

## 顕微ラマン分光法による材料の局所領域の キャラクタリゼーション

池田 照樹

### 1. はじめに

インドの C. V. Raman がラマン効果を発見したのは、1928年のことであるが、ラマン分光法が広く普及しはじめたのは1960年のレーザーの発明以後である。今日ではラマン分光法と言えば、レーザーを光源としていると考えてよい。レーザーラマン分光法は赤外分光法と同じような分子の振動に関する情報を与えるとして、1970年代には赤外分光法で測定困難な水溶液中のタンパク、核酸などの生体高分子の測定が広く行なわれ、その高次構造の推定に大きく寄与して来た。

マイクロアナリシスへの試みはレーザーを使い始めてまもなく行なわれ、1966年 M. Delhaye および M. Migeon は微小試料にレーザービームを集光し、ラマンスペクトルの測定を行なった<sup>1)</sup>。その後、数 $\mu\text{m}$ から数 $\text{nm}$ の液体、微量固体の測定も行なわれた<sup>2-4)</sup>。顕微ラマン分光法として本格的に登場したのは1974年のラマン国際会議でのときである。NBS(米国)の Rosasco ら<sup>5)</sup>と Lill 大学(フランス)の Delhaye ら<sup>6)</sup>によって独立に発表された。Rosasco らはレーザービームを極力絞り、数 $\mu\text{m}$ の粒子1個のラマン散乱光をできるだけ効率よく集めるシステムを考案した。Delhaye らは市販の顕微鏡と2次元マルチ検出器を使って、ラマンイメージと呼ばれる像を得る装置を開発している。これらのマイクロアナリシスの手法はエレクトロンマイクロプローブと対比してラマンマイクロプローブと呼ばれたが、その後顕微鏡をつけたラマン測定装置が各社から市販されるようになり、現在では顕微ラマン分光法として定着しつつある。新材料の開

発、高機能化が進む中でその評価法も今までにないものが要求されるようになり、顕微ラマン分光法の取り扱いの簡便さと状態分析ができるという特徴を生かして様々の分野で利用されるようになってきた。

ラマン分光法はマイクロアナリシスへの応用以外に共鳴ラマン効果、SERS、非線形ラマン効果など興味深い現象が多く、各分野での用途が今後ますます増大するものと思われる。これら全般については末尾の成書を参考にすると、ここでは顕微ラマン分光法の対象となる材料は何か、特徴は何か、さらにその原理とシステムを紹介し、最後に材料一般についての応用を述べる。

### 2. どのような材料が対象となるか

対象となる材料には様々なものがあるが、ここではその代表的なものとして顕微ラマン分光法を利用する目的を簡単に述べる。詳細は応用の章で述べる。

- ①半 導 体…太陽電池材料のアモルファスおよび結晶シリコンの構造解析。GaAs, AlGaAs など、局所領域の構造解析。ストレスの評価。製品の評価など。
- ②セラミックス…SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BN などのアモルファスおよび結晶構造解析。部分的結晶変態の分析、原料粉末、焼結体いずれも対象となる。
- ③高 分 子…フィルム中フィッシュアイなど異物の分析。局所領域での分子配向解析。導電性高分子の構造解析などに応用できる。
- ④炭素材料…炭素繊維一本一本の結晶化度の解析。局所領域のアモルファス、結晶構造解析。
- ⑤複合材料…繊維とマトリックスの界面構造解析。

材料の中でラマン分光法の原理や測定法上対象とならないもの、あるいは測定が困難なものがいくつかあ

\*Teruki IKEDA 日本分光工業(株)  
(〒192 八王子市石川町 2967-5)

る。まず、顕微ラマン分光法にかぎらずラマン分光法全体の問題として、レーザー光を試料に照射してラマン散乱光が出るかどうかという点である。ほとんどの化合物はラマン活性でありラマン光も出るが、金属のように大部分の光を反射し、吸収あるいは透過しないものでは検出できるだけのラマン光は出てこない。しかし、金属が酸化物あるいは窒化物などになれば当然ラマン光も観測され対象となり得る。次に可視領域の強いレーザー光を試料に照射するため、その光で反応したり、燃えたりするものは測定が困難である。特にレーザービームを1 $\mu$ m程度まで絞ったときは、光を吸収しやすいもの、着色した試料は注意を要する。また、そのレーザーの励起によってけい光が出るものがあり、ラマンスpekトルの測定を妨害するときがある。一般に顕微ラマン測定の場合、着色試料は燃えやすい問題とけい光の妨害でラマンスpekトルの測定がむずかしい。

