトルを得た。彼らの微結晶膜中には、 $47 \sim 150 \text{ \AA}$ のサイズの粒子が含まれている。図 7.10 のスペクトルと筆者らの得た図 7.5 のスペクトルとを比較すると両者は定性的には良く一致している事が分かる。しかし彼らのデータでは、粒子サイズが 150 \AA 以下の時にサイズ効果が現われている。これに反し筆者らのデータでは、既に 1200 \AA の粒子サイズでサイズ効果が現われている。又 Iqbal らは、結晶ピークの低周波数側、 301 cm^{-1} にバルク結晶の 2TA に相当するピークが現われたと報告している。¹⁰⁶⁾



しかし筆者らが観測した $70, 170, 270 \text{ cm}^{-1}$ の三本のブロードなピークは、むしろアモルファスの Ge に現われるピークにより近い。既に 7.4.1 節で触れたように、Iqbal らの試料では、約 30 \AA でアモルファス-結晶転移が起きているのに対して、筆者らの試料では、約 100 \AA でアモルファス-結晶転移が起きている。

図 7.10 微結晶 Si 薄膜のラマンスペクトル¹⁰³⁾

以上のような Iqbal らのデータと筆者らのデータの食い違いは、微粒子の作成法の違いから生じた微粒子表面の境界条件の違いが原因だと考えられる。つまり Iqbal らの試料中には、微粒子が密に詰まっており、粒子同志の相互作用及び基板との相互作用が無視できない。それに反して筆者らの試料では、微粒子の表面は自由端の条件を満足している。この点に関しては何度も触れて来た。

過去の報告では、ラマンスペクトルのサイズ効果のメカニズムとして (i) k -選択則の破れ、^{55, 111)} (ii) 結晶格子の膨張¹⁰⁴⁾ 等が提案されている。さらに Nakashima ら¹⁰⁷⁾ は粒子サイズの効果よりもむしろ応力の効果が重要だとしている。しかし、どのメカニズムが支配的なのかはまだ明確な結論は出していない。筆者らのデータは、 k -選択則の破れでは説明できない事を注意しておく。1.5.3 節で述べたように、粒子サイズが L の時、Brillouin Zone の中心から $\pm 2\pi/L$ の領域のフォノンがラマン活性となる。しかし $L = 1200 \text{ \AA}$ 程度では、この領域はまだまだ Brillouin

Zoneの中心の極く近傍に限られてしまう。従って、たとえ $\pm 2\pi/L$ の領域がラマン活性になったとしても、結晶ピークが測定にかかる程シフトしたり広がったりするとは考えられない。又k-選択則の破れを考える時には、微粒子でもフォノンの分散関係はバルク結晶のものと同じであるという大きな仮定が入っている。しかしサイズの小さい微粒子ではこのような仮定がほんとうに成り立つのかどうかは非常に疑わしい。従って過去に、k-選択則の破れで説明できるとされた種々のデータ^{55, 101-106)}についてもこの点を再検討する必要がある。結晶格子の膨張、又応力の効果等の考え方を否定する事はできないが、筆者らのデータの範囲内ではこれらのメカニズムを詳細に検討する事は不可能である。

筆者らの用いた試料は、表面が自由端の条件を満たすGe微粒子であるところから、次のようなサイズ効果のメカニズムを提案したい。表面が自由端の微粒子では、たとえ電子線回折で結晶のリングが観測されたとしても、粒子表面での原子配列はボンドが切れておりバルク結晶の原子配列とは異なるであろう(Surface Relaxation)。その結果、おそらく粒子表面付近での原子結合力は弱くなり、フォノンのソフト化が起っていると考えられる。このようなフォノンのソフト化については、金属微粒子の場合に超電導転移温度の上昇、又融点降下¹²⁶⁾の面から研究されている。フォノンのソフト化の影響は、粒子サイズが小さくなると共に強く現われて来る。なぜなら、粒子の全体積に対する表面積の割合が大きくなって行くからである。従って微粒子表面のソフト化が、ラマン散乱にサイズ効果として現われて来る可能性がある。又表面層での原子配列は必ずしも規則正しいものではないであろうから、表面層のラマン散乱については選択則が破れて来るであろう。

このようなメカニズムで問題になるのは、表面層のラマン散乱が十分な強度を持ち得るかという事である。Hass and Rosenstock¹²⁷⁾は有限長のlinear chainについて計算を行い、ラマン散乱強度は両端の原子(又は表面原子)の振幅に比例する事を示した。この結果を三次元の有限結晶に拡張して考えると、ラマン散乱強度は表面積に比例するという結論になる。Hass and Rosenstock¹²⁷⁾の計算は非常に簡単なモデルに対するものであるが、微粒子のラマン散乱には表面付近の格子振動が大きく寄与する事を示唆している。

以上の考察に基づき、筆者らの観測したラマンスペクトルのサイズ依存性を説明すると次のようになる。先ず結晶ピークが低周波数側にシフトし広がるのは、微粒子表面層がソフト化しているからであろう。但し、表面層といってもある程度の厚みを持っており、ソフト化の度合は表面が最大で内部に入るに従って小さくなるようなものであろう。従って結晶ピークの周波数は、微粒子表面から内部に渡ってソフト化したフォノンの周波数を平均したような周波数に対応すると考えられる。又ソフト化したフォノンの周波数はある分布を持っているであろうから、それに対

応してピークの幅が広がると考えられる。粒子サイズが小さい程ソフト化の度合が大きく、粒子の内部にまで及ぶであろうから、結晶ピークはより低周波数側に位置し幅も広がると考えられる。さらに、バックグラウンド、 $70, 170, 270 \text{ cm}^{-1}$ のピークが成長するのは、表面層でソフト化が起こると共に原子配列が乱れラマン散乱の選択則が破れて来るからであろう。但し、原子配列の乱れは、粒子表面で最も大きく粒子内部に入るに従って小さくなるようなものであろう。この事は別の言い方をすれば、微粒子の表面層はアモルファス化していると言う事になるであろう。粒子サイズが小さくなるに従って、表面層のアモルファス化が進み、バックグラウンド、 $70, 170, 270 \text{ cm}^{-1}$ のピークの成長が進む事になる。

