

# 蛍光・吸収分析

—軟 X 線領域—

村松 康 司

## 1 放射光軟 X 線分光

X 線はおおよそ 4 keV を境にして高エネルギー領域の硬 X 線と低エネルギー領域の軟 X 線に大別される。実験室で用いられる X 線管は電子線を金属に照射することで X 線を発するが、これは主に硬 X 線の利用に適する。一方、軟 X 線については実験室系での適切な光源がほとんどなく、加速器を用いたシンクロトロン放射光が軟 X 線光源の独壇場となっている。

軟 X 線は原子・分子の軌道電子と相互作用して、軟 X 線吸収、電子放出、軟 X 線発光・散乱などの物理現象を起こす。したがって、放射光軟 X 線を用いてこれらの物理現象を観測・解析することにより、原子・分子の電子状態や化学状態を詳細に明らかにすることができる。これが放射光軟 X 線分光であり、原子・分子・電子の観点からの材料開発が重要な 21 世紀の物質科学・工学に対して、学术界のみならず産業界にも急速に発展・普及している。

放射光軟 X 線分光では、X 線吸収分光 (XAS: X-ray absorption spectroscopy), X 線発光分光 (XES: X-ray emission spectroscopy), X 線光電子分光 (XPS: X-ray photoemission spectroscopy) が三大分光であるが、本稿では軟 X 線の XAS と XES に絞ってその原理と最近の分析実例を紹介する。

### 1.1 軟 X 線と物質との相互作用

軌道電子の結合エネルギーは数十 eV から約 100 keV にまでおよび、これは X 線のエネルギーにほぼ符合する。このうち、軽元素の内殻軌道から重元素の外殻軌道に至る結合エネルギーが軟 X 線のエネルギーに相当し、軟 X 線分光ではこれらの軌道電子と軟 X 線との相互作用で生じる分析情報を抽出する。

X 線と物質との相互作用の概念図を図 1 に示す。エネルギー  $h\nu$  の X 線が物質に入射すると、この変動電場によって軌道電子が揺さぶられる。このとき選択則で許容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、電子は運動状態を変えて高い空準位に移る (励起)。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、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す (イオン化)。この放出電子を光電子とよび、これをとらえる分光法が XPS である。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ぶ。励起またはイオン化によって内殻空孔ができる状態は不安定であり、エネルギーを放出して安定な基底状態に戻る。この緩和過程は電磁波としてエネルギーを放出する放射緩和過程と、熱エネルギーを放出する無放射緩和過程に大別される。内殻空孔の放射緩和過程で放出される X 線 (蛍光 X 線) をとらえる分光法が狭義の XES である。その他の作用として、入射光とは別の方向に再び電磁波を放出する散乱があり、これによって入射 X 線が吸収されることを散乱吸収とよぶ。したがって、X 線吸収は光電吸収と散乱吸収の和となり、これをとらえる分光法が XAS である。

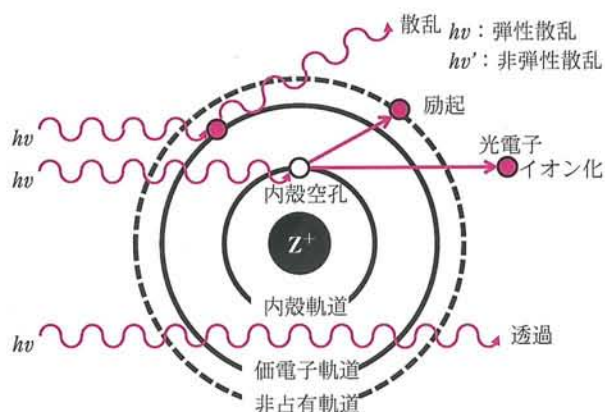


図 1 X 線と物質との相互作用の概念図

エネルギーが一致すると、電子は運動状態を変えて高い空準位に移る (励起)。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、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す (イオン化)。この放出電子を光電子とよび、これをとらえる分光法が XPS である。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ぶ。励起またはイオン化によって内殻空孔ができる状態は不安定であり、エネルギーを放出して安定な基底状態に戻る。この緩和過程は電磁波としてエネルギーを放出する放射緩和過程と、熱エネルギーを放出する無放射緩和過程に大別される。内殻空孔の放射緩和過程で放出される X 線 (蛍光 X 線) をとらえる分光法が狭義の XES である。その他の作用として、入射光とは別の方向に再び電磁波を放出する散乱があり、これによって入射 X 線が吸収されることを散乱吸収とよぶ。したがって、X 線吸収は光電吸収と散乱吸収の和となり、これをとらえる分光法が XAS である。

