

## 固体のラマン分光

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-06-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石川, 賢司, 友田, 和一 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00008626">https://doi.org/10.14945/00008626</a>

# 固体のラマン分光

石川賢司・友田和一

(1985年8月5日受理)

## Raman Spectroscopy of Solids

Kenji ISHIKAWA and Waichi TOMODA

(Received August 5, 1985)

Raman scattering study was made on; (a) MgO microcrystals, (b) BaTiO<sub>3</sub> microcrystals, (c) InSb single crystals and (d) GaP layer on GaAs substrate. The dispersing system was controlled by microcomputer on IEEE 696 bus with CP/M. The results were as follows; (a) first order Raman lines of MgO, inhibited by the selection rule, were observed, (b) decrease in tetragonality was found from the Raman shifts at 77K when the size of the BaTiO<sub>3</sub> particle decreased, (c) difference in intensity of LO line at facet region and at non-facet region was clearly observed in a Te doped InSb crystal, (d) both TO and LO lines of GaP layer on GaAs substrate shift towards low energy side as the thickness of the layer decreased. This indicates the presence of stretching force in the layer.

### 1. はじめに

われわれはラマン散乱分光法を用いて、微粒子の格子振動、強誘電体の相転移、半導体の結晶評価等の研究を行っている。本稿では、ラマン分光測定系のマイクロ・コンピュータによる制御の実際について述べ、その装置を用いて行ってきた幾つかの研究の結果について記す。まだ十分に解明される段階に至らず、将来の展望を述べるに止まったところもあるが、研究室の最近の活動状況を伝えるという本特集の主旨を汲んで御容赦頂きたい。

### 2. ラマン散乱の原理

#### 2.1 ラマン散乱の選択則

ラマン散乱の原理については、すでに優れた成書が幾つか有る<sup>1-3)</sup>ので詳しくはそれらに譲り、ここでは本文の内容に直接関係する事項について簡単な説明を加えるに止める。Fig.1 に示すように、エネルギー  $\hbar\omega_i$ 、波数ベクトル  $\mathbf{k}_i$  の光が物質に入射し、物質との相互作用により散乱されたとする。散乱光のエネルギーを  $\hbar\omega_s$ 、波数ベクトルを  $\mathbf{k}_s$  とする。相互作用

の原因としては電子、フォノン、マグノンなどいろいろ考えられるが、ここでは例としてフォノンを考える。散乱に関与するフォノンのエネルギーを  $\hbar\omega_p$ 、波数ベクトルを  $\mathbf{k}_p$  とすると、次の保存則が成り立つ (one phonon の場合)。

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s + \hbar\omega_p \quad (1)$$

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_p \quad (2)$$

フォトンの運動量は極めて小さいので、フォノンの分散曲線上でいえば、ほぼ  $\mathbf{k}=0$  のまわりで散乱が生ずる。したがって、ラマン散乱は光学フォノンとの結合により生ずることになる。これが運動量選択則を与えている。さらに結晶の対称性からくる選択則がある。例えば MgO 結晶の場合は岩塩構造をもつので、その対称性からフォノン一つだけが関与した散乱はすべて禁止されることが群論的考察により示される。チタン酸バリウム BaTiO<sub>3</sub> (BT) の場合、は温度領域により異なるが、130°C より上の立方相では、やはりラマン活性のモードは無い。これについては次項で詳しく述べる。