以上のように、筆者らの観測したラマンスペクトルのサイズ依存性は、Ge 微粒子の表面層がソフト化及びアモルファス化していると考えれば説明できる。ただ現在までに微粒子の表面層を直接観察するような試みはなされていない。しかし、微粒子の接合温度が非常に低いという事実、金属微粒子で比熱異常、融点降下、超電導転移温度の上昇¹²⁶⁾が実際に観測されている点等考えに入れると、微粒子の表面層がソフト化、アモルファス化している可能性は十分にある。もし筆者らのメカニズムが正しいと仮定すれば、ラマン分光法は表面層の研究に非常に有効であると言える。今後筆者らのメカニズムを検証するためには、例えば表面層と微粒子内部が別の物質から成るCore-shellタイプの微粒子についてラマン散乱を測定する必要がある。又 Hass and Rosenstock¹²⁷⁾の理論を三次元の有限結晶に拡張し、より現実的に微粒子のラマン強度を計算する必要がある。

7.5 結 言

無極性のフォノンに対する結晶サイズの効果を調べる目的で、ガス中蒸発法でGe 微粒子を作成しラマン散乱を測定した。サイズ依存性の測定結果では、粒子サイズが小さくなるに従って 300 cm^{-1} 付近の結晶ピークが低周波数側にシフトし幅が広がる傾向が見られた。さらに低周波数領域にバックグラウンドが出現し、 $70, 170, 270 \text{ cm}^{-1}$ にブロードなピークが成長する傾向が見られた。また粒子サイズが 100 \AA 以下の非常に小さい微粒子ではアモルファスGeのスペクトルと酷似したスペクトルが観測された。電子線回折の結果とラマン散乱の結果を総合するとGe 微粒子は約 100 \AA のサイズでアモルファス-結晶転移を起こす事が判明した。

筆者らはアモルファス微粒子をレーザーアニールし、その時の粒径の変化を走査型電子顕微鏡で観察すると共にラマンスペクトルの変化も測定した。SEM観察の結果アニールが進むにつれ粒子が成長して大きくなって行く傾向が見られた。それに対応して、結晶のラマンピークが強度を増し高周波数側にシフトし、アモルファスに対応するピークが強度を失っていく傾向が見られ

た。過去に行われたアモルファスSi薄膜、微結晶Si薄膜のレーザーアニールの実験と比較すると、筆者らのGe微粒子は約4桁低いレーザー光強度で粒子の成長が起こっている。これは筆者らの微粒子の表面が自由端の条件を満足しており、微粒子表面が非常に低温で融解し接合成長で粒子が成長するからだと考えられる。

レーザーアニール時に見られたラマンスペクトルの変化は、ほぼ粒子サイズの変化に対応すると考えて良いが、アモルファス粒子が残っている事から純粋にサイズ効果だけを現わしているとは考えられない。レーザーアニールの結果を補足的なものと考え、サイズ依存性の測定結果を種々検討した。従来から提案されていたk-選択則の破れでは今回のスペクトルの変化は説明できない。むしろ、筆者らの微粒子の表面が自由端であるところから、微粒子表面層がソフト化及びアモルファス化していると考えの方が妥当である。このような表面層のソフト化及びアモルファス化の度合は、粒子サイズが小さくなると共に大きくなる。従って粒子サイズが小さい程、ラマンスペクトルはバルク結晶のスペクトルとは異なったものになって行く。微粒子表面層のソフト化アモルファス化については金属微粒子について既に指摘されており、筆者らの解釈とは矛盾しない。

もし筆者らのサイズ効果に対する解釈が正しいとすれば、ラマン散乱は表面研究に対する有効な手段になり得ると言える。第6章に述べたGaP微粒子の測定結果もこの事を物語っている。少なくとも、ラマン散乱が微粒子のフォノンの研究に有効である事は明らかになったと言えよう。今後さらに研究を進展させ、ラマンスペクトルと表面状態との関連性、又結晶成長の過程（特にアモルファス-結晶転移）との関連性等を深く追求する必要がある。

第 8 章 結 論

本論文では、微粒子の格子振動がバルク結晶の格子振動とはどのように異なり、どのような赤外吸収スペクトル及びラマンスペクトルを示すかを理論、実験の両面から研究した成果を述べた。各章で得られた成果を要約すると以下ようになる。

第 1 章では、微粒子に関する研究が非常に重要である事を述べてから次のような事柄を確認した。

- (1) 微粒子の格子振動を格子力学を用いて解析するには限界がある。
- (2) 有極性のフォノンモードに関しては、微粒子では表面フォノンポラリトンモードの概念が重要である。
- (3) 粒子サイズが十分小さければ、主に Fröhlich モードが光学的な観測にかかる。
- (4) Mie 散乱の理論は、本質的に球形微粒子の表面ポラリトンモードによる光の散乱及び吸収を取り扱ったものである。
- (5) 有効媒質の理論は Fröhlich モードの光学的性質を記述した理論である。
- (6) 微粒子のラマン散乱では、波数ベクトルの選択則が破れる可能性があるが、非常に小さい微粒子ではこのような概念そのものが疑わしくなる。
- (7) ラマン散乱で表面フォノンポラリトンモードが観測される可能性がある。

第 2 章では、従来の有効媒質理論を拡張し、一般化平均誘電関数を導いた。この一般化平均誘電関数を導いた事で、

- (i) 微粒子の光学異方性の効果、
- (ii) 微粒子の形状の効果、
- (iii) 微粒子の形状分布の効果、

を光吸収スペクトルの計算に容易に取り込めるようになった。一般化平均誘電関数を用いて ZnO 微粒子の赤外吸収スペクトルを計算した所次の事が明らかになった。

- (1) ZnO 微粒子の光学異方性の度合は小さいけれども無視する事はできない。
- (2) 吸収ピークの位置及び相対強度は粒子の形状に強く依存する。
- (3) Yamamoto らの測定した ZnO 煙粒子の赤外吸収スペクトルは、粒子の形状をある程度精密に取り入れると一般化平均誘電関数を用いた計算でうまく再現できる。

