

第4章 分光実験の装置のしくみ

- (1) 各種分光実験のおおまかな仕組み
- (2) 光源のしくみ（黒体放射、軌道間遷移、制動放射、レーザー）
 - ① 光源の種類とそれぞれの発光原理
 - ② 黒体放射（太陽光スペクトル、白熱電球、ハロゲンランプ）
 - ③ 準位間遷移による発光（炎色反応、LED、レーザー、特性 X 線）
 - ④ 制動放射（連続 X 線、放電ランプ）
 - ⑤ イオンと電子の再結合による発光
 - ⑥ シンクロトロン放射
 - ⑦ 電子線源（LaB6、FE）
- (3) 分光のしくみ（回折格子、モノクロメータ、半導体検出器、フーリエ変換）
 - ① 回折をつかって光をわけると
 - ② 回折格子（グレーティング）
 - ③ X 線モノクロメータ
 - ④ 半導体検出器によるエネルギー分離
 - ⑤ フーリエ変換による周波数分離
- (4) 検出器のしくみ（CCD、光電子増倍管、イメージングプレート、シンチレータ、イオンチェンバー、静電半球型電子分光器）
 - ① 光を電気信号に変換して検出する代表的な 2 つの方法
 - ② 光電子増倍管
 - ③ シンチレーションカウンター
 - ④ イオンチェンバー（電離箱）
 - ⑤ フォトダイオード
 - ⑥ CCD、SSD などの半導体検出器
 - ⑦ イメージングプレート
 - ⑧ 静電半球型電子分光器

(1) 各種分光実験のおおまかな仕組み

分光実験装置のしくみは一般にとっても複雑です。一見するとそれほど重要に思えないような部分がとても重要な働きをしていることも多いです。ですので素人が装置の仕組みを簡単に語るのはいささかためらいがあるのですが、本稿が目指すべき方向は厳密さとは対極にあるのだと開き直すことにします。

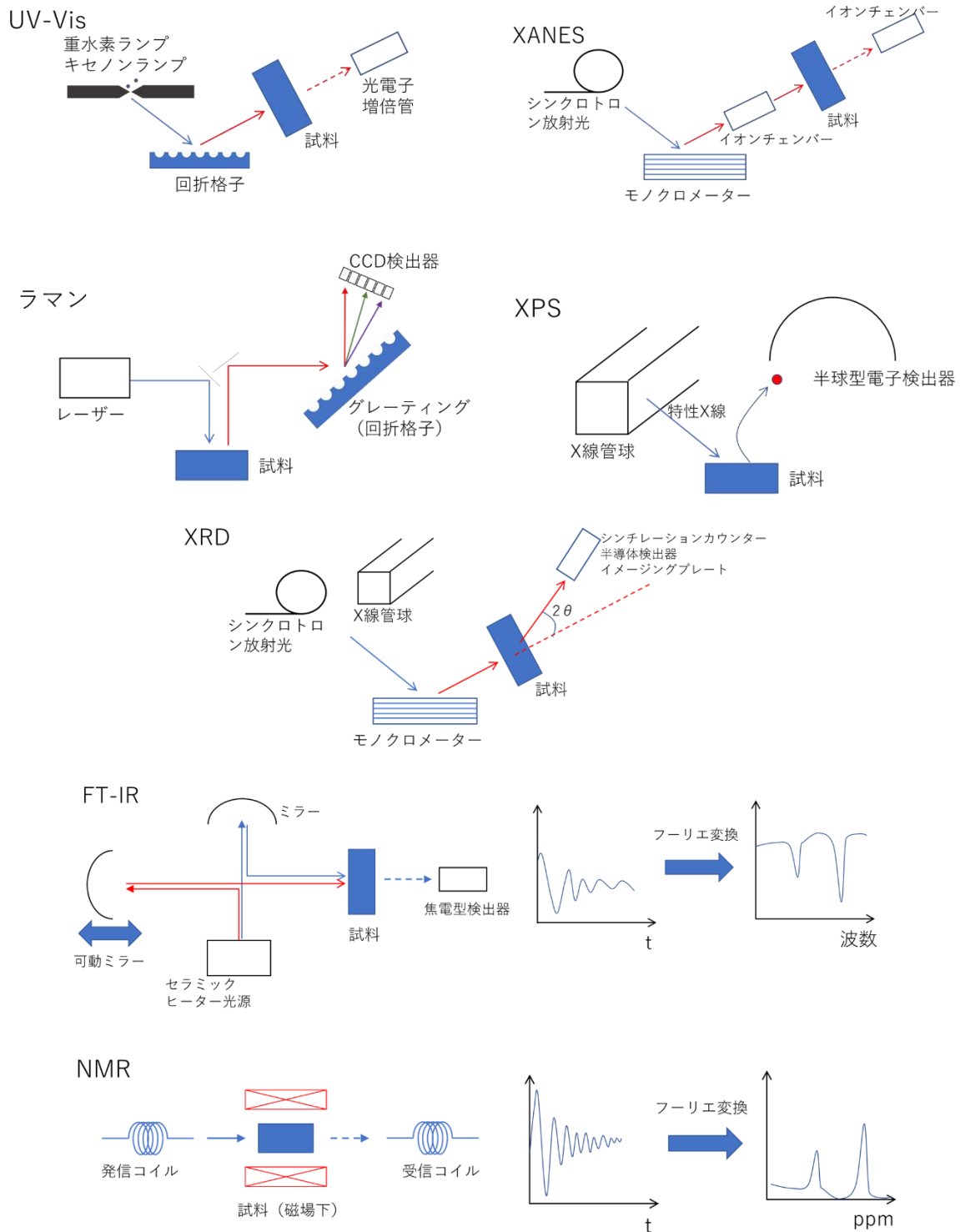


図1 きわめて単純化した各種分光実験装置の仕組み。

同じ分光装置にもいろいろなバリエーションがあるので、図 1 はその 1 例だと理解してください。図 1 を眺めていると分光実験なので当たり前ですが、すべてに共通して光源があります。重水素ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプといったさまざまなランプが利用されます。X 線源としては管球やシンクロトロンが利用されます。用途に応じてこれらの光源を使い分けているのですが詳細は次節で見えていくことにします。