### 3. 従来の局所分析法との相違

電子線やX線、イオンを使った従来のマイクロアナリシスの手法は、現在ではすでに確立された方法であるが、このような分析装置を使っているところでも顕微ラマン分光器の要求は大きい。これは顕微ラマン分光法が従来の方法では得られない特徴を持っているからである。顕微ラマン分光法の特徴は、レーザーラマン分光法が持っている特徴をそのまま局所分析に利用したようなもので、次のようなものがある。

(1) 取り扱いが容易である。

高真空を必要とせず、空气中常圧下で分析でき、取り扱いやメンテナンスが簡単である。もちろん真空下で実験することも可能である。測定したい部位を顕微鏡で観察しながらレーザースポットのところまでもってくればよい。

(2) 分子や結晶構造に関する情報が得られる。

電子線やイオンを使った手法は試料の形態(電子顕微鏡像)や元素に関する情報が得られないのに対し、顕微ラマン分光法は分子種、官能基、結晶構造、歪みなどに関する情報が得られる。さらに偏光顕微ラマン分光法を使えば結晶軸、結晶面、分子配向などの2次元あるいは3次元の知見も得ることができる。

(3) 非破壊分析および in situでの分析が可能である。

測定のために電極形成など試料の特別な前処理やサンプリングは必要ない。でき上がった製品をそのままの形で評価することもできる。貴重な試料は何ら加工

をすることがないので、他の分析にもう一度使用することも可能である。さらに顕微鏡下で試料の温度、圧力を変えたり、電圧をかけたりなどの in situの分析もできる。

## 4. 顕微ラマン分光法の基礎

### 4.1 ラマン効果

分極率 $\alpha$ (テンソル量)の分子に電場 $E$ (ベクトル量)が作用すると分極 $P$ (ベクトル)が誘起される。

$$P = \alpha E \quad (1)$$

振動数 $\nu_0$ の光の振動電場 $E$ は次の式で表わされる。

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2)$$

ここで $E_0$ は振幅、 $t$ は時間である。振動数 $\nu_0$ の光を分子にあてると誘起される分極は次のようになる。

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3)$$

分子を構成している原子核が振動数 $\nu_1$ で振動していると分子の電子配置も振動数 $\nu_1$ で振動していると考えられる。分極率 $\alpha$ は分子中の電子に依存するため、 $\alpha$ も振動数 $\nu_1$ で周期的に変化することになる。原子核の変位を $Q$ (基準座標)とすると、

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_1 t \quad (4)$$

となる。ここで $Q_0$ は振動の振幅である。振動の小さな振幅に対しては、 $\alpha$ は $Q$ の一次関数として次式のように近似できる。

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q \quad (5)$$

$\alpha_0$ は平衡位置での分極率、 $(\partial\alpha/\partial Q)_0$ は平衡位置における $Q$ の変化による $\alpha$ の変化率である。式(4)と式(5)を式(3)に代入すると

$$\begin{aligned} P &= \{\alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 \cdot Q_0 \cos 2\pi\nu_1 t\} E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + (\partial\alpha/\partial Q)_0 E_0 Q_0 \cos 2\pi\nu_1 t \cdot \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &\quad + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial\alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_1)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_1)t] \end{aligned} \quad (6)$$

となり、 $P$ は $\nu_0$ 、 $\nu_0 + \nu_1$ 、 $\nu_0 - \nu_1$ で振動する三つの部分からなる。古典電磁気学によれば $\nu$ で振動している電気双極子はその振動数の光を放出することはよく知られている。したがって式(6)では $\nu_0$ および $(\nu_0 \pm \nu_1)$ の光を放出することを意味している。 $\nu_0$ の光は照射した光と同一の振動数をもつレーリー散乱光であり、 $\nu_0 \pm \nu_1$ がラマン散乱光である。 $\nu_0 - \nu_1$ をストークス線、 $\nu_0 + \nu_1$ を反ストークス線と呼んでいる。このようにラマン線はレーリー散乱を中心に低周波側と高周波側に対称

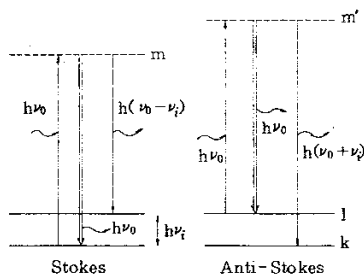


図1 ラマン効果

的に現れる。

式(6)から明らかなようにラマン散乱が現れるためには $(\partial\alpha/\partial Q) \neq 0$ 、すなわち振動によって分極率が変化するときに限られる。これは振動によって分子の双極子能率が変化するときのみ起る赤外吸収と対照的である。