第 3 章では、有効媒質理論で用いられている近似がどの程度正しいのかを理論的に検討した。その方法と結果は以下のようなものである。

- (1) 粒子間の双極子相互作用を厳密に取り入れたクラスター理論を微粒子が層状に配列したスラブについて定式化した。
- (2) 双極子相互作用マトリックスの固有値問題を解き、ノーマルモードの周波数分布を求めた。
- (3) 赤外活性なノーマルモードの周波数が充てん率によってどのように変化するかを調べ、有効媒質理論から出て来る吸収ピーク周波数の充てん率依存性と比較した。
- (4) 比較の結果、クラスター理論と有効媒質の理論は同じ赤外吸収ピーク周波数を与える事が判明した。
- (5) 有効媒質理論は、双極子相互作用を近似的にしか取り入れていないにもかかわらず、充てん率が0.4以下では十分に正しい事を結論した。

第4章では、MgO微粒子の赤外吸収スペクトルの測定結果を示し、理論的解析の結果を述べた。測定結果は次のように要約できる。

- (1) Mgリボンを空中で燃焼させて作成したMgO微粒子は、バルク結晶の ω_T と ω_L の間にブロードな吸収ピークを示す。
- (2) 媒質の誘電率 ϵ_m を増加させると吸収ピークは低周波数側にシフトする。
- (3) 基板上に捕集した試料では、 ω_T に吸収ピークが見られるが、錠剤に成型した試料は ω_T にピークを示さない。

上記(1)(2)の特徴は、微粒子の表面フォノンポラリトンモードの特徴に一致しており、観測したピークを表面フォノンポラリトンモードに同定した。又、 ω_T に現われるピークは粒子が鎖状に連なった時に生じるシリンダーモードに同定した。従来MgO微粒子のスペクトルは球形粒子に対する平均誘電関数で解析されていたが、現実の微粒子は立方体である。筆者らはFuchsの立方体に対する平均誘電関数を用いてスペクトルを解析した所次のような結果を得た。

- (1) 吸収ピーク周波数の ϵ_m 依存性は、球形の理論では全く説明できず立方体の理論で始めてうまく説明できる。
- (2) 吸収スペクトルの形状は、計算結果と良く一致し、スペクトルには立方体の六つのノーマルモードが重なって現われたと解釈できる。
- (3) フォノンのダンピング定数をバルク結晶の値の数倍にした時、実験と計算の良い一致が見られる事から、微粒子ではフォノンの非調和性が大きくなっていると考えられる。

以上のような結果から、MgO微粒子では粒子の形が立方体である事が本質的な役割を果す事が明らかになった。

第5章では、 α -Fe₂O₃微粒子の赤外吸収スペクトルの測定結果と、第2章で導出した一般化平均誘電関数を用いた解析の結果を述べた。測定結果を要約すると次のようになる。

(1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子は、三本の吸収ピークを示し、どのピークもバルク結晶の ω_T と ω_L の間に存在している。

(2) 媒質の誘電率 ϵ_m を増加させると、どのピークも低周波数側にシフトする。

これらの特徴から、三本のピークを表面フォノンポラリトンモードのピークに同定した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶は光学的異方性が強く従来の平均誘電関数では解析が不可能である。そこで一般化平均誘電関数を使い、光学異方性の効果、形状の効果、形状分布の効果を考慮してスペクトルの解析を行った。解析の結果を要約すると次のようになる。

(1) 粒子の形状を平たい回転楕円体 (flat oblate) で近似すると、観測された三本の吸収ピークの周波数は計算と良く一致する。

(2) 吸収ピークの幅が広がる原因として、ダンピング定数が大きい事、形状に分布がある事が考えられる。

(3) ブロードニングの効果を考慮して計算したスペクトルは実験スペクトルと良く一致する。

以上の解析結果から、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の赤外吸収では光学的異方性が本質的な役割を果す事、又、形状の効果、ブロードニングの効果が重要である事が明らかになった。

第6章では、ガス中蒸発法による GaP 微粒子の作成方法について述べた後、ラマン散乱の測定結果を述べた。測定結果を要約すると次のようになる。

(1) 1000 \AA 以下の GaP 微粒子では、TO、LO フォノンの間に新しいピークが観測される。

(2) この新しいピークは粒子サイズが小さくなると共に強度を増す。

(3) 媒質の誘電率が増加すると新しいピークは低周波数側にシフトする。

この新しいピークの振舞は、表面フォノンポラリトンモードの特徴に一致し、新しいピークを表面フォノンモードのピークに明確に同定する事ができた。過去の実験で表面フォノンポラリトンモードによるラマンピークの検出に成功した例はなかった。筆者らのデータは、表面フォノンポラリトンモードが明確に観測できるのは、粒子サイズが入射レーザー光の波長に比べて十分小さい時であることを示している。過去の実験が成功しなかったのは、粒子サイズが大き過ぎたためだと考えられる。表面フォノンポラリトンモードの一般論でラマンピークの周波数を解析した所次の事が判明した。

(1) ピーク周波数の ϵ_m 依存性は、おおまかにみれば一般論で説明できる。

(2) ピーク周波数の詳しい解析には、粒子の形状の効果、粒子の凝集の効果を取り入れる必要がある。

しかし微粒子のラマン散乱に対する一般的な理論が無い現状では、さらに詳しい解析は困難である。Ruppin の球形 GaP 微粒子によるラマン散乱の計算結果と筆者らの測定結果はいくつかの