#### 2.2 微粉末のラマン散乱

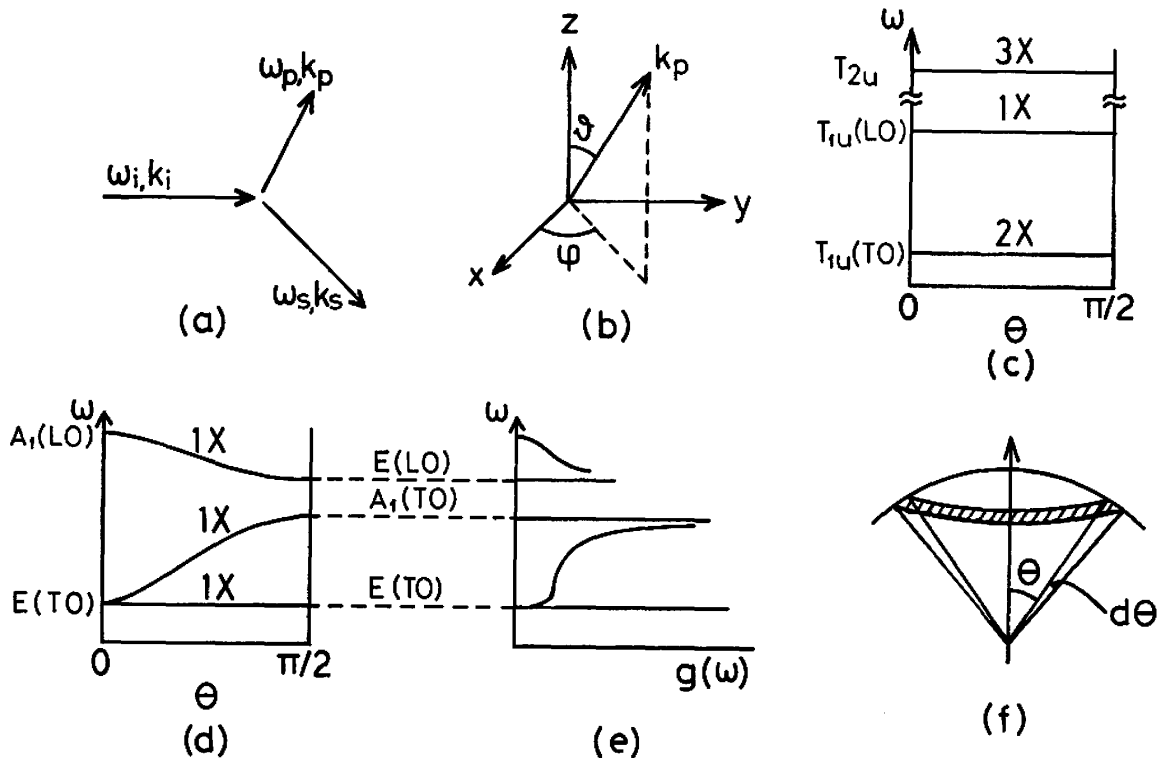
微粉末の試料でラマン散乱の測定を行うときには、

バルク単結晶のときは少し事情が異なる。すなわち微結晶の軸方向があらゆる向きに分布しており、その偏光特性は、かなり複雑になると予想される。しかし Burns<sup>4)</sup>によれば、このような場合でもほぼ単結晶に近い情報が得られる。その点について、以下に BT を例にとって説明する。最初に方位の定義された一つの BT バルク結晶を考える。BT は単位胞に 5 個の原子を含むので、 $5 \times 3 - 3 = 12$  の光学分枝がある。また、キュリー点  $T_{c1} = 130^\circ\text{C}$  以上の温度で立方対称をもつから、 $k=0$  の近くで、これらの振動モードは点群  $O_h$  の既約表現により  $3T_{1u} + T_{2u}$  と分類出来る。このうち  $T_{2u}$  モードは赤外吸収にもラマン散乱にも不活性で、そのため特にサイレント・モードと呼ばれている。 $T_{1u}$  は赤外活性、ラマン不活性である。温度が  $T_{c1}$  以下になると、結晶は正方晶系に移る ( $O_h \rightarrow C_{4v}$ )。それに伴って、 $T_{1u}$  は  $A_1$  と  $E$  の二つのモードに分かれいずれもラマン活性となる。光散乱に参与するフォノンの波数ベクトルを Fig.1(a) のように  $\mathbf{k}_p$  とし、この  $\mathbf{k}_p$  の結晶中での進行方向により散乱強度

がどのように変わるかを考える。同図(b)において、 $x, y, z$  は結晶の軸ベクトルに平行にとった座標である。いま同図の原点に結晶をおき、原点の回りに座標軸と一緒に結晶を回転させることを考える。単結晶が立方相にあるときは、おのおののモードは (c) 図のように  $\theta$  に依存しない。しかし正方相では (d) 図のように  $\theta$  の値によりフォノン周波数が連続的に変わる。ここで微粉末のラマン散乱測定を考える。微粉末を構成する各微結晶は勝手な配向を持っている。ラマン分光では、測定は光の周波数幅  $d\omega$  をもって走査する。このとき微結晶の配向が空間的に様々な方向に分布しており、特定の偏りがないとすれば、 $\theta$  の周波数をもつ格子振動の状態密度は  $\sin \theta d\theta/d\omega$  に比例する。いま考えている結晶はいずれの相においても  $z$  軸のまわりに対称であるから、 $\phi$  に無関係となり、結局 shape function は、

$$g(\omega) = |\sin \theta d\theta/d\omega| \cdot S(\omega) \quad (3)$$

で表される。 $S(\omega)$  はラマン散乱効率である。Fig. 1 (e) にこの値を図示してある。 $g(\omega)$  は  $\theta=0$  の点で



**Fig. 1** (a) Light scattering process;  $\omega$  and  $\mathbf{k}_p$  denote frequency and wavenumber, respectively. The subscripts  $i$  and  $s$  correspond incident and scattered light, respectively and  $p$ , phonon. (b) The angle between the principal axis and the direction of  $\mathbf{k}_p$ . (c)  $\omega$  vs  $\theta$  for a cubic crystal with  $O_h$  symmetry. (d)  $\omega$  vs  $\theta$  for a tetragonal crystal with  $C_{4v}$  symmetry. (e) The shape function for the modes in (d) (after Burns<sup>4)</sup>). (f) Density of states in the  $\theta$  direction is proportional to  $\sin \theta d\theta$ .

shoulder を与えるが、それ以外の所ではピークを与えていることが分かる。ラマン散乱強度はこの  $g(\omega)$  に比例するから、ランダムな分布をもつ微結晶の集合でも、ラマン散乱の測定により、フォノン・モードの観測は可能であることになる。ただし、モードの帰属は別に単結晶で行っておく必要がある。したがって、この方法は、両端物質の単結晶を得ることは出来るが、中間物質は微結晶でしか得られないといったペロブスカイト型強誘電体混晶とか、あるいは、超微粒子などのように、結晶方位を揃えにくい物質の研究に適している。

### 3. 測定装置

#### 3.1 光学系

測定装置の概略図を Fig.2 に示す。分光器は、Jobin Yvon 社製 HG-2S型ダブル・モノクロメータ、光源は NEC 製 GLG-3300 型 Ar レーザ（最大出力 514.5nm で 1.6W）を主として用いた。

#### 3.2. コンピュータ制御

ハード・ウェア：ラマン分光測定では微弱光を測定することが多いので、S/N 比を上げる為に、加算平均法や同期カウント法などが用いられる。これらは、すべてコンピュータによる制御のもとではじめて実現される。そのためマイクロ・コンピュータ制御による自動測定が可能となるようにコントローラを制作した。ただし、制御系の一部分は分光器付属のコントローラ L-75 および RD-03 を利用した。

コンピュータに関する部分の概略図を Fig.3 に示した。中心となるマイクロ・コンピュータは、工人舎製“Black Box”で、これは S-100 (IEEE696) バスを採用したマイクロ・コンピュータである。CPU には Z80 を、また OS には、CP/M2.2 を用いている。L-75 は Jobin Yvon 社製の分光器コントローラで、波長送りモータ駆動用パルスの発生、スリット幅の遠隔操作が可能である。図中にコントロール・

ボックスとあるのは、手動・自動の切り替え機能を持つものである。自動測定モード時には、波長送り用クロックはソフトウェアでつくり、パラレル I/O カードを通して出力した。RD-03 は同じく Jobin Yvon 社製波長表示装置で、表示波数の値の BCD コードが TTL レベルで出力されている。この出力もやはりパラレル I/O を通してコンピュータに読み込んだ。光の検出は光電子増倍管 HTV-R464 により行い、フォトン・カウンター HTV-C767 で計数した。カウンターからは、プリンター用出力として BCD 6桁分が出ているので、これをパラレル I/O を通して読み取った。