また、いわゆる分光実験というのは光を入れた時の物質の応答をスペクトルという形でみるものです。スペクトルは多くの場合、エネルギーを横軸にとります（見かけ上波長だったり、波数だったり、振動数だったりするのですがこれらはいずれもエネルギーとみなすことができます）。エネルギーを横軸にするということは何らかの方法で光をエネルギー別に観測することが必要になります。このエネルギーに分ける作業こそ分光なのですが、そのための装置上の仕掛けはさまざまです。わかりやすいのは回折格子やモノクロメーターのような分光器によりエネルギー別にわけるといえるものです。XPS はやや特殊で、電子という粒子の運動エネルギーを検出器で測ります。また、図 1 の下の 2 つ、FT-IR と NMR はフーリエ変換という手法を使って周波数を横軸にしたスペクトルを得ています。FT-IR は移動鏡を使ってさまざまな周波数の赤外線干渉光を試料に同時に入れて、移動鏡の位置（時間に対応します）を横軸に吸収スペクトルを測定します。このスペクトルをフーリエ変換すると周波数が横軸の吸収スペクトルに変換できるのです。すごく不思議な感じがすると思いますが、数学が工学（光学）に重要だと強く認識させられます。フーリエ変換については第 5 章で簡単にですが見ていきましょう。NMR でも同じようにフーリエ変換が利用されます。この時は、さまざまな周波数の電波を発信コイルを使って試料にパルス的に照射します。試料中の原子の核によりこの電波が吸収され、核スピンの励起が起こります。励起した核スピンはさまざまな緩和過程を経て元の状態へと戻っていきます。パルス照射からもとの状態へ戻っていく過程の電波の吸収をみたものを FID といいます。この FID は横軸が時間になっています。この場合もフーリエ変換により横軸を周波数に変換することができ、これにより NMR スペクトルが得られます。

光源で光をつくり、分光器で光をエネルギー別にわけ、最後に検出器で光をかぞえます。どういうエネルギーの光がいくつ検出器に届いたかというのがいわゆる分光スペクトルになります。どうやって光を検出するかは、おもに光のエネルギーによって異なります。X 線ではシンチレーションカウンター、半導体検出器 (SSD)、イメージングプレートなどが利用されます。可視光に近いところでは光電子増倍管や半導体検出器 (CCD、フォトダイオード) が利用できます。赤外より波長の長いいわゆる電波はアンテナを使って受信します。

(2) 光源のしくみ（黒体輻射、軌道間遷移、制動放射、レーザー）

光源の種類とそれぞれの発光原理

黒体放射（太陽光スペクトル、白熱電球、ハロゲンランプ）

準位間遷移による発光（炎色反応、LED、レーザー、特性 X 線）

制動放射（連続 X 線、放電ランプ）

イオンと電子の再結合による発光

シンクロトロン放射

電子線源（LaB6、FE）

光源の種類とそれぞれの発光原理

光源は光をつくり出す装置ということになりますが、この装置の中では何かのエネルギーが光のエネルギーに変換されると理解すればよいと思います。どういうエネルギーが光に変換されるのかというのが発光原理になります。ほぼ単一の発光原理に基づく光源もあればいくつか異なる発光原理をあわせもつ光源もあります（表1）。

表1 代表的な光源とその発光原理およびおもに利用される光の種類。

光	ランプ		発光原理
X線	管球		制動放射、準位間遷移による発光
	シンクロトロン		シンクロトロン放射
紫外	放電ランプ	水銀ランプ	準位間遷移による発光
近紫外	放電ランプ	重水素ランプ	準位間遷移による発光、制動放射、イオンと電子の再結合放射
可視	放電ランプ	キセノンランプ	準位間遷移による発光、制動放射、イオンと電子の再結合放射
	フィラメント	白熱電球	黒体放射
		ハロゲンランプ	黒体放射
	レーザー		誘導放射
赤外	セラミックヒータランプ		黒体放射
電波	発信コイル		電磁放射
電子線	フィラメント	タングステン	熱電子
		LaB6	熱電子
	FE		電界放出

黒体放射（太陽光スペクトル、白熱電球、ハロゲンランプ）

大学1年生で量子論は産業革命で需要が高まった製鋼所の電気炉の温度を測るために誕生したというようなことを習います。電気炉の光スペクトルが温度により変化することはわかっていたのですが、なかなかうまく再現できなかつたのですが、量子論で解決したというような話です。真っ暗な闇の中に熱源があるときにそこから発せられる光は熱源の温度と関係しており、これを黒体放射といいます。これは熱エネルギーが光に変換されるようなイメージですね。

この黒体放射を利用した(?)光源の代表といえるのが太陽光です。もちろん太陽は厳密な意味では黒体（厳密には光をすべて吸収する）ではなく、構成する水素、ヘリウムなどの影響で太陽光スペクトルは黒体放射スペクトルとは少し異なります。

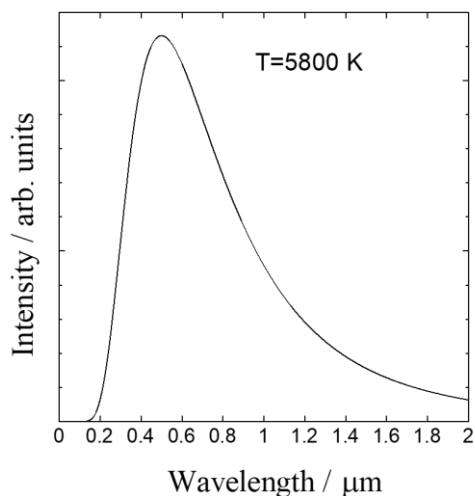


図2 太陽の表面温度に近い 5800 K の黒体放射スペクトル。

白熱電球はフィラメントに電流を流し、ジュール熱でフィラメントの温度が高くなることを利用した光源です。フィラメントには融点の高いタングステンなどが利用されますが、せいぜい 2500~2600°C くらいにしかなりませんから、太陽光のような白色光にはならず黄色みがかかった色となります。