点で一致していない。その原因として、計算では考慮されていない、形状の効果、非調和性の効果、粒子の配向の効果が実験スペクトルに現われている事が考えられる。

第7章では、ガス中蒸発法で作成した Ge 微粒子のラマン散乱について述べた。サイズ効果の測定結果、レーザーアニールの実験結果を示した後、ラマンスペクトルの変化の原因について考察した。サイズ効果の測定結果は次のように要約できる。

- (1) Ge 微粒子の結晶ピークは粒子サイズが小さくなると共に低周波数側にシフトし幅が広がる。
- (2) 粒子サイズが小さくなると共にバックグラウンドが強くなり、三本のブロードなピークが成長する。
- (3) 約 100 \AA 以下の微粒子はアモルファスと酷似したスペクトルを示す。

このような結果で最も特徴的であったのは、サイズに依存したアモルファス-結晶転移が起こる事である。筆者らのデータは、粒子サイズが約 100 \AA でアモルファス-結晶転移が起る事を示している。アモルファス微粒子をレーザーアニールすると次のような現象が見られた。

- (1) 約 100 W/cm^2 の非常に低パワーでアニールの効果が現われる。
- (2) アニールの度合が進むにつれ、球形の微粒子が成長し大きくなる。
- (3) アニールの度合が進むにつれ、ラマンスペクトルに変化が現われ、結晶ピークが成長しアモルファスピークの減衰が見られる。

(3)のようなラマンスペクトルの変化のデータは、サイズ効果の補足的なデータとなっている。非常に低パワーのレーザー光で Ge 微粒子が成長するのは、従来のレーザーアニールの機構とは異なる微粒子特有の機構が存在するからだと考えられる。表面が自由端の微粒子では、非常に低温で表面の融解が起こり、接合成長で粒子が成長すると考えられる。

ラマン散乱に対するサイズ効果の機構について種々考察した結果、次のような理由でラマンスペクトルが変化すると考えられる。

- (1) 微粒子の表面では原子結合が切れており、表面付近の原子配列がバルク結晶とは異なる。
- (2) おそらく微粒子の表面層はソフト化及びアモルファス化している。
- (3) このようなソフト化及びアモルファス化の度合は粒子サイズが小さくなる程大きい。

このような機構を考えれば粒子サイズが小さくなる程、ラマン散乱には表面層の影響が強く現われるので、筆者らの観測結果をうまく説明する事ができる。ただこのような機構が本当に正しいか否かについては、今後の検証に待たねばならない。

以上の様な成果を総括すると、微粒子の格子振動の研究には赤外吸収及びラマン散乱の測定が非常に有効であると言える。赤外吸収については、ある程度理論的な背景が確立し、実験スペクトルを決定する種々の因子を区別できるようになった。一般に微粒子の赤外吸収スペクトルは次

のような因子に依存すると言える。

- (i) 粒子のサイズ,
- (ii) 粒子の形状及び形状分布,
- (iii) 光学異方性,
- (iv) フォノンの非調和性,
- (v) 粒子の凝集状態,
- (vi) 媒質の誘電率。

これらの因子の内(v)(vi)は粒子自身の intrinsicなものではなく吸収測定を試料作成法に依存する extrinsicなものである。現実の実験スペクトルにはこれらの因子すべてが同時に現われる訳ではないが、必ずいくつかの因子が組み合わさって現われる。単純な球形微粒子の表面フォノンポラリトンモードの理論から発展して、これらの因子を含めて現実のスペクトルを比較的簡単に解析できるようになった事の意義は大きいと言えよう。

微粒子の赤外吸収の研究に比較すれば、ラマン散乱の研究はまだ遅れている。ラマン散乱では有極性フォノンの表面フォノンポラリトンを観測できるのに加えて無極性フォノンのサイズ効果を調べられるという利点がある。ところが理論的、実験的研究がほとんど進んでいない。しかし本研究で明らかにしたように、粒子が十分小さければ(約 1000 \AA 以下)有極性フォノンにしる無極性フォノンにしる微粒子特有のラマンスペクトルを観測する事が可能である。今後実験データを蓄積し理論的解析を進める事が必要となる。

ここで、まだ未解決の問題を列挙し、今後の課題について私見を述べたい。未解決の問題点を列挙すると以下ようになる。

- (1) 微粒子ではフォノンの非調和性が大きいと考えられるが、定量的には何も分かっていない。
- (2) 微粒子の表面層では原子配列がバルク結晶とは異なり、フォノンのスペクトルも異なると考えられるが、詳しい研究は無い。
- (3) 微粒子のラマン散乱強度を一般的に与えるような理論は無い。
- (4) 表面フォノンポラリトンモードの理論は連続体近似を用いているが、粒子のサイズが非常に小さいとこのような理論は使えなくなると予想できる。どのぐらい小さい微粒子にまで連続体近似が使えるかは分かっていない。
- (5) 微粒子の物性はアモルファスの物性と関連性が深いと思われるが、どの点と同じでどの点が異なるかは明確にされていない。

以上のような問題点を解決するためには、実験的には従来の微粒子作成法の改良を重ね、サイズ形状共に良く揃った微粒子を作成し、できれば粒子の配向も揃えて、種々の因子を区別できるよ

うなスペクトルの測定が必要であろう。また理論的には、格子力学の限界を乗り越えて、微粒子の格子振動を微視的に取り扱える理論を発展させる必要がある。

本論文の主題とは少し離れるが、微粒子の光物性一般に目を向けると、表面プラズモンポラリトン、表面フォノンポラリトンは過去の実験で観測されているにもかかわらず、表面エキシトンポラリトンは現在までにまだ観測されていない事を指摘できる。二次元平面上での表面エキシトンポラリトンがATR法で既に観測されているところから、²⁵⁾ 微粒子でも観測できる可能性が十分に在ると言える。低温での光吸収の測定を含む、精力的な実験が望まれる。