ソフト・ウェア：分光器を所期の波数に設定し、そ

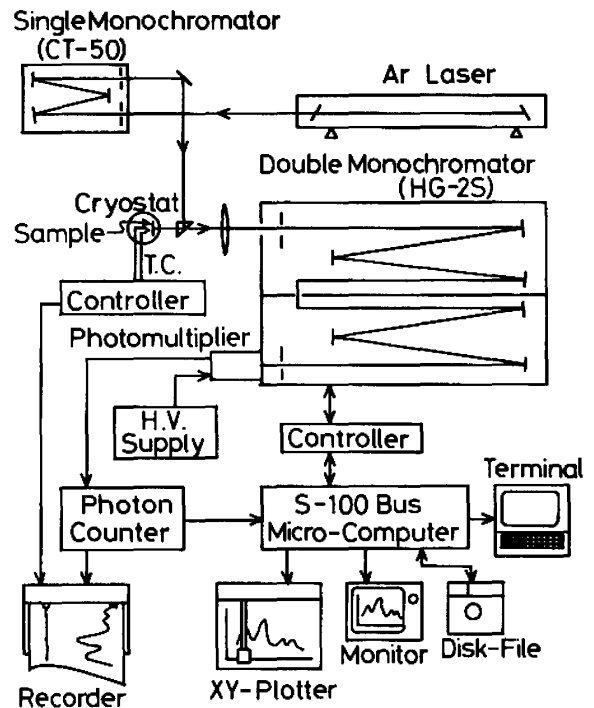


Fig. 2 Schematic drawing of computer controlled Raman spectrometer.

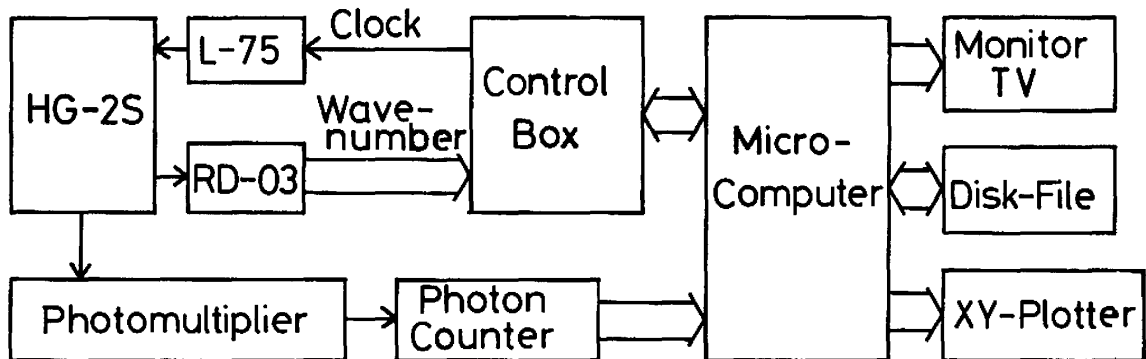


Fig. 3 Schematic diagram of the monochromator control system.

の時の光の強度を読みとる。これを任意の波長範囲にわたって何回か繰り返した。得られたスペクトルは、フロッピー・ディスクに格納した。同時に測定途中のスペクトルを CRT 上に表示した。なお分光器の高速駆動が可能ないように駆動速度が台形になるようにした。これらのソフト・ウェアは BASIC コンパイラにより動かしたが、ソフト・ウェア開発時間の短縮、保守の便利さを考えて、現在 Pascal に切り替え中である。

以上述べた分光システムを用いて幾つかの実験を行った。以下にそのなかからある程度結果の得られているものについて述べる。一部についてはすでに発表したものもあるが、それらについては参考文献として明示した。

#### 4. 酸化マグネシウム微粒子のラマン散乱<sup>5)</sup>

##### 4.1 MgO 微粒子の格子振動

粒径数百オングストロームの微粒子では、いわゆるバルク結晶とは異なった微粒子特有の現象が期待される。その主なものを挙げてみると、(a) 表面モードの存在、(b) 選択則の緩和、(c) 強誘電体における dipole-dipole 相互作用に対するサイズ効果などである。微粒子の研究には従来より、MgO がよく用いられている。これは、たとえば金属 Mg リボンを空气中で燃やすなどの操作で比較的簡単に微粒子を得ることができるからである(もっとも、MgO は強誘電体の研究には使えない)。

MgO は岩塩型構造をもつ無色透明のイオン結晶である。点群は  $O_h$  に属し、単位胞あたり 2 個の原子がある。光学分枝の数は  $2 \times 3 - 3 = 3$  個であるが、対称中心をもつことから、そのすべてがラマン不活性である。バルク結晶における 2 次のラマン散乱の測定は Manson ら<sup>6)</sup> により行われ、その帰属がすべて分かっている。1 次のラマン散乱については何人かの研究者により行われている<sup>7-9)</sup> が、これらはいずれもバルク結晶についてであって、不純物の添加により誘起された 1 次のラマン効果を測定したものである。純粋な MgO 微粒子のラマン散乱はおそらく Böckelmann ら<sup>10)</sup> のものが唯一であろうと思われる。彼等は種々の方法で作った 200~800 Å の MgO 微粒子のラマン散乱を測定し、 $1100\text{cm}^{-1}$  付近に現れたピークを表面モードと関連づけて議論しているが、充分納得のいく説明はまだ無いようである。われわれは、種々の粒径をもった MgO 微粒子についてラマン散乱実験を行い、幾つかの新しい知見を得たのでここに報告する。

##### 4.2 試料

試料として、Table 1 に示すような、粒径の異なる

**Table 1** Sample list used in the experiments.

Specimen	Average Particle size	Remarks
B	.....	large single crystal (10 mm cube)
L	$3 \times 10^5 \text{ \AA}$	ground powder of B
M	$3 \times 10^3 \text{ \AA}$	medium powder produced by thermal decomposition
S	$3 \times 10^2 \text{ \AA}$	small powder produced by thermal decomposition