ハロゲンランプは原理的には白熱電球と同じですが電球にハロゲン元素のガスを入れておくとハロゲン化したタングステンがフィラメントに戻るような反応がおこるためにフィラメント温度を高くすることができ白熱電球より明るくすることができる。

準位間遷移による発光（炎色反応、LED、レーザー、特性 X 線）

まずは準位間遷移による発光メカニズムを確認するため、高校生のときに暗記させられた炎色反応をみていきましょう。リチウムは赤と習うのですが高校生は理由を告げられません。大学に入って量子論で原子軌道を学ばないとメカニズムを理解できないのではないでしょうか。図 3 に示すようにリチウムは基底状態では 1s に 2 個、2s に 1 個の電子が収まっています（図 3 左）。熱エネルギーを得ると 2p に励起する電子もでてきます（図 3 中央）。ただ、この励起状態は不安定ですからいずれ基底状態に戻ってきます（図 3 右）。そうすると 2p と 2s の準位間のエネルギーが余ります。あまったエネルギーが光の形ででていったのが炎色反応というわけです。

この炎色反応の例のように電子が準位間を遷移する際に発光することを利用した光源はたくさんあります。高校生のときにナトリウムの炎色反応の色はオレンジと学ぶのですが、まさにこの準位間遷移をつかったナトリウムランプは道路の照明などに使われてきました。

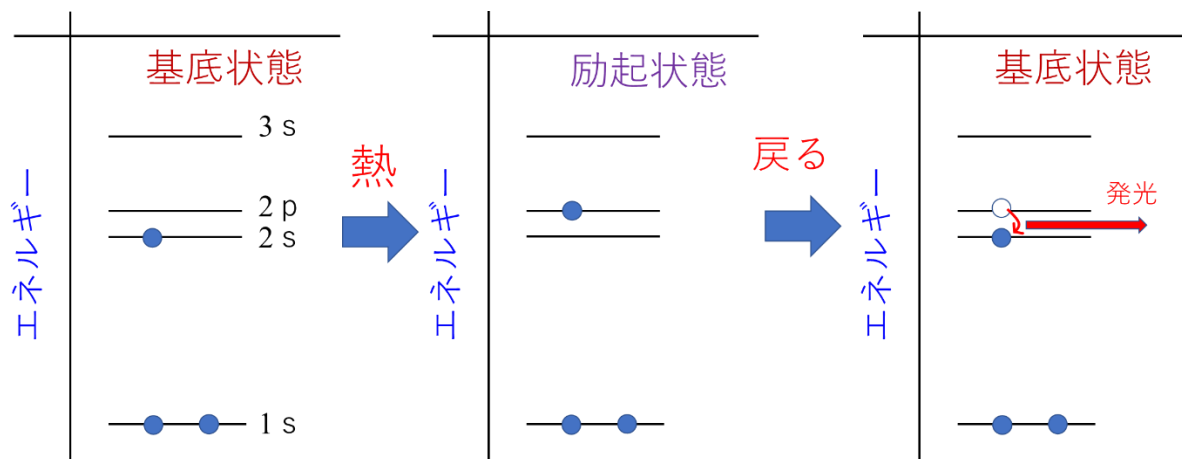


図 3 リチウムの炎色反応の発光メカニズム。

ナトリウムランプが道路照明に使われてきました、と半分過去形にしたのは徐々にこういったところにも LED が使われるようになってきていることを意識しています。この LED も準位間遷移による発光と理解できます。LED はその名の通り Light Emitting Diode 光を発するダイオードです。ダイオードは p 型半導体と n 型半導体を組み合わせた素子で整流作用などの性質を有します。うまく p 型半導体と n 型半導体を組み合わせると、図 4 のように n 型半導体の伝導帯に注入された電子と、p 型半導体に注入されたホールが再結合し光を発します。発光原理からわかるように単色光に近いエネルギー幅の小さい光がでます。したがって、白色照明を LED でつくるには少し工夫が必要です。よく行われるのは青色 LED で黄色の蛍光体をたたくという方法です。この方法で白色が得られますが図 2 に示したような連続光ではなく黄色蛍光体から出るブロードなスペクトルと LED からの青色のシャープなスペクトルの重ね合わせになっています。LED 照明のお店で買った洋服が太陽光のもとで少し色味が変わって見えたりするのはこういったことが原因の一つです。検出器のところで議論しますが、LED の逆回しのように光を吸収して電子とホールをつくりだすダイオードをフォトダイオードといいます。pn 接合型の太陽電池もフォトダイオードの一種だと考えることができます。

LEDの原理

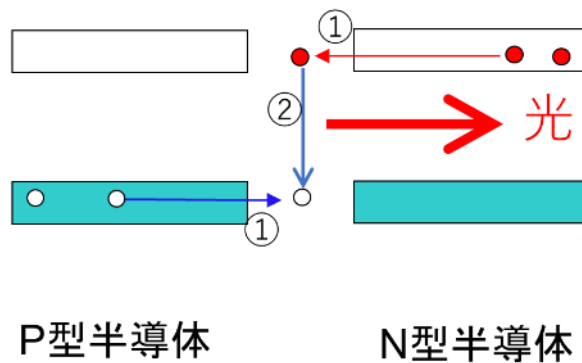


図4 LEDの発光原理。①N型半導体に外部電源から注入された電子、P型半導体に注入されたホールがそれぞれの伝導帯、価電子帯を流れる。②界面のところで電子がホールと結合するとエネルギーが余る。これが光として出ていくとLEDとなる。