最後に本研究で得た成果の応用の可能性に触れておきたい。微粒子の特異な赤外吸収の直接的な応用としては、先ず赤外分光素子、特にフィルターへの応用が考えられる。イオン結晶粉末をポリエチレンにねり込んだシートは、従来から遠赤外用のフィルターとして用いられて来た。¹²⁸⁾ しかし、どのようなイオン性結晶を混合し、どの程度の密度でねり込むかは、かなり経験的なものであったと思われる。本論文に示したような実験データや計算式を利用すれば、使用するイオン性結晶の誘電関数が分かれば、フィルターの特性を計算する事が可能となる。従ってフィルターの設計が大変容易になる。さらに従来、長波長光が透過、短波長光が吸収されるような粉末フィルターが一般的であったが、混合する粉末の種類をうまく選択すれば、バンドパスフィルターや長波長光が吸収され短波長光が透過するようなフィルターも作成可能だと思われる。

次に微粒子の表面フォノンポラリトンの共鳴吸収を使えば、微粒子に吸着した極く微量の分子でも十分に赤外吸収の測定が可能となる事を指摘しておく。最近、金属微粒子、特に銀微粒子に吸着した分子のラマン散乱は、 $10^4 \sim 10^6$ 程度増強される事が報告されている。¹²⁹⁾ いわゆる Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) の現象である。ラマン散乱以外にも蛍光、第二次高調波の発生等が増強される事も報告されている。このような増強は、銀微粒子の表面プラズモンポラリトンが励起され、微粒子の周囲の電場が異常に強くなる事に起因している。このような電場の増強は、金属微粒子の表面プラズモンだけに限った事ではなく、微粒子の表面ポラリトンモード一般について生じる。従って、イオン性結晶微粒子の表面フォノンポラリトンが励起されていると、その周囲の電場は強くなっている。この電場を利用すれば、イオン性結晶微粒子に吸着した非常に微量の分子の赤外吸収が増強され、十分に観測にかかると思える。現在の所、このような実験はまだ行われていないがもし成功すれば、微量なガスの検出、微粒子表面上での化学反応の検出等に応用の道が開けるのではないかとと思われる。

星間塵 (Interstellar grains) と呼ばれる微粒子が星と星との間に存在する。この星間塵の性質を調べ、どのような物質から成り立っているかを明らかにする事は、星の誕生や進化のメカニズムを知る上で非常に重要である。宇宙科学の分野では、このような星間塵の非常に広範囲に渡

る（遠赤外からX線まで）光学スペクトルが問題にされている。^{130, 131)} 宇宙科学の分野では、宇宙が一つの実験室になるが、固体物理の分野では地球に固定された実験室で実験をする。宇宙では、人工的に試料を作成する事は不可能に近いが、実験室ではそれが可能になる。現在の所、宇宙に存在する微粒子がどのような物質でできているのかは良く分かっていないようである。本論文で扱った微粒子が宇宙に多数存在するか否かは不明であるが、星間塵の光学スペクトルと本論文で論じたような地球上で作成した微粒子の光学スペクトルを綿密に比較する事が星間塵の同定を可能にする唯一の方法だと考えられる。そのためには、ありとあらゆる微粒子の光学スペクトルの測定が必要である。このような宇宙科学への応用も含めて、微粒子の光学的性質の研究を今以上に発展させる事が望まれる。

参 考 文 献

- 1) 三輪茂雄, “粉と粒の不思議”(ダイヤモンド社, 1981).
- 2) 長谷川博一, 科学 53 (1983) 4.
- 3) 寺田寅彦, 科学 3 (1933) 77.
- 4) 八谷繁樹, 上田良二, 応用物理 42 (1973) 1067.
- 5) 上田良二, 応用物理 50 (1981) 174.
- 6) 上田良二, 固体物理, 超微粒子特集号(1975) 1.
- 7) R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 17 (1962) 975.
- 8) A. Kawabata and R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 21 (1966) 1765.
- 9) 益田義賀, 小林俊一, 固体物理, 超微粒子特集号(1975) 13.
- 10) 小林俊一, 固体物理 7 (1972) 314.
- 11) C. Taupin, J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 41.
- 12) T. Fujita, K. Ohshima, N. Wada and T. Sakakibara, J. Phys. Soc. Jpn. 29 (1970) 797.
- 13) S. Kobayashi, T. Takahashi and W. Sasaki, J. Phys. Soc. Jpn. 31 (1971) 1442.
- 14) D. B. Tanner, A. J. Sievers and R. A. Buhrman, Phys. Rev. B 11 (1975) 1330.
- 15) C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, J. Wynn and A. J. Sievers, Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 625.
- 16) 固体物理, 超微粒子特集号(1975) p84の文献リスト参照。
- 17) J. C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. R. Soc. (London) A203 (1904) 385; A205 (1906) 237.
- 18) G. Mie, Annal. Phys. 25 (1908) 377.
- 19) D. Pines, “Elementary Excitations in Solids” (W. A. Benjamin, Inc., N. Y., 1964).
- 20) J. C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics” (John Wiley & Sons, N. Y., 1976) 5th ed.
- 21) M. Born and K. Huang, “Dynamical Theory of Crystal Lattices” (Oxford University Press, London, 1954) p. 82.
- 22) 川村 肇, “固体プラズマ”(朝倉書店, 1972).