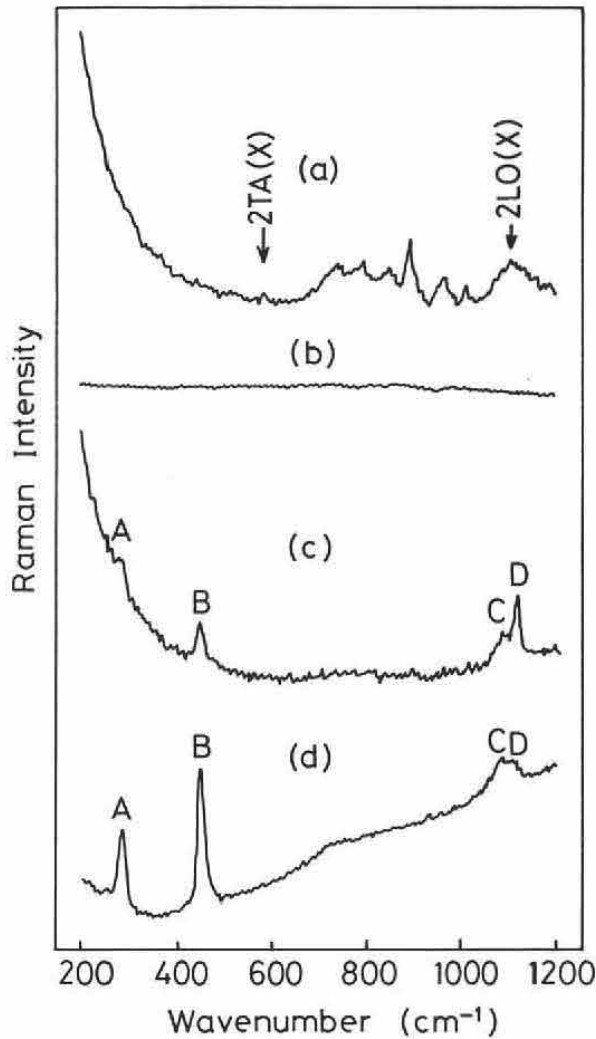
る 3 種類の MgO 微粒子を用いた。さらに参照用として MgO のバルク単結晶 B(ulk) を用意した。これは、タテホ化学製の  $10 \times 10 \times 10\text{mm}^3$  の透明な結晶である。Table 中にある微粒子試料 L(arge) は、B を粉砕したものでその平均粒径は約  $3 \times 10^5 \text{ \AA}$  であった。試料 M(edium) および S(mall) は、ともに和光純薬製のもので  $\text{MgCO}_3$  を熱分解したものである。M はいわゆる重質と称される試料で、水中で分離沈殿させたとき比重の差により、下部に集まった物をいう。S は軽質と称される試料で、同じく上部に集まったものをいう。電顕写真による試料サイズの計量結果では、M は平均  $3 \times 10^3 \text{ \AA}$ 、S は  $300 \text{ \AA}$  移度のものであった。X 線回折パターンは試料が単結晶であることを示しており、その半値幅から計算した粒径は、電顕写真の観察結果とよく一致している。

##### 4.3 測定方法および実験結果

上記の種々の試料につき 3 節で述べた測定系を用いて、ラマン散乱スペクトルを測定した。粉末試料は、散乱光が多くて光を透過しないので、後方散乱配置で測定した。測定はすべて 3 回の走査の平均として求めた。Fig. 4 に測定されたスペクトルを示す。バルク結晶に対する結果 (a) に現われるスペクトル線はすべて 2 フォノンのピークである。(b) の粉砕試料ではピークは全く見られない。2. 2 で述べたように、立方晶系に属する結晶では、方位がランダムに分布していても、ピークの形状に変化はない筈であるから、この結果はおそらく、透明度の低下による S/N の劣化から生じたものと考えられる。(c) の重質試料の結果を見ると、A : 280, B : 446, C : 1088, D :  $1120\text{cm}^{-1}$  に 4 つのピークがみられるが、A, B, C については粒径の減少とともに強度が増し、D については強度が減少している。

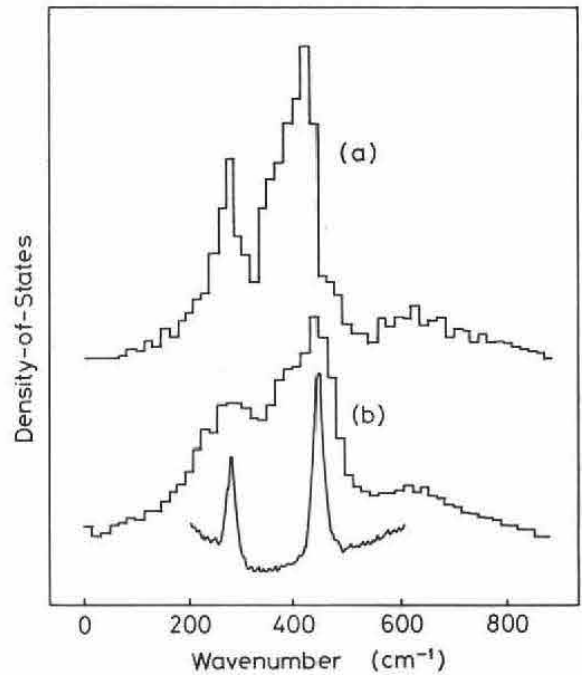
##### 4.4 討論

微粉末結晶において新しく観測された 4 つのライン



**Fig. 4** Raman spectra of MgO; (a) a single crystal cube, (b) ground powder of the single crystal used in (a), (c) fine particle ( $\sim 3 \times 10^3 \text{ \AA}$ ); and (d) ultra fine particle ( $\sim 3 \times 10^2 \text{ \AA}$ ).

