# 応用講座2 軟X線分析

# 兵庫県立大学大学院工学研究科 村松康司

### 1. はじめに

一般に,波長が約0.1~数十 nm の軟X線は物質に対する透過能が低く,薄い空気層によっても容易 に吸収されます。これは物質の中の軌道電子と軟X線との相互作用が強いためであり,逆に軟X線を プローブとしてこの相互作用を観測すれば,電子状態や化学状態に関する分析情報を引き出すことが できます。本講座では,軟X線と物質との相互作用,および軟X線放射光をプローブとした代表的な 三つの軟X線分析法(吸収分光法,光電子分光法,発光分光法)の原理と特徴について概説します。

#### 2. 軟X線と物質との相互作用

E = h v

1905年にアインシュタイン(A. Einstein, 1879-1955)は、電磁波が光子とよばれる量子であり波と粒子の性質を兼ね備えていることを明らかにしました。電磁波のエネルギーEは振動数  $\nu$ とプランク定数 h (6.62608 x 10<sup>-34</sup> Js)を用いて(1)式で表されます。

ここで、振動数を波長 $\lambda$ に換算し、Eと $\lambda$ をそれぞれ eV とA (1A = 10<sup>-10</sup> m)の単位で表すと (2) 式が得られます。

 $E \lambda = 12398$  [eV Å]

(2)

(1)

つまり電磁波のエネルギーと波長は反比例の関係にあります。ここで,波長が短い(エネルギーが高い)電磁波は粒子性が顕著で,反対に波長が長い(エネルギーが低い)と波動性が顕著になります。

なお,(2)式はエネルギーと波長の換算式な ので,簡単に  $E \lambda \Rightarrow 12400$  [eV Å]と覚 えておくと何かと役立ちます。電磁波の種類 と波長・エネルギーとの関係を図1に示しま す。一般に,放射光は赤外光から硬X線に至 る非常に幅広い領域をカバーする電磁波で すが,本講座で扱う軟X線は紫外線よりも短 波長で,X線の中でも長波長の領域に相当し ます。つまり軟X線の波長は約0.1〜数+ nm で,エネルギーに換算すると数+ eV〜数 keV の領域になります。

さて,物質を構成する原子を考えます。原 子核の回りに存在する電子は量子数で規定 されるいくつかの電子殻(K殻,L殻,M殻…) に収容されます。各殻の電子がもつ結合エネ ルギーを図2に示します。軟X線に相当する



図1 電磁波の種類と波長・エネルギーとの関係。

数十 eV〜数 keV の領域をみると, 軽元素の内殻から重元素の外殻がちょうどこのエネルギー範囲と重 なります。したがって、軟X線を物質に照射すると、軽元素の内殻電子や重元素の外殻電子としばし ば相互作用を起こします。この相互作用の概念図を図3に示します。エネルギーhvのX線が物質に入 射すると、この変動電場によって物質中の電子が揺すられます。このとき、量子論で遷移が許される エネルギー準位間のエネルギーと入射X線のエネルギーが一致すると、電子は運動状態をかえて高い エネルギー準位に移ります(励起)。この励起状態は不安定であり、エネルギーを放出して元の安定な 基底状態に戻ります。この過程を緩和過程とよび,光の形でエネルギーを放出する放射緩和過程と, 熱エネルギーとして放出する無放射緩和過程に大別されます。入射X線のエネルギーが結合エネルギ ーよりも十分に大きい場合には、電子は真空準位まで到達し束縛状態から解放されて物質の外へ飛び 出します。この電子を光電子とよび、これをとらえる分光法がX線光電子分光法(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) です。また、この作用で入射X線が吸収されることを光電吸収とよび ます。光電子が飛び出したあとに空孔が残りますが、これも不安定な励起状態であり、この放射緩和 過程で放出されるX線(特性X線または蛍光X線)をとらえる分光法がX線発光分光法(XES: X-ray emission spectroscopy) です。軟X線と物質との他の作用として、入射光とは別の方向に再び光を放 出する過程、すなわち散乱があります。散乱光のエネルギーが入射光のエネルギーと変わらない散乱 が弾性散乱であり、電子との相互作用でエネルギーが変化する散乱が非弾性散乱です。このような散



図 2 結合エネルギーと原子番号との関係。

乱作用によって入射X線が吸収されることを散乱吸 収とよびます。したがって、X線が物質に吸収される のは、光電吸収と散乱吸収の作用によります。なお、 物質と相互作用せずにX線が素通りするのが透過で す。