### 1.2 軟 X 線吸収・発光分光

XAS と XES の電子遷移過程を図 2 に示す。前述したように、選択則で許容される準位間のエネルギーと入射 X 線エネルギーが一致すると、内殻電子は非占有軌道 (伝導帯) に励起される。この過程で観測される吸収スペクトルを X 線吸収端構造 (XANES: X-ray-ab-



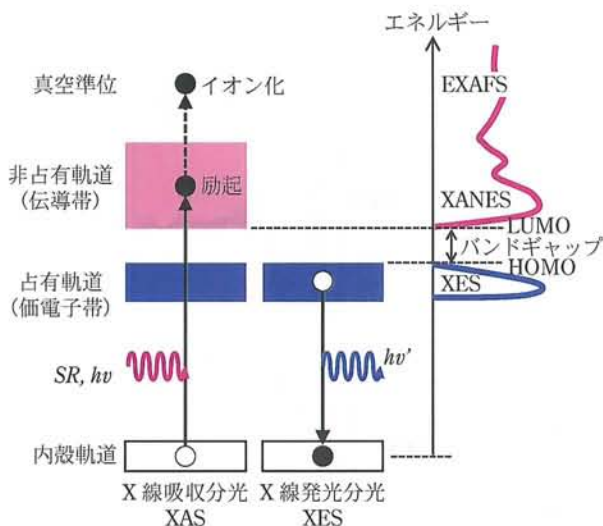


図2 X線吸収分光 (XAS) と X線発光分光 (XES) の電子遷移過程

sorption near-edge structure) とよび、非占有軌道の電子状態や化学状態の分析情報が得られる。なお、入射 X 線エネルギーが高くイオン化した場合のスペクトルは光電子波の干渉で生じる広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS: extended X-ray-absorption fine structure) とよばれ、原子の空間配置に関する情報が得られる。このように XAS は XANES と EXAFS に大別されるが、軟 X 線の XAS による分析では主に XANES を利用する。X 線吸収の放射緩和過程として、占有軌道 (価電子帯) の電子が内殻空孔に遷移して X 線を放射する。これを観測するのが XES であり、占有軌道の分析情報が得られる。したがって、XAS と XES からそれぞれ非占有軌道と占有軌道の相補的な分析情報が得られ、両者を組み合わせることにより元素選択的かつ軌道選択的にバンドギャップを解析することが可能となる。

一般に、試料を透過する X 線強度  $I$  は式 (1) のランベルト-ベールの法則で表される。

$$I = I_0 e^{-\mu \rho L} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $I_0$  は入射 X 線強度、 $L$  は試料の厚さ、 $\rho$  は試料の密度、 $\mu$  は X 線の吸収断面積に相当する質量吸収係数である。軟 X 線領域の  $\mu$  値は  $10^3 \sim 10^5 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  程度で硬 X 線領域の値に比べて大きく、その結果軟 X 線は物質に容易に吸収される。特に、窒素と酸素の K 吸収端が 400~500 eV 領域にあり軟 X 線は空気に容易に吸収される。このため、通常、軟 X 線分光実験は高真空中で行う。

放射光軟 X 線ビームラインの構成を図 3 に示す。一般にこれらの装置は  $10^{-4} \sim 10^{-8} \text{ Pa}$  の高真空中に保たれる。蓄積リングからの放射光はビームライン分光器で分光され、光強度モニターを通過した後、試料に照射される。試料から光電吸収によって光電子や、オージェ電子さらには二次電子などの電子が放出される。これを電子