のうち、Cについては Böckelmann らの得た結果<sup>10)</sup>と一致する。彼等はこのピークを、Lucas による遅延効果を取り入れた LO, TO フォノンのサイズ依存性<sup>11)</sup>を用いて説明している。Ruppin によれば  $\text{CO}_3^{2-}$  によるピークの可能性がある<sup>12)</sup>。ピーク D は、熱分解されずに残った  $\text{MgCO}_3$  の可能性が高い。つぎに、ピーク A, B であるが、これらのピークについては従来報告されていないようである。さてその起源であるが、これらは以下の理由により、本来禁制のはずの 1 次ラマン線に対応すると考えられる。**Fig. 5** の (a), (b) は、Chen ら<sup>13)</sup>により計算された MgO のフォノン状態密度である。(a) はバルク結晶に対するもの、(b) は  $10 \times 10 \times 9$  のクラスターに対する理論計算の結果である。同図中に前図 (d) のスペクトルを



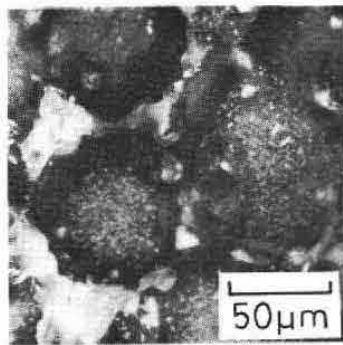
**Fig. 5** Histograms of density of states (a) for the bulk and (b) the cluster of MgO from Ref.13. The observed Raman spectrum of the ultra fine particle is superimposed on (b).

示してある。ピーク位置も強度分布の形もよく合っていることがわかる。 $446 \text{ cm}^{-1}$  のピークは TO フォノンからの、また、 $280 \text{ cm}^{-1}$  のそれはブリュアン領域の境界にある TA フォノンからの寄与である。もしこれらの観測されたピークが one-phonon によるものであるとしたら、何故禁制が解けたのかその理由を考えてみる。まず TO フォノンに関しては、(a) 光の波長に比べて試料のサイズが小さくなったために、バルク結晶では成り立つ筈の  $k$  選択則が成り立たなくなった、(b) 試料がアモルファス化しているために、フォノンの  $k$  指定が甘くなり選択則が緩和されたなどの理由が考えられる。X線回折実験の結果を見ると、M, S 両試料とも単結晶の回折線が観測されているので、前者の理由の方が可能性が高いと思われる。この実験では LO, TO ギャップに見出されると期待される表面振動モード (いわゆる Fröhlich モード) は見出せなかった。

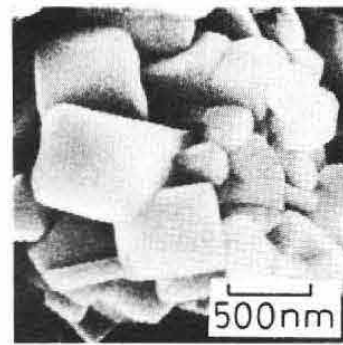
## 5. チタン酸バリウム微粒子のラマン散乱

### 5.1 相転移現象のサイズ効果

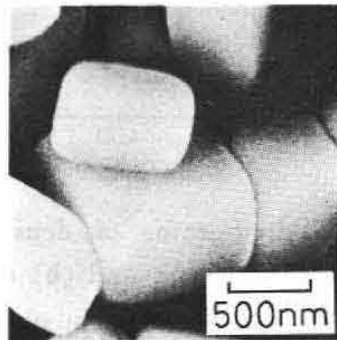
クーロン力は数十格子にわたる長距離相互作用なので、強誘電体の微粒子ではその相転移現象に粒径の影響が現われることが考えられる。そこで粒径の異なる



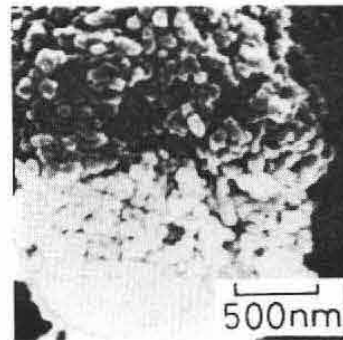
(a) 80 μm



(c) 270 nm



(b) 480 nm



(d) 95 nm

**Fig. 6** Electron microscopic photographs of BaTiO<sub>3</sub> fine particles used in the experiments. The sizes were estimated on the photographs.

種々の強誘電体の微粒子のラマン散乱を測定し、そのフォノン・モードがどのように変わるかを調べてみた。強磁性体薄膜等ではこの種のサイズ効果はかなり研究されているようであるが、強誘電体においてはまだまだあまり研究されていないようである。本研究では、対象物質としてチタン酸バリウム (BT) を選んだ。BT はそのソフト・フォノンがいわゆる over damped であって、ラマン・スペクトルに明瞭なピークとなつて観測されないため、相転移の研究にはやや不適当な点もあるが、現在のところ最も広範囲な粒径のものが手にはいる試料なので選んだ。BTは130°C ( $T_m$ ) より上で立方晶系、室温付近では正方晶系である。微粒化の効果は上記以外にサイズの減少に伴う内圧の上昇が挙げられる。すなわち、粒子のサイズが小さくなるにつれて表面張力の効果が強く利くようになって、内圧が高くなることが予想される。ここで、微粒化が内圧の上昇に与える効果を見積もっておく。概略値を見積もる為にここでは微小な液滴を考えてみる。半径  $r$  の球状液体の内部の圧力は外部の圧力と比較して

$$\Delta P = 2\gamma/r \quad (4)$$

だけ増加する<sup>4)</sup>。ただし  $\gamma$  は表面張力である。たと

えば空気中におかれた半径  $0.1\mu\text{m}$  の水滴の場合、 $\gamma=70\text{dyn/cm}$  として、 $1.4\times 10^6\text{ Pa}$  だけ内圧が高くなっていることが予想される。固体を用いているので、実際にはこの見積りとはかなり異なった値になるであろうが、微粒子の内圧がかなり上昇していることは充分予想できる。BT の表面張力に関する報告はまだ無いようであるが、この圧力変化は粒径によっては GPa のオーダーに達することも考えられ、相転移に及ぼす影響はかなり大きいと予想される。

## 5.2 試料

**Fig. 6 (a)-(d)** に示すように、粒径の異なる4種類の試料を用意した。いずれも室温で正方晶に属する強誘電体である。表中に示した粒径は電顕写真より求めた平均粒径である。

## 5.3 測定結果と考察

後方散乱配置で測定したラマン・スペクトルの一例を **Fig. 7** に示す。これは、粒径 270nm、温度 77K のものである。粒径を変えたとき、シフトするモードとほとんどシフトしないモードがある。(4) 式を考慮して、粒径の逆数に対するラマン波数の値を **Fig. 8** に白丸で示した。この変化の傾向は、**Fig. 8** に黒丸で