図 3 軟X線と物質との相互作用を表す 概念図。 一般に、試料を透過するX線強度Iは(3)式のランベルト・ベールの法則で表すことができます。

$$I = I_0 e^{-\mu \rho I}$$

ここで、*I*0は試料に入射するはじめのX線強度、 断面積に相当する質量吸収係数です。様々な元 素 (N, O, Si, Ca, Fe) の質量吸収係数とX線 エネルギーとの関係を図4に示します。どの元 素もエネルギーが低く(波長が長く)なるにつ れてμの値が一様に大きくなります。これは, 散乱吸収の成分です。しかし、元素ごとにとこ ろどころμの値が大きく変化するところがあ ります。これは光電吸収による成分を示し、対 応する電子殻のエネルギー位置に現れます。K 殻電子の放出にともなうエネルギー位置を K 吸収端, *L* 殻のところを *L* 吸収端とよびます。 軟X線領域の質量吸収係数は10<sup>3</sup>~10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> と硬 X 線領域の値にくらべて非常に大きく,し かも空気の主成分である窒素と酸素の吸収端 が 400~500 eV 領域にあるため、空気も含め て物質に対する軟X線の透過能が低いことを ここから理解できます。

入射X線のエネルギーに対する物質の質量 吸収係数あるいは吸光度(に相当する信号強 度)を測定する方法がX線吸収分光法(XAS: X-ray absorption spectroscopy)です。通常は, 図 5 に示すように吸収端に着目してスペクト ルを測定します。まず,吸収端エネルギーは元 素に固有であるため,この位置から元素の同定 ができます。また一般に,吸収スペクトルには 吸収端付近に大きな形状変化が現れ,これより も高いエネルギー領域には緩やかな波打ち形 状が現れます。前者をX線吸収端構造 1は試料の厚さ, ρは試料の密度, μはX線の吸光

(3)



図 4 窒素,酸素,シリコン,カルシウム,鉄 の質量吸収係数。



図5 X線吸収スペクトルの形状。

(XANES: X-ray-absorption near-edge structure),後者を広域X線吸収微細構造(EXAFS: Extended X-ray-absorption fine structure)とよび、両者をあわせてX線吸収微細構造(XAFS: X-ray-absorption fine structure)とよび、した第一の表示なのであり、このスペクトルを詳細に解析すると原子間距離を決定することができます。一方、XANES は内殻電子の非占有軌道への遷移に起因するので、これを解析すると電子状態の情報を引き出すことができます。硬X線に比べてエネルギーの低い軟X線領域のXAFS ではXANES

が状態分析に多用されることと、EXAFS については他の講座で詳細に解説されるので、以下、本講座の軟X線吸収分光法では XANES を取り上げます。

## 3. 軟X線分析法

軟X線をプローブとする代表的な電子遷移過程の概略図を図 6 に示します。軟X線の吸収により内 殻電子が非占有軌道(伝導帯)へ遷移する内殻励起過程を観測するのが軟X線吸収分光法(前述のよ うにここではXANES)であり,ここから非占有軌道に関する電子状態情報を引き出すことができます。 また軟X線吸収により放出された光電子を観測するのが軟X線光電子分光法であり,ここから光電子 の放出元である占有軌道の電子状態情報を引き出すことができます。軟X線吸収により生じた励起状 態の緩和過程として内殻空孔を占有軌道の電子が埋めますが,このとき放射緩和過程として放出され るを軟X線を観測するのが軟X線発光分光法です。ここから占有軌道の電子状態情報を引き出すこと ができます。なお、内殻空孔のもう一つの緩和過程として,エネルギーが価電子の放出に使われる場 合があります。この放出電子をオージェ電子とよび,これを観測するのがオージェ電子分光法です。 ここからも占有軌道の情報を引き出すことができます。