ラマン散乱は分子系と電磁波との相互作用によって生ずるエネルギー準位の遷移を伴う量子的な現象で、その取り扱いには量子論によらねばならない。ラマン効果の量子論は成書<sup>7,8)</sup>を参考にすると、ここではその結果だけを述べる。初期状態kにある分子が最終状態lへに遷移するとき、ラマン散乱強度 $I_M$ は次式で表わされる。

$$I_M = (8\pi/3c^3) I_0 \omega^4 \sum_{\rho\sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{kl}|^2 \quad (7)$$

ここで $I_0$ は照射光強度、 $\omega$ はラマン線の角振動数である。ストークス線のときは $\omega = 2\pi(\nu_0 - \nu_k)$ 、 $\nu_0$ 、 $\nu_k$ はそれぞれ照射光とラマン線の振動数である。 $(\alpha_{\rho\sigma})_{kl}$ はkからlへの遷移に関する分極テンソルの $\rho\sigma$ 成分で次式で表わされる。

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{kl} = \frac{1}{\hbar} \sum_m \left\{ \frac{(M_{km})_{\rho} (M_{ml})_{\sigma}}{\nu_{ml} - \nu_0 + i\gamma_m} + \frac{(M_{km})_{\sigma} (M_{ml})_{\rho}}{\nu_{km} - \nu_0 + i\gamma_m} \right\} \quad (8)$$

ここで $(M_{km})_{\rho}$ はk状態とm状態の遷移モーメントの $\rho$ 成分である。mはk、l以外のすべての電子振動状態を表す。 $\gamma_m$ はm状態のダンプングファクター、 $\nu_{km}$ は状態k、m間の振動数である。式(7)、(8)はラマン効果がm状態に関しての情報を含んでおり、式(8)は二光子過程を表す式でm状態を中間状態として一光子を吸収し、さらに一光子を吸収する現象を意味している。また、式(8)より $\nu_0$ が $\nu_{km}$ (または $\nu_{ml}$ )に近づいたとき、分母が小さくなり、 $\alpha_{\rho\sigma}$ は非常に大きくなる。結果としてラマン散乱強度は異常に強くなる。これは共鳴ラマン効果と呼ばれ、通常見られない現象が多く現れる。式(7)より、ラマン散乱強度は $(\nu_0 - \nu_k)^4$ に比例する。

表面

$\nu_0$ は物質によって決る振動数だから、 $\nu_0$ すなわちレーザー光の振動数が大きいほど(短波長の光を用いるほど)強いラマン散乱が得られることになる。しかも、その効果は4乗と大きい。たとえば、632.8 nm(He-Neレーザー)と488 nm(Ar<sup>+</sup>レーザー)を比較した場合は2.8倍の差が出る。また、ラマン強度は照射光強度 $I_0$ に比例し、大きい輝度を有するレーザー光などが有利である。

ここでは主に分子のエネルギー準位間の遷移について説明したが、固体物理ではフォノン、マグノン、プラズモンなどのラマン遷移についても大きな情報が得られる。

#### 4.2 ラマン散乱測定装置

マクロ(顕微に対して便宜的にこう呼ぶ)ラマン測定装置の原理はけい光スペクトル測定装置とほぼ同じである。違いは光源に強いレーザー光を使うこと、ラマン光が非常に弱いため迷光の少ない明るい分光器と高感度の検出系が必要なことである。また観測方向はけい光と同じく、一般にはレーザー照射方向に対して直角方向から観測するが、同方向(レーザーの進行方向)から観測する前方散乱法、逆方向から観測する後方散乱法などがある。顕微ラマンではビーム径を1 $\mu$ m程度まで絞ること、試料面を高倍率で観察するため一般には後方散乱法を用いる。図2にレーザーラマン分光光度計のブロックダイアグラムを示した。使用するレーザー光源は、Ar<sup>+</sup>レーザー(波長514.5 nm、488 nmを多用する)、He-Neレーザー(632.8 nm)、Kr<sup>+</sup>レーザー(647.1 nm、530.9 nm)、Ne<sub>2</sub>レーザー、YAGレーザー、波長可変の色素レーザーがある。分光器はレーリ散乱光と弱いラマン散乱光を分離するため、通常はダブルモノクロメータを用いる。さらに低迷光が必要なときはトリプルモノクロメータを使う。検出器は光電子増倍管を使うのが一般的だが、最近では高速測定ができるマルチチャンネル検出器も普及してきた。マルチチャンネル検出器は512あるいは1024個のエレメントを持ち、測定時間を考慮すると光電子増倍管より1~2桁S/Nがよいデータが得られる。しかし、