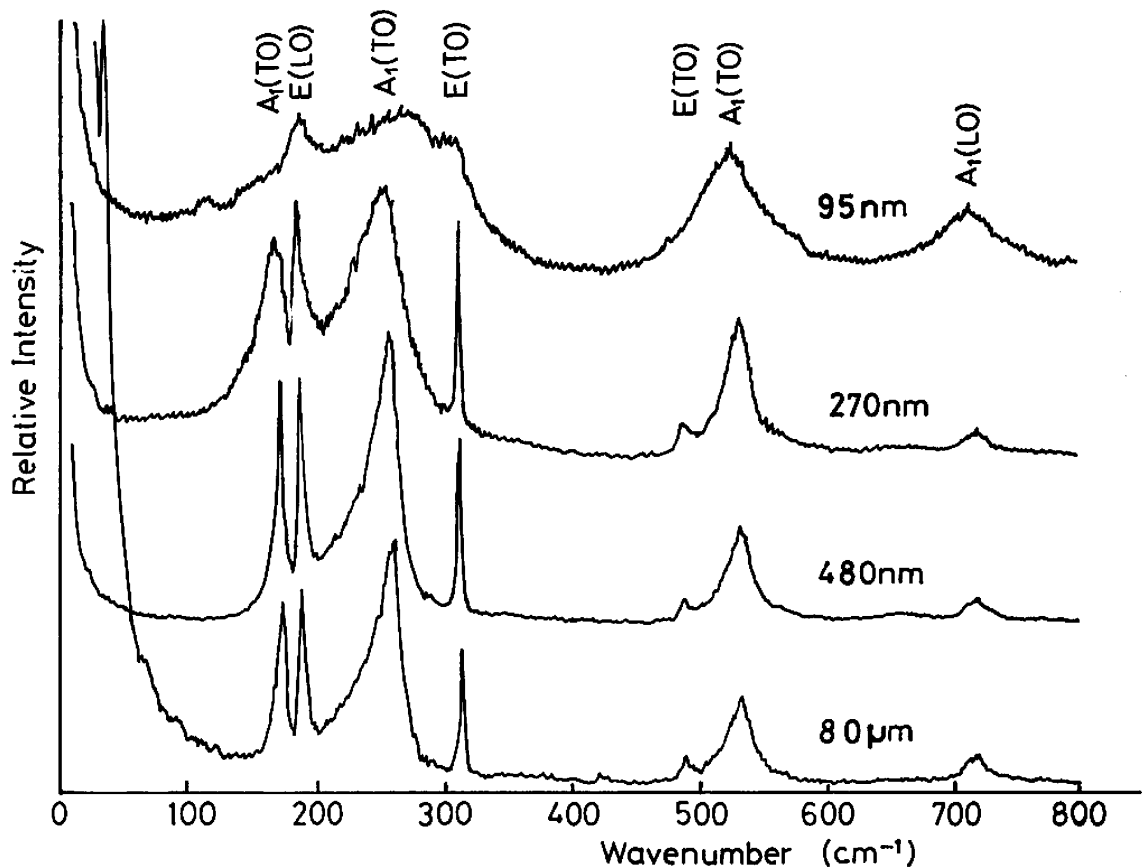


Fig. 7 Raman spectra of BaTiO<sub>3</sub> fine particles at 77K.

示した温度を上げながら測ったときの波数変化と傾向が同じである。すなわち、粒径を小さくすることは、温度を上げるということと類似の効果を持つといえる。すなわち、粒径を小さくすることも温度を上げることも、どちらも結晶の対称性を高い方に持っているのだと考えることが出来る。これは、久保ら<sup>15)</sup>の報告にあるように、BTを微粒子にすると、キュリー点が低下し、tetragonalityが減少する傾向があるという結果と一致する。その原因としては、5.1で述べた表面張力による内圧の増加が挙げられよう。格子振動が圧力によってどう変わるかという実験は、BTについてはまだ報告されていないが、BTと同じくペロブスカイト型に属する強誘電体であるPbTiO<sub>3</sub>についてはSanjurjoら<sup>16)</sup>が詳しく研究した。それによると、A<sub>1</sub>モードはいずれも圧力の増加とともに低波数側にシフトし、Eモードには、ほとんどシフトしないものと、高波数側にシフトするものがあった。これらの傾向はわれわれのBTにおける結果と同じ傾向を示す。PbTiO<sub>3</sub>とBTの違いを無視し、圧力によるシフト量が等しいと仮定してBT微粒子の内圧を概算してみる。たとえば粒径95nmの試料で得られたスペクトルのA<sub>1</sub>(TO)に着目して

みる。このモードのセラミック試料からのシフト量は4.3cm<sup>-1</sup>である。このシフト量はPbTiO<sub>3</sub>のA<sub>1</sub>モードのシフト量から計算して約0.3GPaとなる。一方、式(4)において表面張力の値として $\gamma=500$  dyn/cmを代入してみると、内圧の増加は約0.12GPaとなり、近似の粗さを考えれば、かなり近い値といえる。

## 6. III-V 化合物半導体のラマン散乱による評価

### 6.1 InSb 単結晶のラマン散乱

インジウム・アンチモン InSb は、閃亜鉛型構造をもつ半導体である。引き上げ法により作成したInSb単結晶の結晶評価を行うため(111)面のラマン・スペクトルを調べた。ここでは結果のみを簡単に記す。Fig.9は化学エッチした(111)面にレーザー光を斜め入射したときのラマン・スペクトルである。2×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>の試料(Facet領域)ではInSbのTO(180cm<sup>-1</sup>)、LO(190cm<sup>-1</sup>)の二つのピークがはっきり見られる。Teのドーパ量が減るに従ってLOのピーク値が減少していくことが分かる。これは、面が正確に切り出されていないような場合には、エッチン