ラマン散乱実験では励起光に可視光レーザーが使用される。可視光を物質に入射して散乱される光の中で振動エネルギー分だけ励起光からずれたラマン光を測定するのですが、散乱光のほとんどは励起光と同じエネルギーのレイリー光なので励起光を明るくしないと微弱なラマン光を測定できません。半導体レーザーは伝導帯から価電子帯へ電子が戻る際に発光される光を使います。非常に面白いことに伝導帯に励起された電子がいる状態の半導体にバンドギャップと同じエネルギーの光を導入すると、この光に連れられて伝導帯から価電子帯への電子が起こり光の強度が大きくなる誘導放射というものが起こります。この誘導放射により位相のそろった高輝度の光が得られます。

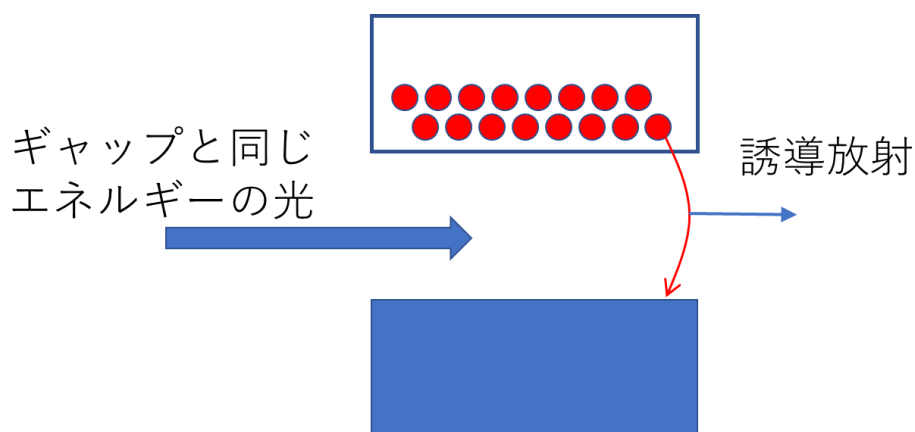


図5 レーザーの発光原理。伝導帯に電子が多数励起された状態を何らかの方法で作っておく（反転分布）。この状態でバンドギャップと同じエネルギーの光が入ると伝導帯から価電子帯への遷移が促され、結果として強度の大きい光がでる。

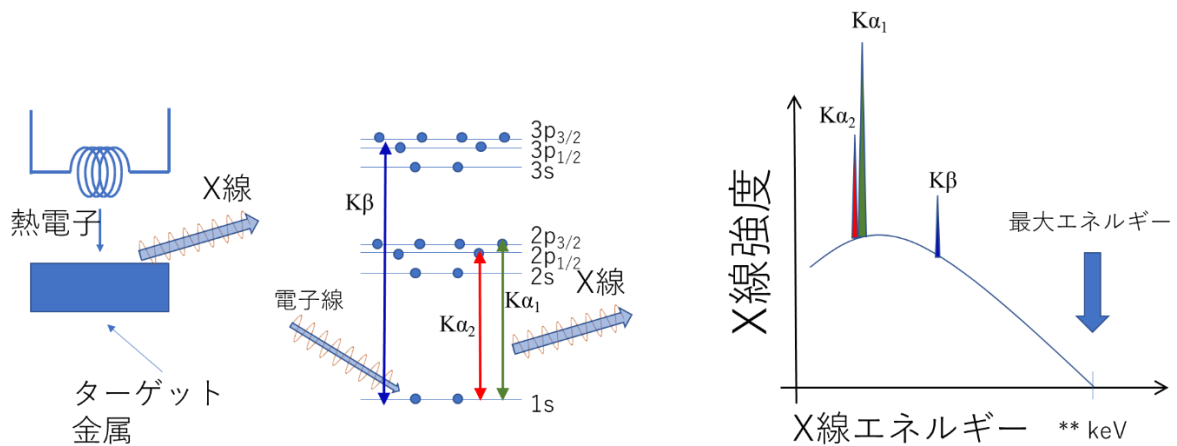


図 6 特性 X 線の発光原理。加速された電子が金属に照射されると内殻（図では 1s）の電子がたたき出される。

実験室の X 線回折装置では管球が X 線源として利用されます。この管球ではフィラメントからの熱電子を加速しターゲット金属に照射することで X 線を得ています。このプロセスで発生する X 線は後述する制動放射による連続 X 線と準位間遷移に伴う特性 X 線の 2 つがあります。後者は図 6 に示す様に加速電子によって 1s 電子がたたきだされた後、上位の p 軌道からの遷移により $K\alpha$, $K\beta$ 線などがでてきます。2p 軌道はスピン・軌道相互作用により 2 つのエネルギーに分裂しており、それを反映して $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ の 2 つの異なる波長の X 線がでてきます。X 線回折実験では強度の大きい $K\alpha$ 線を利用することが一般的です。 $K\alpha$ 線を切り出すためにモノクロメータが使用されますが実験室では高配向性グラファイト (HOPG) を使うことが一般的で、この場合 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ は分離することができません。 $K\alpha$ 線の波長 λ は $K\alpha_1$ の波長 λ_1 と $K\alpha_2$ の波長 λ_2 を強度比 2 : 1 を考慮して $\lambda = \frac{(2\lambda_1 + \lambda_2)}{3}$ として計算することが多いです (ずいぶん乱暴な気もしますが)。

制動放射（連続 X 線、放電ランプ）

加速された電子（運動エネルギーを持っている）が何らかの障害物によりその動きを止められた時に、持っていた運動エネルギーの一部を光に変える時これを制動放射といいます。電子を x V で加速したときに電子の運動エネルギーは x eV になります。この運動エネルギーが光になったとしたらこの光の最大エネルギーはやはり x eV です。すべての運動エネルギーが光が変わるのはまれなことです。光はさまざまな波長（エネルギー）の連続光、すなわち白色光になります。すでに述べた X 線管球の場合は数 10 kV で電子を加速しますので光は X 線となります。制動放射でてくる X 線は白色 X 線ということになります。一方、重水素ランプ、キセノンランプなど放電ランプは紫外から可視光に対応する光源ですが加速電圧は数 10-100 V 程度に設定されています。