- 23) R. H. Ritchie and H. B. Eldridge, *Phys. Rev.* 126 (1962) 1935.
- 24) A. Otto, *Z. Physik* 216 (1968) 398.
- 25) V. M. Agranovich and D. L. Mills, eds., "Surface Polaritons" (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- 26) S. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 15 (1960) 1577.
- 27) S. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17 (1962) 184.
- 28) S. Yoshida, T. Yamaguchi and A. Kimbara, *J. Opt. Soc. Am.* 61 (1971) 62.
- 29) R. S. Sennett and G. D. Scott, *J. Opt. Soc. Am.* 40 (1950) 203.
- 30) 吉田貞史, *応用物理* 38 (1969) 904.
- 31) G. C. Papavassiliou, *Prog. Solid State Chem.* 12 (1979) 185.
- 32) R. Ruppin and R. Englman, *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)* 1 (1968) 614.
- 33) R. Ruppin and R. Englman, *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)* 1 (1968) 630.
- 34) R. Englman and R. Ruppin, *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)* 1 (1968) 1515.
- 35) R. Ruppin and R. Englman, *Rep. Progr. Phys.* 33 (1970) 149.
- 36) R. Ruppin, *Opt. Commun.* 30 (1979) 380.
- 37) L. Genzel and T. P. Martin, *Phys. Status solidi (b)* 51 (1972) 101.
- 38) T. P. Martin, *Phys. Rev.* B7 (1973) 3906.
- 39) T. S. Chen, F. W. de Wett, L. Kleinman and D. G. Dempsey, *Phys. Rev.* B17 (1978) 84.
- 40) T. S. Chen, F. W. de Wett and L. Kleinman, *Phys. Rev.* B18 (1978) 958.
- 41) A. Nakanishi and T. Matsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* 39 (1975) 1415.
- 42) T. Matsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* 40 (1976) 603.
- 43) T. Matsubara and K. Kamiya, *Progr. Theor. Phys.* 58 (1977) 767.
- 44) T. Hama and T. Matsubara, *Progr. Theor. Phys.* 59 (1978) 1407.
- 45) A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova, "Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation" *Solid State Phys. supp. 3* (Academic Press, N. Y., 1971) p. 257.

- 46) H. Fröhlich, "Theory of Dielectrics" (Clarendon, Oxford, 1949).
- 47) ランダウ, リフシッツ, "電磁気学1" 井上, 安河内, 佐々木訳 (東京図書, 1962) p. 55.
- 48) H. C. Van de Hulst, "Light Scattering by Small Particles" (Wiley, N. Y., 1957) p. 70.
- 49) R. Ruppin, "Electromagnetic Surface Modes" ed. A. D. Boardman (John Wiley & Sons, N. Y., 1982) Ch. 9.
- 50) L. Genzel and T. P. Martin, Phys. Status solidi (b) 51 (1972) 91.
- 51) C. G. Granqvist and O. Hunderi, Phys. Rev. B 16 (1977) 3513.
- 52) R. Ruppin and R. Englman, Proc. Int. Conf. Light Scattering Spectra of Solids, ed. G. B. Wright (Springer-Verlag, Berlin, 1969) p. 157.
- 53) R. Ruppin, J. Phys. C (Solid State Phys.) 8 (1975) 1969.
- 54) A. Pinczuk and E. Burstein, "Topics in Applied Physics" ed. M. Cardona (Springer-Verlag, Berlin, 1975) Vol. 8, p. 23.
- 55) R. J. Nemanich, S. A. Solin and R. M. Martin, Phys. Rev. B 23 (1981) 6348.
- 56) L. Genzel and T. P. Martin, Surface Sci. 34 (1973) 33.
- 57) K. H. Rieder, M. Ishigame and L. Genzel, Phys. Rev. B 6 (1972) 3804.
- 58) R. Cataliotti, J. Phys. C (Solid State Phys.) 7 (1974) 3467.
- 59) J. P. Marton and J. R. Lemon, Phys. Rev. B 4 (1971) 271.
- 60) R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts and B. Abeles, Phys. Rev. B 8 (1973) 3689.
- 61) J. Pastrnak and B. Hejda, Phys. Status solidi 35 (1969) 941.
- 62) K. Yamamoto, D. C. Tran, H. Shimizu and K. Abe, J. Phys. Soc. Jpn. 42 (1977) 587.
- 63) S. Hayashi, N. Nakamori and H. Kanamori, J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 176.
- 64) C. Kaito, K. Fujita and M. Shiojiri, J. Appl. Phys. 47 (1976) 5161.
- 65) C. Kaito, K. Fujita, H. Shibahara and M. Shiojiri, Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 697.
- 66) J. Nye, "Physical Properties of Crystals" (Oxford University Press, London, 1957) p. 1-48, 66.

- 67) E. C. Heltemes and H. L. Swinney, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 2387.
- 68) R. Ruppin, *Surface Sci.* 34 (1973) 20.
- 69) R. Ruppin, *Phys. Status solidi (b)* 87 (1978) 619.
- 70) P. Clippe, R. Evrard and A. A. Lucas, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 1715.
- 71) S. Hayashi, J. Hirono, H. Kanamori and R. Ruppin, *J. Phys. Soc. Jpn.* 46 (1979) 1602.
- 72) B. R. A. Nijboer and F. W. de Wette, *Physica* 23 (1957) 309; 24 (1958) 422.
- 73) F. W. de Wette and G. E. Schacher, *Phys. Rev.* 137 (1965) A78.
- 74) G. D. Mahan and G. Obermair, *Phys. Rev.* 183 (1969) 834.
- 75) R. C. McPhedran and D. R. Mackenzie, *Proc. Roy. Soc. (London)* A359 (1978) 45.
- 76) J. T. Luxon, D. J. Montgomery and R. Summit, *Phys. Rev.* 188 (1969) 1345.
- 77) R. Fuchs, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 1732.
- 78) S. Hayashi, N. Nakamori, J. Hirono and H. Kanamori, *J. Phys. Soc. Jpn.* 43 (1977) 2006.
- 79) D. E. Gray, "American Institute of Physics Handbook" (McGraw-Hill, N. Y., 1972) 3rd ed.
- 80) A. J. Hunt, T. R. Steyer and D. R. Huffman, *Surface Sci.* 36 (1973) 454.
- 81) J. R. Jasperse, A. Kahan, J. N. Plendl and S. S. Mitra, *Phys. Rev.* 146 (1966) 526.
- 82) S. Hayashi and H. Kanamori, *J. Phys. C (Solid State Phys.)* 13 (1980) 1529.
- 83) R. C. Jr. Nininger and D. Schroerer, *J. Phys. Chem. Solids* 39 (1978) 137.
- 84) S. Onari, T. Arai and K. Kudo, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1717.
- 85) U. Kreibig and C. V. Fragstein, *Z. Physik* 224 (1969) 307.
- 86) V. V. Truong and G. D. Scott, *J. Opt. Soc. Am.* 66 (1976) 124.
- 87) T. P. Martin and L. Genzel, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 1630.
- 88) D. J. Evans, S. Ushioda and J. D. McMullen, *Phys. Rev. Lett.* 31