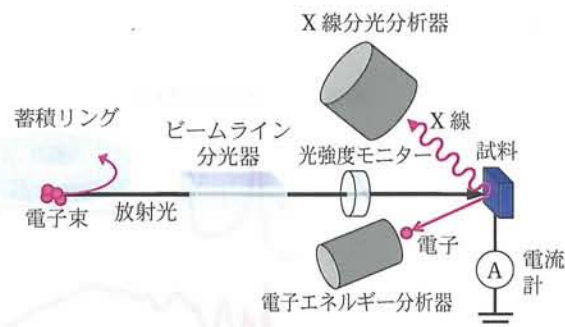


図3 放射光軟 X 線ビームラインの構成

エネルギー分析器で検知すれば電子分光となる。放出電子をとらえながらビームライン分光器を走査すると電子収量 (EY: electron yield) XAS となる。このとき、電子エネルギー分析器で放出電子のエネルギーを選別すると部分電子収量 (PEY: partial electron yield) 法、エネルギー選別せずにすべての電子を取り込むと全電子収量 (TEY: total electron yield) 法とよぶ。また、試料を導線で結線して試料電流を検知すれば簡単に TEY 法による XAS 測定ができ、透過法が困難な軟 X 線吸収分光では多用される。なお、軟 X 線領域において固体中電子の平均自由行程は数 nm オーダーであり、EY 法の観測領域は試料表面から数 nm の表面近傍となる。光電吸収の二次過程として放射される X 線を X 線分光分析器で分光すれば、XES スペクトルが得られる。通常、XES では高分解能スペクトルを測定するため、波長分散型分光器が用いられる。軟 X 線 XES 分光器の分散素子は、約 1 keV 以下の領域では回折格子、これよりもエネルギーが高い領域では結晶が用いられる。蛍光 X 線を検出しながらビームライン分光器を走査すると蛍光収量 (FY: fluorescence yield) XAS となる。X 線分光分析器で蛍光 X 線のエネルギーを選別する場合を部分蛍光収量 (PFY: partial fluorescence yield) 法、エネルギー選別せずにすべての蛍光 X 線を取り込む場合を全蛍光収量 (TFY: total fluorescence yield) 法とよぶ。固体における軟 X 線の透過長は数十 nm~ $\mu\text{m}$  オーダーであるため、FY 法はバルク敏感である。EY 法や FY 法以外にも、軟 X 線と物質との相互作用の結果生じる様々な物理現象を検知しながら測定する XAS が多種提案されている。

内殻励起の緩和過程では、蛍光 X 線放出とオージェ電子放出が競争的に起こり、蛍光 X 線の放出割合 (蛍光収率) は軽元素ほど低くなる。例えば炭素の KX 線の蛍光収率は 0.1% 程度であり、圧倒的にオージェ電子放出が起こる。つまり、軽元素の蛍光 X 線強度は弱く、これを十分な強度で分光・検出するには高輝度な励起線でより多くの内殻空孔を生成させることが必要である。このため、一般に X 線管を励起源とする実験室系の X 線分光装置では炭素のような軽元素の軟 X 線発光

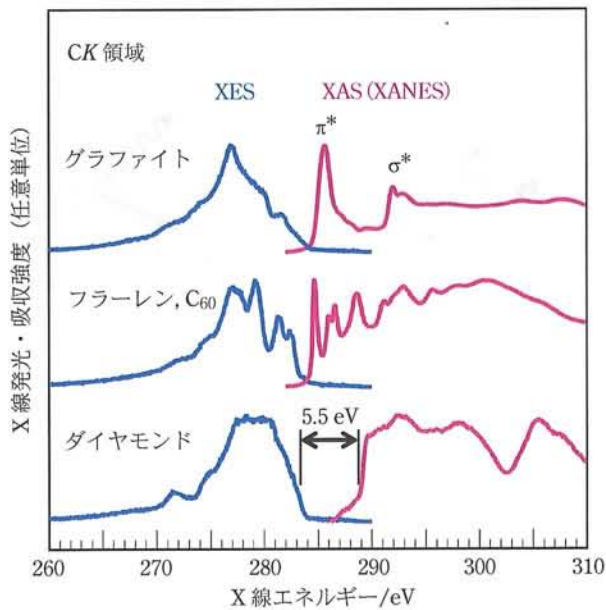


図4 CK領域におけるグラファイト、フラレーン、ダイヤモンドのXAS・XESスペクトル

を高分解能で測定することは困難である。偏光電磁石光源からの(単色)放射光でも強度が足りず、挿入光源(アンジュレータ)の高輝度放射光を利用することによって軽元素の軟X線発光を高分解能で分光・検出することができる。