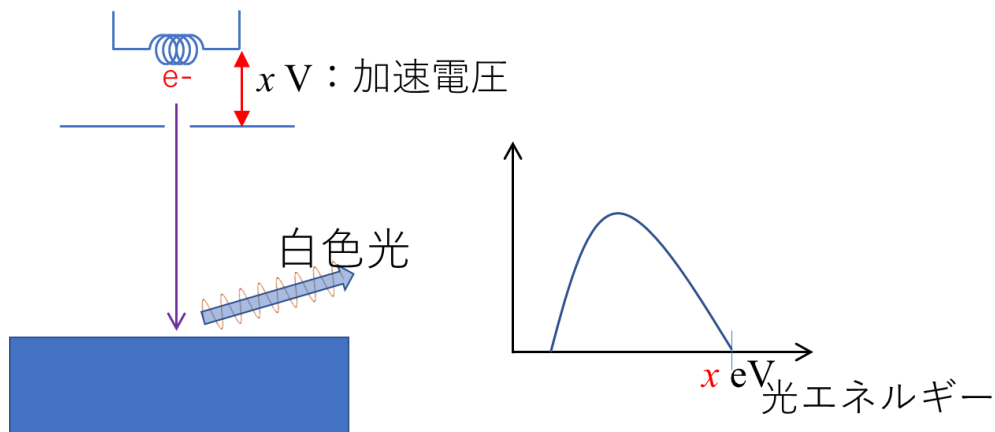


図 7 制動放射により白色光が発出される様子。

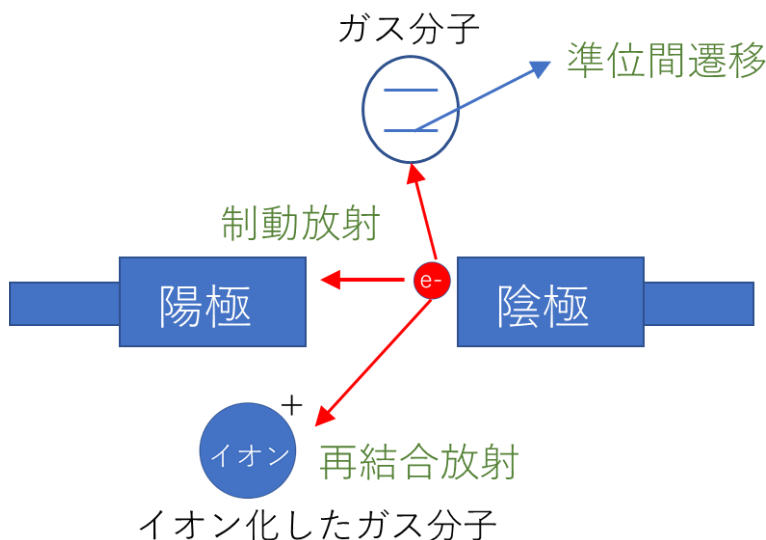


図 8 放電ランプでは陰極から出た電子により、制動放射と再結合放射による白色光に加え、充填されたガスの準位間遷移にもなういくつかの単色光が組み合わさる。

イオンと電子の再結合による発光

重水素ランプ、キセノンランプなど放電ランプは図 8 に示す様に陰極からでた電子が充填したガス分子をたたき電離させることにより、イオンをつくりだします。このイオンは2次電子などと再結合して中性原子に戻ります。この際にも光が発せられ、これは制動放射と同様に連続光となります。多くの放電ランプにおいてこのプロセスによる発光はメジャーではないようです。

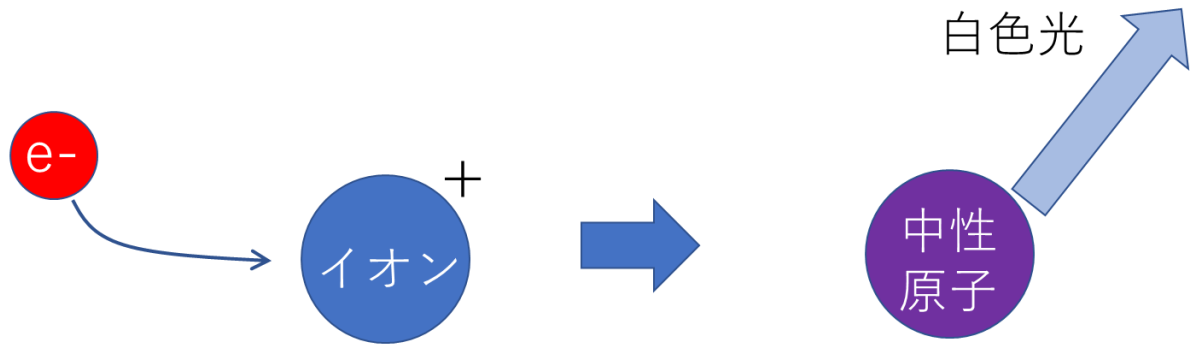


図 9 電離したイオンと電子との再結合により連続光が発せられる。

シンクロトロン放射

シンクロトロン放射光は軌道放射光とも呼ばれます。電子や陽電子を直線加速器などで光速に近い速さに加速させると軌道の接線方向に非常に強い X 線がでます。実験室の 5 桁から 6 桁高い輝度の X 線がでます。