- (1973) 369.
- 89) J. Y. Prieur and S. Ushioda, Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1012.
- 90) J. B. Valdez and S. Ushioda, Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 1098.
- 91) S. Ushioda, A. Aziza, J. B. Valdez and G. Mattei, Phys. Rev. B 19 (1979) 4012.
- 92) J. F. Scott and T. C. Damen, Opt. Commun. 5 (1972) 410.
- 93) H. K. Böckelmann and R. G. Schlecht, Phys. Rev. B 10 (1974) 5225.
- 94) R. R. Hayes, L. Genzel, T. P. Martin and C. H. Perry, Phys. Status solidi (b) 60 (1973) K27.
- 95) G. Burns and B. A. Scott, Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 1191.
- 96) S. Hayashi and H. Kanamori, Phys. Rev. B 26 (1982) 7079.
- 97) M. Shiojiri, C. Kaito, Y. Saito, T. Miyano, S. Sekimoto and K. Fujita, Mem. Kyoto Tech. Univ. 30 (1981) 14.
- 98) A. S. Barker, Jr., Phys. Rev. 165 (1968) 917.
- 99) B. A. Weinstein and M. Cardona, Phys. Rev. B 8 (1973) 2795.
- 100) F. Tuinstra and J. L. Koenig, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126.
- 101) R. J. Nemanich and S. A. Solin, Phys. Rev. B 20 (1979) 392.
- 102) J. F. Morhange, G. Kanellis and M. Balkanski, Solid State Commun. 31 (1979) 805.
- 103) Z. Iqbal, S. Vepřek, A. P. Webb and P. Capezzuto, Solid State Commun. 37 (1981) 993.
- 104) S. Vepřek, Z. Iqbal, H. R. Oswald, F. A. Sarott, J. J. Wagner and A. P. Webb, Solid State Commun. 39 (1981) 509.
- 105) S. Vepřek, Z. Iqbal, H. R. Oswald and A. P. Webb, J. Phys. C (Solid State Phys.) 14 (1981) 295.
- 106) Z. Iqbal and S. Vepřek, J. Phys. C (Solid State Phys.) 15 (1982) 377.
- 107) S. Nakashima, S. Oima, A. Mitsuishi, T. Nishimura, T. Fukumoto and Y. Akasaka, Solid State Commun. 40 (1981) 765.
- 108) R. Tsu, M. Izu and S. R. Ovshinsky, Solid State Commun. 36 (1980) 817.
- 109) C. C. Tsai, R. J. Nemanich, M. J. Thompson and B. L. Stafford, Proc. Int. Conf. Physics of Semiconductors, Montpellier 1982, Physica

- B118 (1983) 953.
- 110) E. Bustarret, B. Ranchoux, H. Hamdi, A. Deneuve, S. Huant and P. Depelsenaire, Proc. Int. Conf. Physics of Semiconductors, Montpellier 1982, Physica B118 (1983) 950.
- 111) H. Richter and L. Ley, Proc. Int. Conf. Polycrystalline Semiconductors, Perpignan 1982.
- 112) H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley, Solid State Commun. 39 (1981) 625.
- 113) S. Vepřek, Z. Iqbal and F. A. Sarott, Phil. Mag. B45 (1982) 137.
- 114) S. Hayashi, M. Ito and H. Kanamori, Solid State Commun. 44 (1982) 75.
- 115) Y. Saito, J. Cryst. Growth 47 (1979) 61.
- 116) B. E. Warren, "X-ray Diffraction" (Addison-Wesley, Reading, 1969).
- 117) J. H. Parker, Jr., D. W. Feldman and M. Ashkin, Phys. Rev. 155 (1967) 712.
- 118) D. Bermejo and M. Cardona, J. Non-Cryst. Solids 32 (1979) 405.
- 119) W. F. Tseng, J. W. Mayer, S. U. Campisano, G. Foti and E. Rimini, Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 824.
- 120) Y. Akasaka and T. Nishimura, Solid State Tech. 24 (1981) 88.
- 121) 宮尾正信, 徳山巍, 応用物理 48 (1979) 664.
- 122) 村上浩一, 応用物理 50 (1981) 866.
- 123) C. Kaito and M. Shiojiri, Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 1404.
- 124) C. Kaito, "Grain Formation Workshop IV" (Tokyo, 1983).
- 125) J. M. Ziman, "Principles of the Theory of Solids" (Cambridge University Press, Cambridge, 1972) p. 65.
- 126) 固体物理, 超微粒子特集号 (1975) p84 の文献リストを参照。
- 127) M. Hass and H. B. Rosenstock, Appl. Opt. 6 (1967) 2079.
- 128) 吉永弘編, "応用分光ハンドブック" (朝倉書店, 1973) p280.
- 129) R. K. Chang and T. E. Furtak, eds. "Surface Enhanced Raman Scattering" (Plenum, N. Y., 1982).
- 130) D. R. Huffman, Adv. Phys. 26 (1977) 129.
- 131) C. F. Bohren and D. R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles" (Wiley, N. Y., 1983).