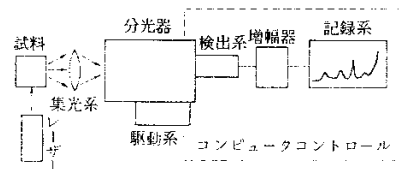


図2 レーザーラマン分光光度計のブロックダイアグラム

マルチ測定の場合は第一モノクロと第二モノクロメータの中間スリットを大きく開ける必要があり、レーリ-散乱光の強い固体の低波数測定は困難である。このときは小型のフィルター分光器（一度分光した後、中間スリットでレーリ-光をカット、二つ目の分光器で分散をもとにもどす装置）でレーリ-散乱をカットした後大型シングルモノクロメータで分光、マルチ検出器の素子上に結像させる。

マクロ測定でもレーザーのビーム径は通常50~100 $\mu\text{m}$ （組み合わせレンズにより15 $\mu\text{m}$ 程度まで絞れる）まで絞っているため、試料部が肉眼で見える程度の大きさであれば、充分ラマンスペクトルの測定が可能である。液体であればキャピラリーガラスにつめて測定する。数 $\mu\text{l}$ あれば充分である。

#### 4.3 顕微ラマン測定装置

序論で述べたNBSのRosascoらが使用した装置は市販のラマン分光光度計の試料室の部分改造したようなものである<sup>9)</sup>。彼らはレーザー光を極力絞り、散乱光をできるだけ効率よく集めるよう工夫した。ラマン集光用に楕円体ミラーを使っている。この考え方はラマン光が弱くなる顕微ラマン分光法では、現在も大切である。

Lill大学のDelhaye<sup>10)</sup>らは、凹面ホログラフィック回折格子を2枚持った分光器を使用した。彼らが開発した装置はMOLE (Molecular Optics Laser Examiner)という商品名で販売された。この装置はいく

つかの異なる使い方ができる。光学系を図3に示した。まず一点の顕微ラマンスペクトルを通常のホテル測定と高速のマルチチャンネル測定ができること。さらにレーザービームをある特定の微小部分で回転照射し、試料特有のラマン線でラマンイメージを観察することである。図4にこの作動原理を示した。白色光をあてたときの顕微鏡像やレーリ-散乱光での像はA、B、Cの三つの物質が見える。分光器のラマンシフトをA、B、Cのそれぞれに特有ラマン線の位置にセットしたときに、それぞれのラマン像を観察することができる。このシステムは試料のラマン強度が強く、しかもバックグラウンドがないときはラマン顕微鏡と呼ぶ

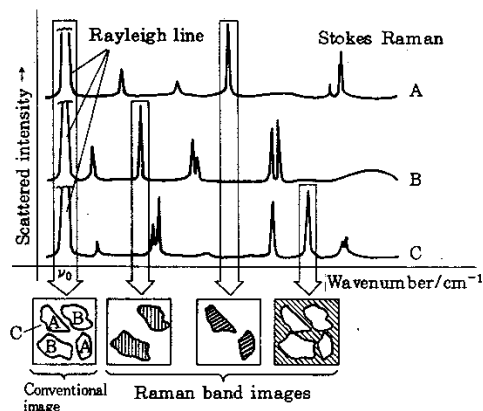


図4 ラマンイメージ観測の原理

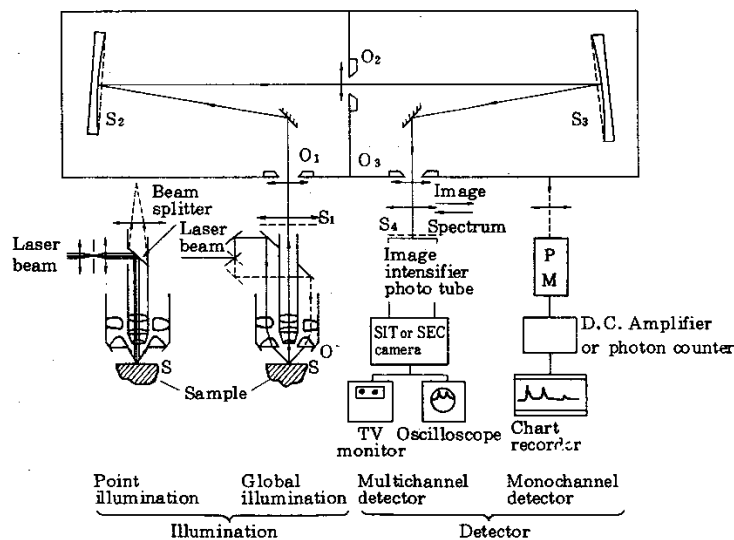


図3 MOLEの光学系(イメージ、マルチ、ホテル測定)  
S: 試料面 O: 対物レンズ S<sub>1</sub>-S<sub>4</sub>, O<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>: 中間鏡