以下,軟X線吸収分光法,軟X線光電子分光法,軟X線発光分光法の特徴について,実際のスペクトルを示しながら簡単に説明します。



図6 軟X線をプローブとする代表的な電子遷移過程の概略図。

# (1) 軟X線吸収分光法 (XANES)

ランベルト・ベールの法則に従う吸収分光法では, 試料に入射する光の初強度 Ioと試料を透過した光の強 度 I を測定し, 吸光度 A= -log(I/I<sub>0</sub>)を光のエネルギーま たは波長に対してプロットすることによって吸収スペ クトルを描きます。しかし、前述したように軟X線の 物質に対する透過能が非常に小さいため、通常の測定 では透過X線の強度を測定することが困難です。そこ で、軟X線吸収分光法では吸収にともなう様々な物理 現象をとらえ、その信号強度が吸光度に相当するとみ なしてしばしば吸収スペクトルを描きます。1970年代 に測られたプラセオジウム (Pr) の軟X線吸収スペク トルを図7に示します。ここでは、透過法で測定した Pr 薄膜の吸収スペクトル(点線)と、試料表面から放 出される光電子の検出量(Photoelectric yield)を縦軸 にプロットしたスペクトル (実線)を比較し、両者が ほぼ同一のスペクトル形状であることが示されていま す。つまり, 試料から放出される電子の量を測定でき れば、透過法が使えない試料でも軟X線吸収スペクト ルを描くことができるのです。このように電子をとら える方法を電子収量(Electron yield)法とよびます。 試料から放出される電子としては光電子の他にオージ ェ電子や二次電子があります、特定のエネルギーをも つ電子を選別する方法を部分電子収量(PEY: Partial electron yield) 法, エネルギーを選別しない方法を全 電子収量(TEY: Total electron yield)法,オージェ電



FIG. 1. Comparison of photoelectric yield (solid curve) and absorption (dashed curve) spectra for Pr.



FIG. 2. Energy region of fine structure, yield (solid curve) and absorption (dashed curve) for Pr. The vertical lines are the result of an atomic calculation (Ref. 19); the length of the lines represents the oscillator strength.

図 7 透過法と電子収量法で測定したプ ラセオジウムの軟X線吸収スペクトル。 [W. Gudat and C. Kunz, *Phys. Rev. Lett.*, 29, 169-172 (1972)]

子をとらえる方法をオージェ電子収量(AEY: Auger electron yield)法とよびます。このうち,試料 に流れる電流(試料電流またはドレインカレント)を測るだけで比較的簡単に全電子収量が得られる ので,全電子収量法は多くの軟X線吸収測定に利用されています。また,試料から放出される蛍光X 線をとらえる蛍光収量(FY: Fluorescence yield)法もバルク敏感な手法として多用されています。

CK吸収端における典型的炭素化合物の全電子収量軟X線吸収スペクトルを図8に示します。このス ペクトルは3000程度の分解能(E/ΔE)で測定されたものであり,吸収端近傍において化合物ごとに 異なる微細構造が観測されます。この微細構造は各化合物における非占有軌道の電子状態を反映して おり,量子論的手法による解析からその成因が説明できます。したがって,軟X線吸収分光法を用い れば,電子状態や化学状態に関する状態分析が可能となります。また,化合物に特徴的なスペクトル 形状を指紋分析として利用することもできます。なお,同様な分析情報を与える実験室系手法として 電子エネルギー損失分光法(EELS: Electron energy loss spectroscopy)がありますが,分解能の点



で放射光を用いた軟X線吸収分光法にいささか及ばないのが現状です。

図 8 CK吸収端における典型的炭素化合 ラ 物の全電子収量軟X線吸収スペクトル。 ン



図 9 入射角 θ を変化させて測定したグ ラファイト,カーボンブラック,ダイヤモ ンドの軟X線吸収スペクトル。

通常,シンクロトロンにおいて水平面内の軌道を周回する電子から放射される放射光は水平面内に 直線偏光しています。この偏光性を利用すると物質の配向性に関する情報を引き出すことができます。 炭素六角網面構造が積層し高い配向性を示すグラファイト(HOPG: Highly oriented pyrolytic graphite)と炭素六角網面構造が乱雑に並ぶカーボンブラック,およびダイヤモンドについて,試料 面に対する放射光の入射角を変えながら測定した軟X線吸収スペクトルを図 9 に示します。グラファ イトでは285.5 eV のピーク強度が入射角に対して大きく変化するのに対し,カーボンブラックとダイ ヤモンドではこのような入射角依存性がみられません。グラファイトで観測される285.5 eV のピーク は炭素六角網面に対して垂直方向にのびる 2pz (π\*)軌道への 1s 軌道電子の遷移に起因し,このπ\* ピーク強度は入射直線偏光に対するπ\*軌道の射影成分に比例します。したがって,配向性の高いグラ ファイトのスペクトルでは,入射角に対して変化するπ\*軌道の射影成分を反映した角度依存性が観測 されます。一方,配向性のないカーボンブラックやダイヤモンドのスペクトルには角度依存性が現れ ません。つまり,軟X線吸収スペクトルの入射角依存性測定から物質の配向性(または化学結合の方 向)について分析することができます。 (2) 軟X線光電子分光法