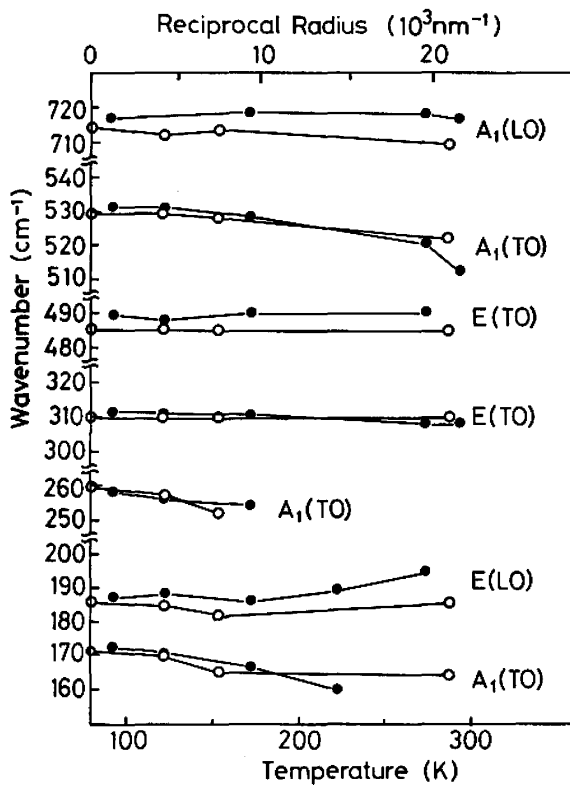


Fig. 8 Raman shifts of a ceramic sample as a function of temperature (full circles) and the shift as a function of reciprocal radius of the particle measured at 77K (open circles).

グにより、(111) 面上に (110) 面を持つ角錐が現れることがある。(110) 面では選択則により、LO は禁制となるので、LO のみ強度が減少したものと考えられる。この点はさらに種々の結晶面について選択則を調べていくことにより詳細が明らかになるものと期待される。いずれにしても、facet, off-facet の差ははっきり観測されているので、今後さらに研究を進めることにより、それらの差異の現れる原因も解明されていくものと思われる。

## 6.2 GaP-GaAs ヘテロ・エピタキシャル成長層のラマン散乱<sup>17)</sup>

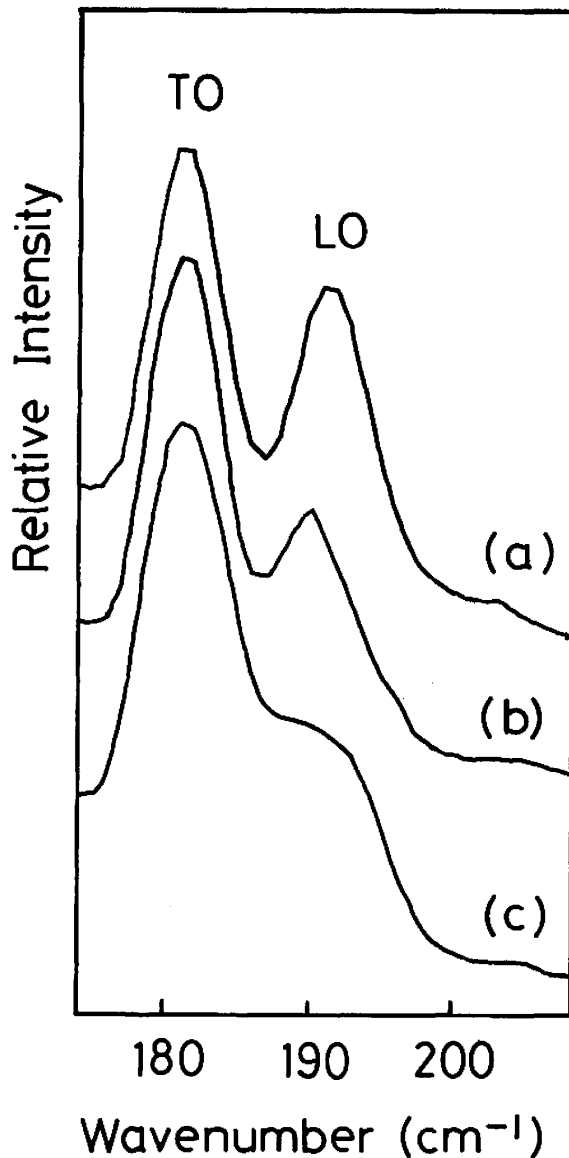
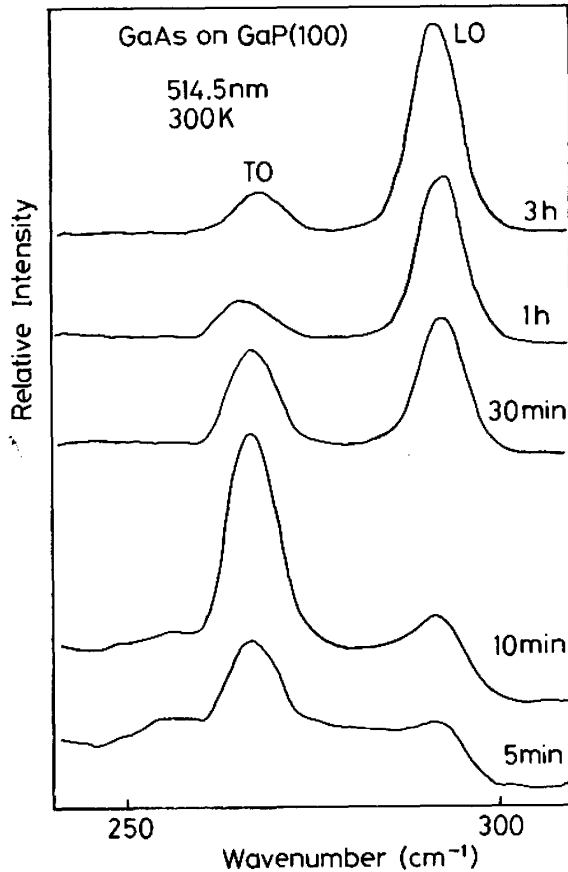
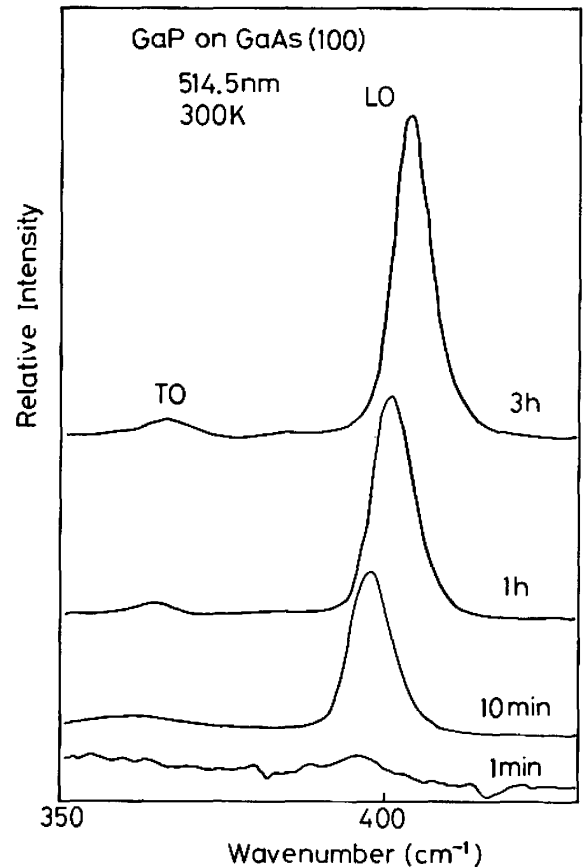