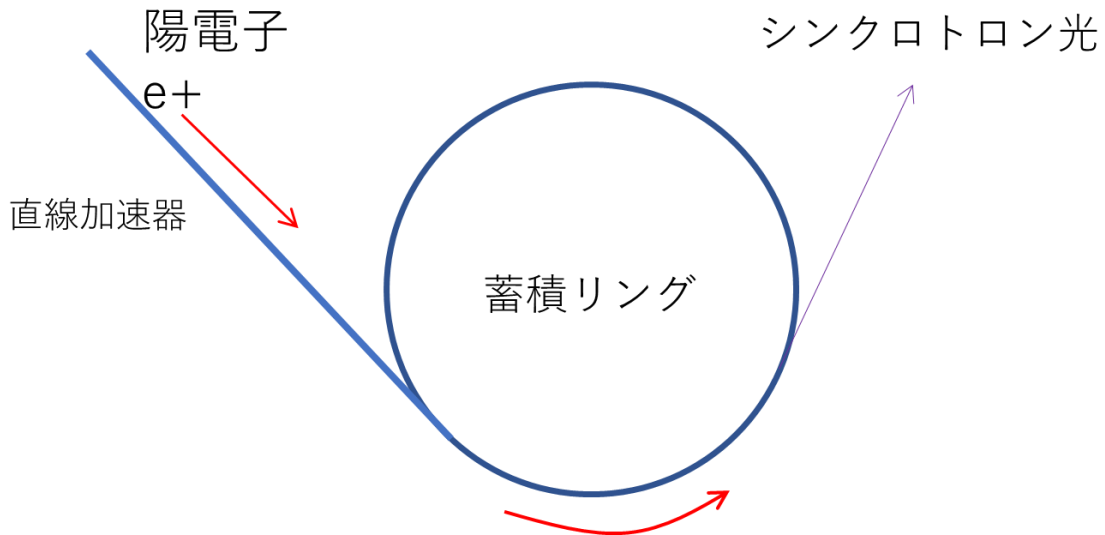


図 10 シンクロトロン放射光。

日本にはつくば KEK の PF、兵庫県の Spring8、愛知県のあいちシンクロトロンなどの放射光施設があります。

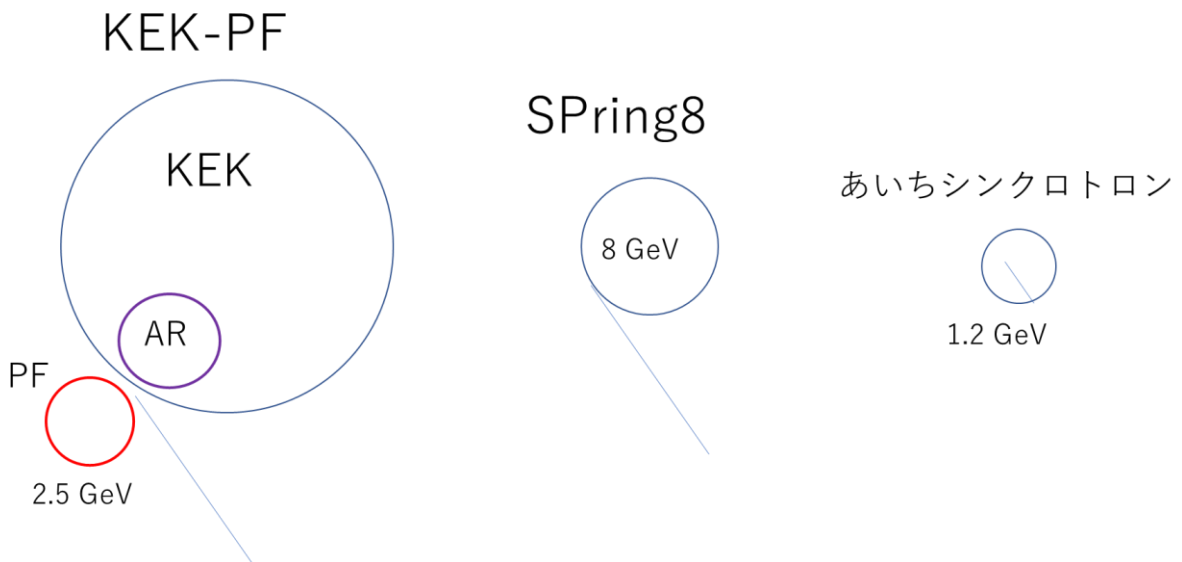


図 11 日本各地のシンクロトロン放射光施設。KEK の PF、AR、メインリングの周長はそれぞれ 187, 377, 3000 m です。Spring8 は 1436 m、あいちシンクロトロンは 72 m です。

電子線源 (LaB₆、FE)

第1章で扱ったように電子顕微鏡に利用される電子線は光と同じように波として取り扱うことができます。光学レンズを使うことはできませんが、電場や磁場により電子線を曲げることができます(電子顕微鏡では電磁レンズを使うことが多い)。電子線を使うには物質から電子を取り出さないといけないわけですが、初期のころはタングステンフィラメントから熱電子を取り出す方法が主流でした。続いてLaB₆結晶を用いることによりより多くの電子を取り出せるようになりましたが、基本的には熱電子を利用していました。近年ではこうしたフィラメントに代わって高電界をかけることによって電子を取り出すFE(電界放出)型の電子銃がよく利用されるようになってきました(図12)。