いま,図10に示すようにX線照射による光電効果で内殻軌道から真空準位に放出される光電子を考 えます。励起X線のエネルギーを hv,電子が束縛されていたときの結合エネルギーを EB,フェルミ 準位と真空準位のエネルギー差に相当する仕事関数を φ,光電子の運動エネルギーを EKとすると,こ れらの間には次の関係が成立します。

$$E_B = h \nu - E_K - \phi \tag{4}$$

光電子分光法で測定するのは  $E_K$ であり,通常は  $h_{\nu} \ge \phi$ が既知なので,(4)式から  $E_B$ すなわち電子 軌道のエネルギーを決めることができます。ただし軟X線励起の場合,検出される光電子は試料表面 から数 nm 程度の深さから脱出するものに限られるので,得られる情報は試料表面に関するものとい うことに留意しなければなりません。

結合エネルギーEBに対して光電子強度をプロットしたものが光電子スペクトルであり、このスペク トル形状から占有軌道に存在する電子の分布(電子状態)がわかります。ただし、その分解能は検出 器である電子エネルギーアナライザーの分解能に加え、(4)式からわかるように励起X線の分解能が 重畳します。例として、ウラン化合物 UPd2Al3の価電子帯光電子スペクトルを図 11 に示します。ここ では、実験室系のX線管球で得られる AlKα線を励起線としたときと、SPring-8 の軟X線ビームライ ン BL23SUにおいて単色放射光を励起線としたときを比較します。両測定における電子エネルギーア ナライザーの分解能はほぼ同程度ですが、放射光の単色幅が AlKα線よりもはるかに小さいため、ス ペクトルの分解能 ΔE は AlKα線で励起した場合の 1.1eV に対して、放射光励起の場合はそれよりも 一桁小さく 0.1eV 以下となります。その結果、AlKα線で励起した場合にはフェルミ準位の位置も定 かではないブロードなスペクトル形状であるのに対し、放射光励起のスペクトルではシャープなフェ ルミエッジ形状と複雑な微細構造が明瞭に観測できます。このように、電子エネルギーアナライザー と放射光軟X線分光技術の目覚ましい高分解能化によって、放射光を用いた軟X線光電子分光法は非 常に微細な電子状態をとらえる表面分析技術として活躍しています。



図 10 光電子放出過程におけるエネル ギーの収支関係。



図 11 UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>の軟X線光電子スペクト ル。[藤森伸一博士 (JAEA)の好意による]

(3) 軟X線発光分光法

内殻励起状態の緩和過程では、(特性または蛍光) X線 の放出とオージェ電子の放出が競争的に起こります。こ のうち、X線の放出割合(蛍光収率)は図12に示すよう に、軽元素ほど低くなります。例えば原子番号6の炭素 では、KX線放出が0.1%程度であり、圧倒的にオージェ 電子放出が起こります。つまり、軽元素の発光X線強度 は弱く、これを十分な強度で検出するには非常に強い励 起線で多くの内殻空孔を生成させることが必要となりま す。なお、軽元素のKX線や重元素の多くのLX線は軟 X線領域に相当します。このため、X線管球を励起源と する実験室系X線分光装置では、一般に炭素のような軽 元素の軟X線発光を高分解能で測定することができませ



図12 蛍光収率と原子番号との関係。

ん。偏光電磁石光源からの(単色)放射光でも強度が足りず,1980年代に挿入光源(アンジュレータ)の高輝度放射光が利用できるようになってようやく軽元素からの軟X線を高分解能で分光・検出する ことが可能となりました。

高輝度放射光を励起線として測定した典型的な炭素化合物(図8と同じもの)のCKX線発光スペク



図 13 典型的な炭素化合物の放射光励起 CKX線発光スペクトル。



トルを図13に示します。これは選択則にしたがって

図 14 出射角 θ を変化させて測定したグ ラファイト,カーボンブラック,ダイヤモ ンドの CKX線発光スペクトル。

2p 軌道電子が 1s 空孔に遷移するときに放出される軟X線のエネルギー分布であり,基本的に 2p 軌道 の電子状態密度を反映します。したがって,化合物ごとに異なる電子状態がスペクトルの形状変化と して明瞭に現れ,このような軟X線発光スペクトルから占有軌道の電子状態や化学状態に関する状態 分析,さらには指紋分析を行うことができます。また,図14に示すように軟X線発光測定においてX 線の出射角依存性を調べることにより,図9に示した軟X線吸収スペクトルの入射角依存測定と同様 に,物質の配向性に関する情報も引き出すことができます。