Fig. 9 Raman spectra of InSb (111) surfaces; (a) facet region with high impurity concentration of  $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ , (b) non-facet region of the same sample, (c) nominal pure crystal.

MBE 法を用いて、GaP 基板上に GaAs 層を成長させた場合と、逆に GaAs 基板状に GaP 層を成長させた場合のラマン・スペクトルを調べた。基板は GaP(100) および GaAs(100)  $5^\circ$  off to  $\langle 011 \rangle$  である。GaAs on GaP の場合を Fig.10 に示す。TO, LO とともに、波数のシフトはないが、膜厚が 900nm から 5nm へと減少するにつれて、TO と LO の強度比が逆転していることが分かる。また、GaP on GaAs の場合を Fig.11 に示す。この場合は、膜厚が薄くなるにつれて GaP の TO, LO 両ラインともに大きく低波数側にシフトしている。これは、GaP



**Fig. 10** Raman spectra of hetero-epitaxial layer of GaAs on the (100) surface of a GaP substrate. Evaporation times marked for each curve are measure of the layer thickness with a conversion rate of about  $0.3 \mu\text{m/h}$ .



**Fig. 11** Raman spectra of hetero-epitaxial layer of GaP on the (100) surface of a GaAs substrate. Evaporation times marked for each curve are measure of the layer thickness with a conversion rate of about  $0.3 \mu\text{m/h}$ .

の格子定数が GaAs のそれと比べて小さいため、GaP の膜厚が薄い間は、GaAs にひばられているために生じたシフトと考えると説明できる。これらについては、現在研究が進行中である。

#### 謝辞

日頃御討論、御指導頂いている当研究所半導体部門・熊川征司教授、早川泰弘助手、電子物理部門豊田耕一講師に感謝いたします。2節・測定系のハード、ソフト両面にわたり御協力頂いた卒研生・加茂公朗氏（現 Y.H.P.）に感謝いたします。3節 MgO 微粒子に関しては、静岡大学工学部電気工学科・小村浩夫助教授、深谷充技官、同大学院修士課程学生・藤間信久氏、上杉浩氏、研究所材料部門・中西洋一郎氏、静大工短・以西雅章氏に負うところが極めて大であります。4節 BaTiO<sub>3</sub> 微粒子に関しては、工学部工業化学科・金子正治講師、村田製作所・小川敏夫氏、静岡

大学大学院修士課程学生・前田裕司氏に御協力頂きました。5節半導体ラマンに関しては、研究所応用物性部門・萩野実教授、同・宮尾正大助教授、前田裕司氏、半導体部門・佐野博之氏、同修士課程修了生・天野雅之氏（現 NTT）、卒研生・齊藤克之氏（現トッパン印刷）に御指導・御協力頂きました。このように本研究は、多くのかたがたの御指導、御協力により進められてきたものです。ここには名前を挙げなかったさらに多くの方がたを含めて心より感謝いたします。

#### 参 照 文 献

- 1) 水島三一郎、島内武彦：赤外線吸収とラマン効果（共立出版、1958）。
- 2) W. Hayes and R. Loudon: *Scattering of Light by Crystals* (John Wiley & Sons, 1978).
- 3) D. A. Long: *Raman spectroscopy* (McGraw-

- Hill, 1977).
- 4) G. Burns: *Mat. Res. Bull.* **6** (1971) 923.
  - 5) K. Ishikawa, N. Fujima and H. Komura: *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 973.
  - 6) N. B. Manson, W. von der Ohe and S. L. Chodes: *Phys. Rev.* **B3** (1971) 1968.
  - 7) A. Billat, R. Valet and J. P. Mon: *Proceedings of Second International Conference on Light Scattering in Solids, Paris* (1971) 301.
  - 8) A. Billat, J. P. Mon and M. Voisin: *Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids, Campinas, Brazil* (1975) 582.
  - 9) T. M. Haridasan: *Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids, Campinas, Brazil* (1975) 603.
  - 10) H. K. Böckelmann and R. G. Schlecht: *Phys. Rev.* **B10** (1974) 5225.
  - 11) A. A. Lucas: *Phys. Rev.* **162** (1967) 801.
  - 12) 林真至氏よりの私信。
  - 13) T. S. Chen, F. W. de Wette, Leonard Kleinman and D. G. Dempsey: *Phys. Rev.* **B17** (1978) 844.
  - 14) 小野周: 表面張力 (共立出版, 1980)。
  - 15) 久保輝一郎, 加藤誠軌, 藤田恭: *工業化学雑誌* **71** (1968) 114。
  - 16) J. A. Sanjurjo, E. Lopez-Cruz and G. Burns: *Phys. Rev.* **B28** (1983) 7260.
  - 17) 前田裕司, 野村卓志, 宮尾正大, 萩野実, 石川賢司: 1985年秋応物学会講演会発表予定。