CK領域における典型的な炭素化合物(グラファイト、フラレーン、ダイヤモンド)のXAS・XESスペクトルを図4に示す。XASはTEY法で測定し、XESはローランド円マウントの回折格子分光器を用いて測定した。XAS・XESともに化合物ごとに異なるスペクトル形状を呈し、これはC2p軌道の非占有・占有軌道の違いをそれぞれ反映する。sp<sup>2</sup>炭素で構成されるグラファイトとフラレーンではXASとXESのスペクトルが交叉してバンドギャップが閉じた金属的な状態にあるのに対して、sp<sup>3</sup>炭素のダイヤモンドでは両スペクトルが約5.5 eV 離れ絶縁物としてのバンドギャップが生じることが明瞭にわかる。このように元素・軌道選択的にバンドギャップを観察できるXAS・XESは半導体材料の分析評価に役立つ。

通常、蓄積リング内で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る。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る。炭素六角網面構造が積層した高配向性熱分解黒鉛(HOPG: highly oriented pyrolytic graphite)と炭素六角網面構造が乱雑に凝集したカーボンブラックについて、放射光の斜入射角 $\theta$ を変えながら測定したCK端XANESを図5(上)に示す。HOPGでは $\pi^*$ ピーク強度が $\theta$ に依存して大きく変化するのに対し、カーボンブラックではこのような入射角依存性がない。CK端XANESの $\pi^*$ ピークは炭素六角網面に対

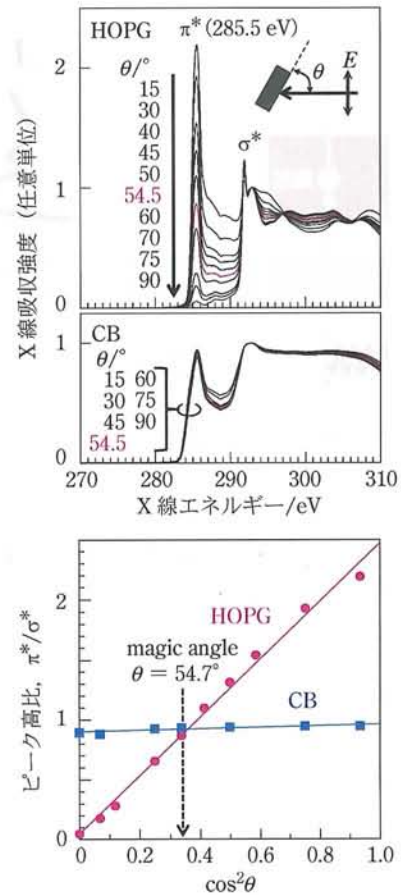


図5 高配向性熱分解黒鉛(HOPG)とカーボンブラック(CB)の入射角依存CK端XANES(上)と、 $\pi^*$ ピーク高と $\cos^2\theta$ との相関(下)

して垂直方向にのびる2p<sub>z</sub>( $\pi^*$ )軌道への1s電子の励起に起因し、この $\pi^*$ ピーク強度は入射直線偏光に対する $\pi^*$ 軌道の射影成分に比例する。幾何学的な取扱いから、図5(下)のように $\pi^*$ ピーク高と $\cos^2\theta$ との相関を描くと、HOPGは配向性を反映して正の傾きをもつ直線となり、カーボンブラックは傾きがほぼゼロとなる。つまり、この相関の傾きから配向性を評価することができる。なお、HOPGとカーボンブラックの近似直線が交叉する $\theta=54.7^\circ$ は幾何学的に入射角依存性がキャンセルされる角度であり、マジックアングルと呼ばれる。このような入射角依存測定は配向性有機薄膜の分析に威力を発揮する。

## 2 軟X線分析の実例

### 2.1 ホウ素注入ダイヤモンドのバンドギャップとホウ素の局所構造

ダイヤモンドはバンドギャップが5.5 eVの絶縁性物質であるが、不純物の注入により電子放出源や高速・パワーデバイス材料としての利用が期待されている。P型半導体となるホウ素注入ダイヤモンドの開発では、ホウ素原子の局所構造を決定して電気特性に及ぼす影響を把握することが重要であるが、実験室系の分析手法では容易でない。そこで、放射光軟X線を利用したXAS・