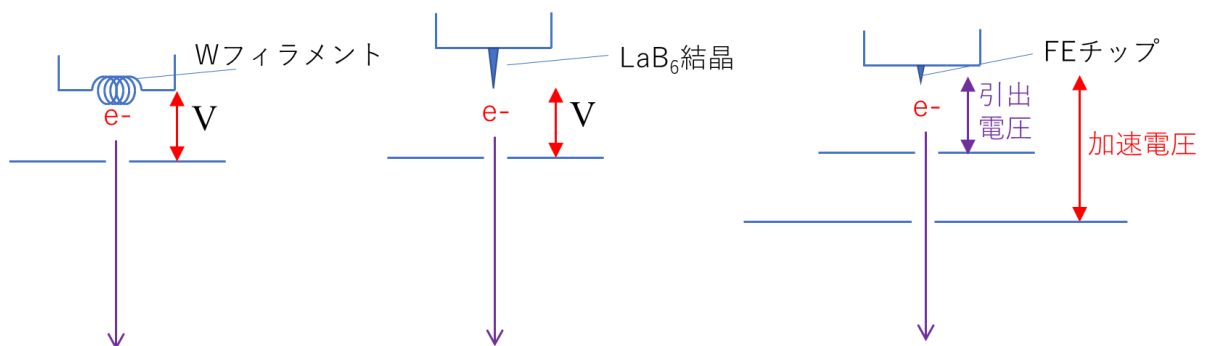


図12 Wフィラメント(左)、LaB₆結晶フィラメント(中)、FE型電子銃(右)。

タングステンとLaB₆フィラメントで利用される熱電子について簡単に見ていきましょう。図13に示すように加熱により電子が真空準位を超え原子核からの束縛をのがれることができれば電子を取り出すことができます。一般に仕事関数は数eVあります。一方、加熱できるのは物質の融点までですからせいぜい3000℃までです。熱エネルギーはボルツマン係数を使ってkBTで表せますが、仮に3000℃としても仕事関数より1桁は小さいことがわかります。統計的にわずかな電子がこのポテンシャルの壁をこえて熱電子として出ていくことができます。できるだけたくさんの熱電子を取り出すためにはできるだけ仕事関数が小さく、できるだけ融点の高い物質を探すということになります。

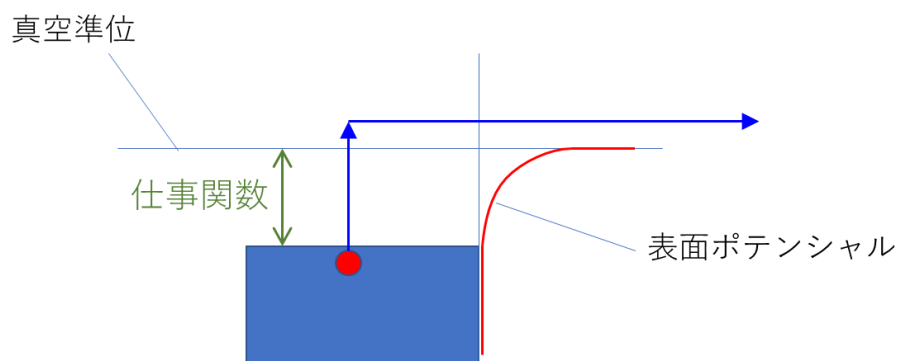


図13 熱電子をとりだすためには表面ポテンシャルの呪縛を逃れる必要がある。

タングステンと LaB6 の仕事関数はそれぞれ 4.5 eV, 2.5 eV です。また、融点はタングステンが 3422°C、LaB6 は 2210°C のようです (数字が少々異なっているかもしれませんが、いずれも融点が高いことを示したいだけです)。タングステンの融点が高いのは小さな原子で多くの価電子を持つために金属結合が強固であるためと考えられます。一方、LaB6 の結合はかなり複雑です。結晶構造は図 14 に示すように B のつくるフレームワーク中に La 原子がとりこまれたような構造となっています。B 原子は 3 つの価電子しか持たないのに 5 つの共有結合で互いに結ばれており非常に興味深いです。LaB6 は全体としては金属となっているようです。融点が高い理由の一つとして B のフレームワークが強固であること、すなわち B-B 間の共有結合が強いことがあげられるが La を含めた議論も必要であるように思われます。

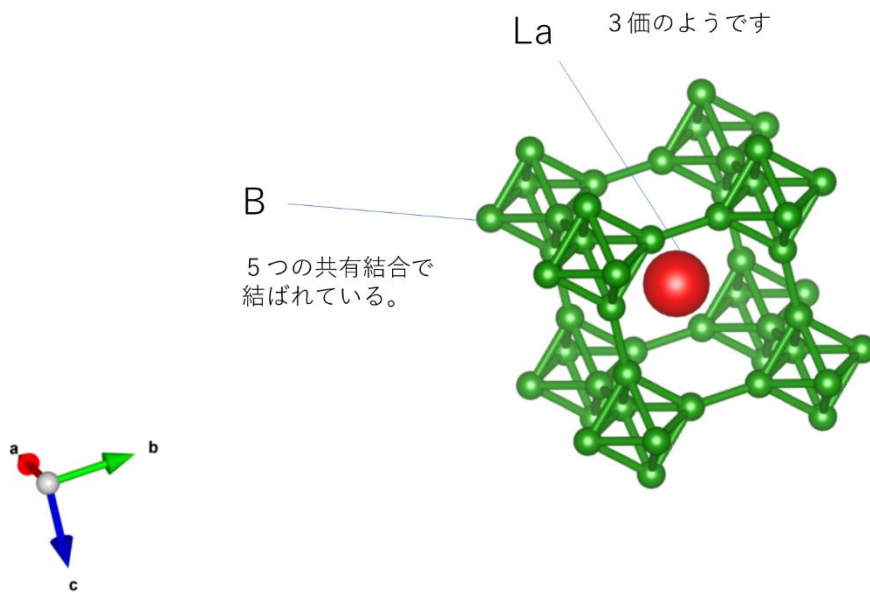


図 14 LaB6 の結晶構造。

電界放射のしくみはやや複雑で、トンネル現象というわけのわからないものを理解しなければならぬようですがその説明はここではあきらめます。図 15 のように電界がかかったことでポテンシャル障壁が低く、うすくなるようです。この薄い壁をトンネル効果で電子が突き抜けてくるそうなのですが、すみません、この後は成書をご覧ください。



図 15 電界放射がおこるメカニズム。

(3) 分光のしくみ (回折格子、モノクロメータ、半導体検出器、フーリエ変換)

回折をつかって光をわけ

回折格子 (グレーティング)