発表論文目録

(* ; 関連研究)

- [1] H. Kanamori, S. Hayashi and Y. Ikeda:
“External Lattice Vibration Modes in Scheelites”,
J. Phys. Soc. Jpn. 36 (1974) 511.
- [2] H. Kanamori, S. Hayashi and Y. Ikeda:
“External Lattice Vibration Modes in BaWO₄, BaMoO₄, NH₄ReO₄
and ND₄ReO₄”,
J. Phys. Soc. Jpn. 36 (1974) 916.
- [3] H. Kanamori, S. Hayashi and Y. Ikeda:
“Dispersion Relations and Elastic-Wave Velocities of External Lattice
Vibration Modes Propagating Along c-Axes in Scheelites”,
J. Phys. Soc. Jpn. 37 (1974) 1375.
- [4] S. Hayashi and H. Kanamori:
“Group Theoretical Selection Rules for Two-Phonon Processes in
Rocksalt Type Crystals under Electrostatic Fields”,
J. Phys. Soc. Jpn. 37 (1974) 1399.
- [5] S. Hayashi and H. Kanamori:
“Reduction of Space-Group Representations for One- and Two-
Phonon Processes in Rocksalt-Type Crystals under Electrostatic
Fields”,
Mem. Kyoto Tech. Univ. 23 (1974) 27.
- [6] H. Kanamori, N. Nakamori and S. Hayashi:
“Morphic Effects on Two-Phonon Raman Spectra in Rocksalt Due
to Electrostatic Fields”,
Proc. Int. Conf. Light Scattering in Solids, Campinas (1975) p.428.
- [7] H. Kanamori, N. Nakamori, M. Matsumoto and S. Hayashi:
“Morphic Effects for 32 Point Groups”,
Proc. Int. Conf. Raman Spectroscopy, Freiburg (1976) p.648.
- [8] R. Grisar, H. Wachernig, G. Bauer, S. Hayashi, E. Amzallag, J.
Wlasak and W. Zawadzki:

- “Cyclotron Resonance Harmonics, Phonon-Assisted and Impurity Transitions in n-InSb at Magnetic Field up to 20 Tesla”,
Proc. Int. Conf. Physics of Semiconductors, Rome (1976) p.1265.
- [9] H. Wachernig, R. Grisar, G. Bauer and S. Hayashi:
“Laser-Induced Magneto-Photoconductivity: A High Resolution Study of Different Types of Conduction Band Transitions in n-InSb”,
Physica 89B (1977) 290.
- [10]* S. Hayashi, N. Nakamori, J. Hirono and H. Kanamori:
“Infrared Study of Surface Vibration Modes in MgO Small Cubes”,
J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 2006.
- [11]* S. Hayashi, N. Nakamori and H. Kanamori:
“Generalized Theory of Average Dielectric Constant and Its Application to Infrared Absorption by ZnO Small Particles”,
J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 176.
- [12]* S. Hayashi, J. Hirono, H. Kanamori and R. Ruppin:
“Surface Phonon Modes of a Microcrystal Slab”,
J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 1602.
- [13]* S. Hayashi, N. Nakamori, H. Kanamori, Y. Yodogawa
and K. Yamamoto:
“Infrared Study of Surface Phonon Modes in ZnO, CdS and BeO Small Crystals”,
Surface Sci. 86 (1979) 665.
- [14]* S. Hayashi and H. Kanamori:
“Infrared Study of Surface Phonon Modes in α -Fe₂O₃ Microcrystals”,
J. Phys. C : Solid State Physics 13 (1980) 1529.
- [15] S. Hayashi, T. Yamada and H. Kanamori:
“Light Scattering Study of Surface Plasmon Resonances in Very Thin Silver Films”,
Opt. Commun. 36 (1981) 195.
- [16]* S. Hayashi, M. Ito and H. Kanamori:
“Raman Study of Gas-evaporated Germanium Microcrystals”,

- Solid State Commun. 44 (1982) 75.
- [17]* S. Hayashi, K. Yamamoto and H. Kanamori:
「微粒子の表面フォノンモードと赤外吸収」,
固体物理, 17 (1982) 297.
- [18]* S. Hayashi and H. Kanamori:
“Raman Scattering from the Surface Phonon Modes in GaP Microcrystals”,
Phys. Rev. B26 (1982) 7079.
- [19]* S. Hayashi and H. Kanamori:
“Raman Study of Ge and GaP Microcrystals”,
Proc. Int. Conf. Physics of Semiconductors, Montpellier (1982).
Physica 117B & 118B (1983) 520.
- [20] S. Hayashi and M. Samejima:
“Surface-Enhanced Raman Scattering from Copper Phthalocyanine Thin Films”,
Surface Sci. 137 (1984) 442.
- [21]* S. Hayashi:
“Optical Study of Electromagnetic Surface Modes in Microcrystals”
(Invited Paper),
Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 665.

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、懇切なる御指導、御鞭撻を賜った大阪大学工学部応用物理学科三石明善教授に謹んで深謝の意を表します。また、学部、大学院時代に薫陶を受け、本論文に関しても貴重な御教示、御助言を頂いた応用物理学科橋本初次郎教授に衷心より感謝致します。さらに、精密工学科山田朝治教授には有益な御助言と御討論を頂きました事を深く感謝申し上げます。本論文作成にあたり、応用物理学科南 茂夫教授、興地斐男教授には有益な御助言と御討論を賜りました。ここに深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、赤外、ラマン分光に関して有益な御討論、御教示を頂きました神戸大学工学部電子工学科山本恵一教授、大阪大学工学部応用物理学科中島信一助教授に心より感謝致します。また、微粒子の作成、電子顕微鏡観察に関して多大の御教示、御助力を頂きました京都工芸繊維大学工芸学部物理学教室 堀内千尋助教授、さらに理論的な面に関して有益な御討論、御教示を頂きました同教室武野正三教授に厚く謝意を表します。

本研究は、京都工芸繊維大学工芸学部電気工学科金森研究室にて行ったものである。御指導を頂くと共に絶えまざる激励を頂いた金森仁志教授に心から御礼を申し上げます。また、御助言、御助力を頂いた同研究室中森伸行助手に深く感謝します。さらに、学生として実験に協力して下さった方々に深く感謝致します。