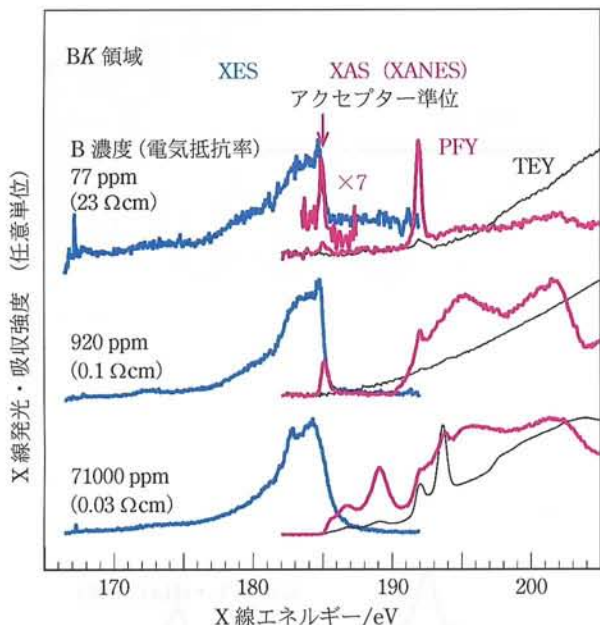


図6 BK領域におけるホウ素注入ダイヤモンドのXAS・XESスペクトル

XESでホウ素注入ダイヤモンドのバンドギャップとホウ素の局所構造を分析した<sup>1)~3)</sup>。

ホウ素注入ダイヤモンドのBK領域XESとXANESを図6に示す。ホウ素濃度が77 ppmと920 ppmの低濃度試料の電気抵抗率はそれぞれ23 Ωcmと0.1 Ωcmで、両者とも半導体である。一方、ホウ素濃度71000 ppmの高濃度試料の電気抵抗率は0.03 Ωcmで金属的である。XAS・XES測定はAdvanced Light Source (ALS)のアンジュレータビームラインBL-8.0.1で行った。半導体の低濃度ホウ素注入試料(77 ppm, 920 ppm)では、B2p\*伝導帯を反映するBK端XANESの185.1 eVにピークが現れた。これはB2p価電子帯を反映するBK-XESピークの高エネルギー側直上に位置することから、p型半導体のアクセプター準位であると推察できる。金属的な高濃度ホウ素注入試料(71000 ppm)のBK端XANESでは185.1 eV付近から高エネルギー側に向かって連続構造をとり、価電子帯と伝導帯が交差してバンドギャップが閉じる。なお、CK領域でも同様なスペクトル形状が観測された。これらのスペクトル形状からホウ素の局所構造を明らかにするため、第一原理計算で解析した。計算に用いたダイヤモンドのクラスターモデルを図7(上)に示す。中心炭素原子から等方的にsp<sup>3</sup>炭素で拡張して水素終端したC<sub>147</sub>H<sub>148</sub>クラスターである。このモデルに対して、ホウ素原子が炭素原子と置換するホウ素置換モデルと、ダイヤモンドの格子欠陥にホウ素クラスターを挿入するホウ素クラスターモデルを考えた。ホウ素置換モデルでは、中心炭素原子をホウ素原子に置換したC<sub>146</sub>H<sub>148</sub>Bと、中央5個の炭素原子を置換したC<sub>142</sub>H<sub>148</sub>B<sub>5</sub>を計算した。ホウ素クラスターモデルでは、八面体B<sub>6</sub>クラスターを挿入したモデル(C<sub>146</sub>