占有軌道の情報を引き出す軟X線発光分光法と,非占有軌道の情報を引き出す軟X線吸収分光法を 組み合わせると,バンドギャップ構造を詳細に解析することができます。特に,X線の発光過程と吸 収過程は選択則に従うため,元素と電子軌道を選別できるという他の手法にはない利点があります。 ワイドギャップ半導体として期待されるホウ素注入ダイヤモンドにおいて,ホウ素の側からバンドギ ャプを調べた結果を図15に示します。ホウ素濃度が77ppmと920ppmの試料ではBKX線発光スペ クトルの高エネルギー端直上に小さな吸収ピークが観測されます。この吸収ピークはホウ素に生じる アクセプター準位であり,このホウ素注入ダイヤモンドは p型半導体の電子状態にあることがわかり ます。またこの軟X線発光・吸収スペクトルは分子軌道計算で算出される電子状態密度でほぼ再現で きます。ホウ素濃度が71000ppmもの高濃度になると吸収スペクトルと発光スペクトルが重なり,金 属的な電子状態に変化することがわかります。なお、炭素の側から測定したスペクトルもほぼ同様な バンドギャップ構造を示すことが確認されています。このように、軟X線発光・吸収分光法はバンド ギャップ解析の強力な分析手法であるといえます。



図 15 ホウ素注入ダイヤモンドの軟X線発光・吸収スペクトル(左)と,分子 軌道計算によるスペクトル解析。

また,励起エネルギーを吸収端近傍で変化させながら軟X線発光スペクトルを測定すると,通常の 蛍光X線ではなく,共鳴非弾性X線散乱またはX線ラマン散乱という興味深い物理現象をとらえるこ とができます。このような軟X線発光の励起エネルギー依存性測定は通常の実験室系装置では困難で あり,今後,放射光ならではの新しい分析技術として発展すると思われます。

#### 4. おわりに

軟X線放射光をプローブとする軟X線分光法を用いると実験室系手法ではいささか難しい高度な状態分析ができることをおおよそ理解できたと思います。しかし紙面の都合から,各分析法の詳細,選択則や量子論的手法による解析,さらには実験装置については省略せざるを得ませんでした。これらについては文末の参考図書や論文を参照願います。

軟X線分析実験は基本的に真空下で行う必要があるため、実験上の制限が常につきまといます。こ のような困難にもかかわらず、他の手法では得難い重要かつ貴重な分析情報が得られるために軟X線 分析がなされるのですが、実験装置と切り離して軟X線分析技術を考えることはできません。最近で は、真空下で保持しづらい液体試料を測定するための特殊セルや、反応ダイナミクスをその場観察す る測定系の開発など装置技術の進歩が目覚ましく、これらが新しい軟X線分析技術の開発につながっ ています。また、これまで主に学術的な対象を扱ってきた軟X線分光法が工業材料の分析・評価にも 利用されつつあり、今後、学界・産業界交えて軟X線分析法の活躍範囲が拡大することは間違い有り ません。このようにエキサイティングな研究分野である軟X線分析研究に若い皆さんが興味を抱いて もらえると幸いです。

## 【参考図書】

『シンクロトロン放射光の基礎』大柳宏之編(丸善, 1996年)

『放射光科学入門』渡辺誠, 佐藤繁編(東北大学出版会, 2004年)

『実験化学講座 10,物質の構造 II,分光下,第5版』日本化学会編(丸善,2005年)

『軟X線吸収分光法~XAFS とその応用~』太田俊明編(アイピーシー,2002年)

『X線吸収微細構造~XAFSの測定と解析~』宇田川康夫編(学会出版センター, 1993年)

『X線光電子分光法』日本表面科学会編(丸善, 1998年)

『X線分光分析』加藤誠軌編(内田老鶴圃, 1998年)

[NEXAFS Spectroscopy] J. Stöhr, (Springer-Verlag, 1992)

[Vacuum Ultraviolet Spectroscopy] J. A. Samson, D. L. Ederer (Academic Press, 2000)

Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation D. Attwood (Cambridge University Press, 1999)