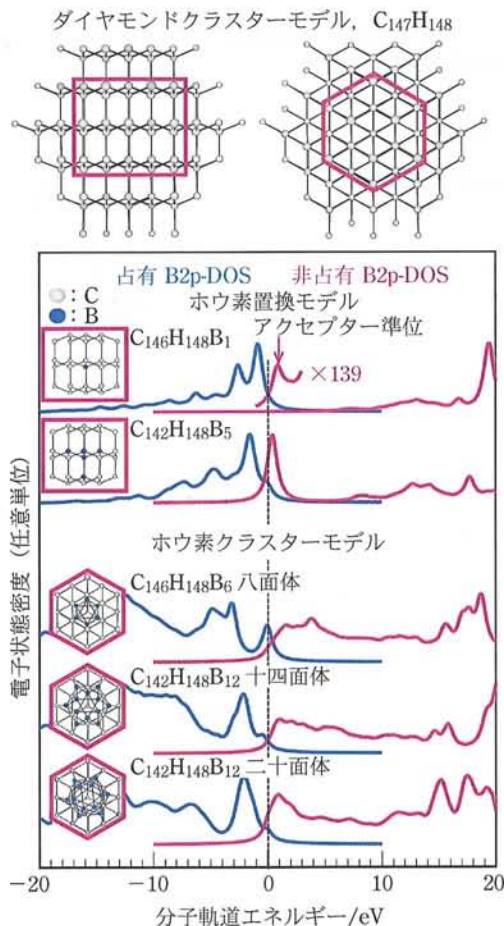


図7 基本となるダイヤモンドのクラスターモデル(上)と、ホウ素置換モデルおよびホウ素クラスターモデルにおけるホウ素原子の電子状態密度(下)

H<sub>148</sub>B<sub>6</sub>八面体)と、十四面体B<sub>12</sub>クラスターを挿入したモデル(C<sub>142</sub>H<sub>148</sub>B<sub>12</sub>十四面体)、および二十面体B<sub>12</sub>クラスターを挿入したモデル(C<sub>142</sub>H<sub>148</sub>B<sub>12</sub>二十面体)を計算した。図7(下)に計算結果を示す。低濃度ホウ素注入ダイヤモンドのBK端XANESで観測されたアクセプターピークは、ホウ素置換モデルの非占有B2p\*軌道の電子状態密度(DOS: density of states)で再現された。一方、高濃度ホウ素注入ダイヤモンドで観測された連続構造の伝導帯は、ホウ素クラスターモデルのDOSで再現された。BK-XESのスペクトル形状も占有B2p軌道のDOSでおおむね再現された。CK端XANESの形状も非占有C2p\*軌道で説明できた。以上より、半導体的な低濃度ホウ素注入ダイヤモンドではホウ素原子は炭素原子と置換してダイヤモンドに置換固溶し、高濃度ホウ素注入ダイヤモンドではホウ素クラスターがダイヤモンド格子欠陥の空間に挿入されると結論できた。

## 2.2 固体燃料電池炭素電極における触媒活性点

炭素材料はエネルギー分野の重要材料であり、燃料電池、二次電池、スーパーキャパシタなどの電極材料として特性向上をめざした研究開発が活発になっている。こ



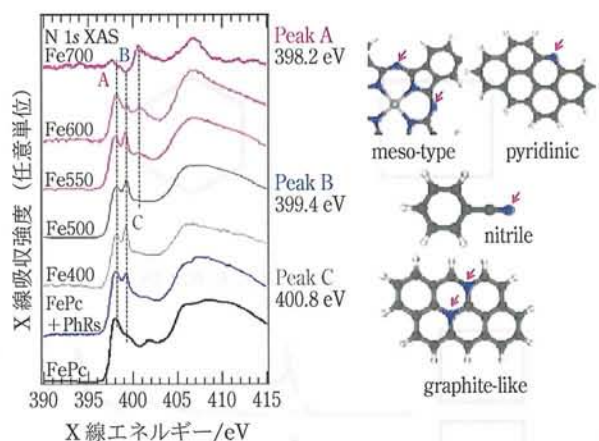


図8 鉄フタロシアニンを原料とする炭素材料 (Fe400～Fe700) のNK端XANES (左) と、ピークA～Cの帰属構造 (右)

のうち、固体高分子形燃料電池 (PEFC: polymer electrolyte fuel cell) はエネルギー変換効率がよく、次世代自動車や定置型発電システムへの適用が期待されている。しかし、これまで正極触媒に白金が利用されているため、コストや劣化などの問題を抱えている。白金に代わる正極触媒として様々な炭素材料が探索され、近年、金属フタロシアニン等の有機金属錯体を焼成した黒鉛系炭素が高い酸素還元活性を示すことが見いだされた。この炭素触媒の開発には金属・窒素含有炭素の酸素還元活性点を明らかにすることが必要であり、放射光軟X線吸収分光法による分析が試みられた<sup>4)5)</sup>。

鉄フタロシアニン (FePc) を原料として400～700℃で焼成した炭素材料 (Fe400～Fe700) のNK端XANESを図8に示す。実験はSPring-8の軟X線ビームラインBL27SUで行われ、軟X線発光分光器で蛍光X線をとらえるPFY法で測定された。NK端XANESに観測される三つのピーク (A, B, C) の相対強度は処理温度に依存し、最も高い酸素還元特性を示す600℃処理のFe600ではピークAとCが高くなる。様々な窒素含有有機化合物のXANES比較と理論計算から、Fe600のXANES形状は主に炭素六角網面のエッジ炭素を置換したピリジン型窒素または六角網面内に置換固溶するグラファイト型窒素に帰属された。理論解析を含めた他のデータからの考察も加え、黒鉛系炭素の酸素還元活性点には炭素六角網面のエッジ部に取込まれたグラファイト型窒素が寄与することが明らかになった。

### 2.3 大気圧下の軟X線分析

前述したように、軟X線は空気によって吸収されるため軟X線分光実験は通常真空中で行う。しかし、真空中で保持できない液体試料や状態変化する試料、さらには大気圧下で条件を変化させたい試料などの軟X線分析の要求が近年高まっている。そこで、SiNなどの薄板を窓として真空と大気を隔離し、軟X線を大気圧下

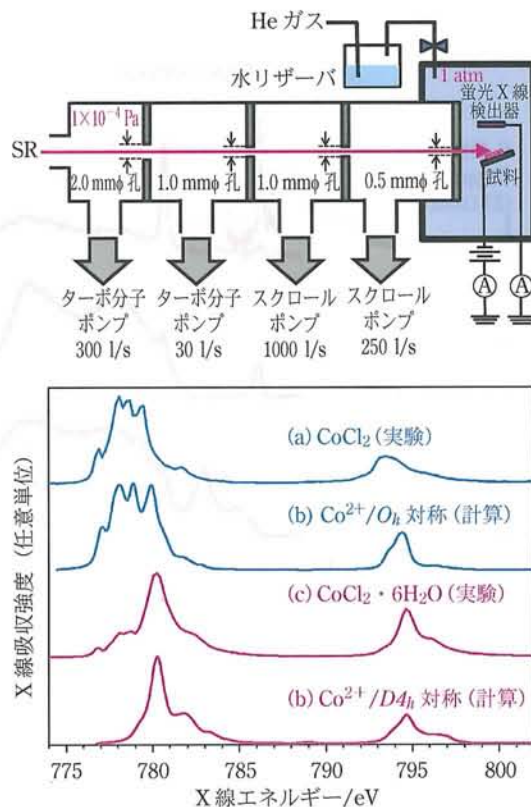


図9 差動排気で軟X線を大気圧下に取り出すシステム (上) および、真空中で測定した脱水和物  $\text{CoCl}_2$  と水蒸気を含む大気中で測定した水和物  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  のCoL端XANES (下)

の試料に照射する測定が試みられている。しかしこの場合、窓材の組成元素による軟X線の吸収がおきるため、窓材による測定領域の制限と軟X線強度の減衰が問題となる。

この問題を解決するため、窓材を用いずに差動排気を駆使して軟X線ビームを大気中にとりだすシステムが開発された<sup>6)7)</sup>。SPring-8のBL27SUに導入されたこのシステムを図9 (上) に示す。ビームラインエンドに4段の差動排気室を設け、真空度  $10^{-4}$  Pa のビームラインから1 atmまで0.5 mmφのピンホールを通して大気中に軟X線ビームを取り出す。試料は1 atmのHeガスで満たされたチャンパーに置かれ、軟X線ビームが照射される。試料電流測定とフォトダイオードによる蛍光X線測定からTEY法とTFY法でXAS測定がなされる。ここでは水和/脱水和の化学状態変化をとらえる実験のため、Heガスの導入にともない水蒸気を導入する水リザーバが設けられた。このシステムを用いて  $\text{CoCl}_2$  の水和物と脱水和物におけるCoの配位構造が調べられた。真空中で測定した脱水和物  $\text{CoCl}_2$  と水蒸気を含む大気中で測定した水和物  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  のCoL端XANESを図9 (下) に示す。両者のスペクトル形状には明瞭な差異が観測され、水和の有無によってCoの電子状態が変化することがわかる。理論計算によるスペクトルシミュレーションから、Coの配位構造が  $O_h$  対称

の  $\text{CoCl}_2$  は、水和によって  $D_{4h}$  対称に変化することが明らかになった。

### 3 おわりに

以上述べたように、放射光軟 X 線を利用した XAS・XES は軽元素や遷移金属などからなる機能材料の強力な電子・化学状態分析法である。本稿では XAS・XES の基礎と分析例について簡単に紹介したが、より詳細な情報は成書<sup>8)~12)</sup>を参照されたい。XAS・XES とともに分光計測技術は現在も加速的に進歩している。軟 X 線と物質との相互作用で生じる二次プローブごとに XAS の検出法があり、分析対象や取得したい分析情報に対応して XAS 技術は多様かつ広範囲に適用されている。XES については、高輝度放射光を励起線とすることによって軽元素の蛍光 X 線を容易に高分解分光・検出することが可能になり、かつ単色軟 X 線で励起準位を選択できるようになった（選択励起）。これにより、通常の蛍光 X 線分光に加えて共鳴非弾性 X 線散乱や共鳴弾性 X 線散乱などの散乱分光が実現し、電子情報をより詳細に解析できる軟 X 線発光分光（SXES: soft X-ray emission spectroscopy）に発展している。XAS・XES による状態分析では、標準試料のスペクトルと比較する指紋分析が有効であるが、局所構造や電子構造の解析には量子論による理論解析が不可欠である。この理論解析では、最近のコンピュータの著しい性能向上に加えて XAS・XES スペクトルを高精度にシミュレートできる理論解析手法が商用ソフトウェアとして容易に利用できるようになってきた。これら最先端の XAS・XES 分光計測技術やスペクトル解析技術については、関連分野の論文はもとより放射光施設や日本放射光学会などの関連学会が発信する最新情報を参照されたい。

軟 X 線 XAS・XES の学術的な発展はもとより、企業による XAS・XES の利用も年々活発になり、産業界における工業材料の分析評価に活用されている。今後、放

射光軟 X 線を利用した XAS・XES は原子・分子・電子レベルで制御する先端材料の研究開発にますます大きな役割を果たすと期待される。

### 文 献

- 1) J. Iihara, Y. Muramatsu, T. Takebe, A. Sawamura, A. Namba, T. Imai, J. D. Denlinger, R. C. C. Perera: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 6612 (2005).
- 2) Y. Muramatsu, T. Takebe, A. Sawamura, J. Iihara, A. Namba, T. Imai, J. D. Denlinger, R. C. C. Perera: *X-Ray Spectrum.*, **36**, 162- (2007).
- 3) Y. Muramatsu, Y. Yamamoto: *Diamond Relat. Mat.*, **39**, 53 (2013).
- 4) 原田慈久, 小林正起, 丹羽修治, 斎藤 信, 尾嶋正治, 表面科学, **32**, 716 (2011).
- 5) H. Niwa, K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, T. Ikeda, K. Terakura, J. Ozeki, S. Miyata: *J. Power Sources*, **187**, 93 (2009).
- 6) Y. Tamenori: *J. Synchrotron Rad.*, **17**, 243 (2010).
- 7) Y. Tamenori: *J. Synchrotron Rad.*, **20**, 419 (2013).
- 8) J. Stohr: "NEXAFS Spectroscopy", (1992), (Springer-Verlag).
- 9) 太田俊明編: "X 線吸収分光法", (2002), (アイピーシー).
- 10) 太田俊明, 横山利彦編: "内殻分光", (2007), (アイピーシー).
- 11) J. A. Samson, D. L. Ederer, "Vacuum Ultraviolet Spectroscopy", (2000), (Academic Press).
- 12) 大橋治彦, 平野馨一編: "放射光ビームライン光学技術入門", (2008), (日本放射光学会).



村松康司 (Yasuji MURAMATSU)

兵庫県立大学大学院工学研究科 (〒671-2201 兵庫県姫路市書写 2167)。東北大学大学院理学研究科化学専攻博士課程前期修了。博士(理学)(東北大学)。《現在の研究テーマ》放射光分析科学。放射光軟 X 線の分光計測技術と軽元素機能材料の軟 X 線分析技術の開発。《趣味》スキー、マラソン、トレッキング、ウェイトトレーニング、オーディオ、三河伝統手筒花火。  
E-mail: murama@eng.u-hyogo.ac.jp