X線モノクロメータ

半導体検出器によるエネルギー分離

フーリエ変換による周波数分離

回折をつかって光をわけ

光の回折についてはここまで何度か取り上げてきましたが非常に簡単化すると図1のようになります。緑の丸は原子などの散乱体と考えても良いですし、スリットの穴と考えても良いです。この緑の丸のところを光源になって四方八方に光が出ていくとイメージしてもらえれば良いです。さて、このとき、入射光に対してある角度の散乱光について考えます。2つの緑の丸には入射光は同時に到達したのですが、ある角度で散乱光が出ていったときに2つの散乱光が強め合う条件は図1に赤色で示した光路差がちょうど1波長分のときです。すでに第3章でみたようにラウエ関数を考えると実際に回折が起こるのはもう少し緑の丸がないとダメそうですが、まずはこの光路差条件に着目しましょう。この光路差が1波長分ということは緑の丸の間隔 x もだいたい波長分くらいだとわかります。つまり可視光なら数 100 nm 間隔、X線なら数 Å 間隔で緑の丸が並んでほしいということです。

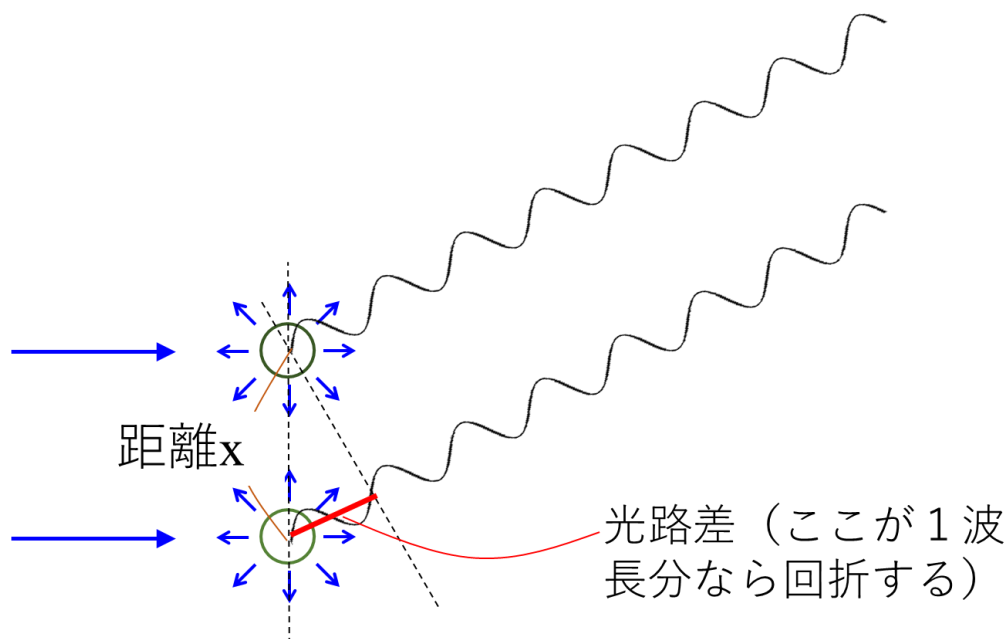


図1 回折条件：光路差が1波長分であれば散乱光は強め合う。

次に回折角度と波長の関係を考えましょう。図 1 の光の波長より長い波長の光の場合ほどのような回折条件になるでしょうか。赤色の光路差を長くするには角度を高くしなければならぬということはおすぐにご理解いただけると思います。もし、入射光がいろいろな波長の光だったとすると回折光は図 2 のように、波長の短いものから順に回折角度が大きくなっていきます。

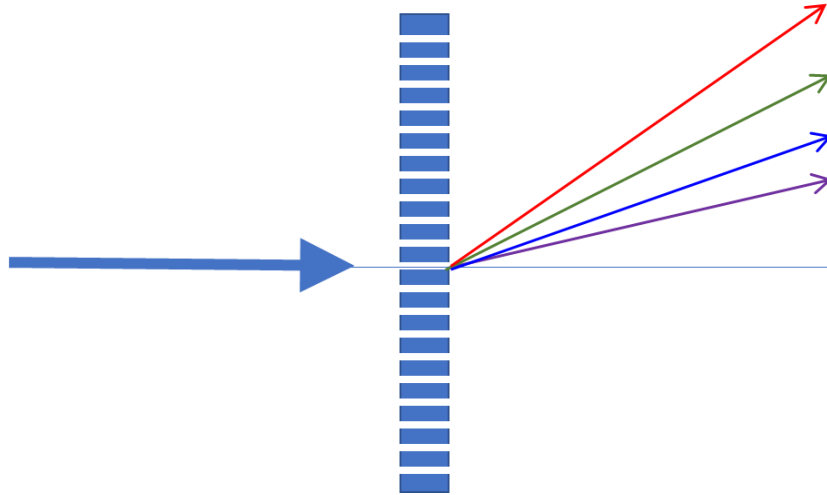


図 2 回折を利用して光を波長ごとにわけることができる。

図 2 に示すように、回折を利用することで光を波長ごと（エネルギーごと）に分光することができます。実際にこの方法を使って分光を行っている分光実験が多いことは（1）節の図 1 にまとめたとおりである。

回折格子（グレーティング）

UV-Vis、ラマンなどの紫外-可視光を使う実験ではグレーティング、回折格子とよばれるものを使って分光します。さまざまなものが存在しますが、ガラス基板上に金属を蒸着したうえで溝を人工的に入れたようなものがグレーティングとして使われます。ラマンではいくつかのグレーティングを使用できることが一般的です。500 line/mm や 2000 line/mm といった具合に 1 mm に何本の溝を刻むかという数値で表します。例えば 2000 line/mm だと溝の間隔は約 500 nm ということになり可視光の波長くらいだとなわかります。同じ波長の光に対して溝の間隔が変わるとどうなるでしょうか。図 1 をながめてもらえばすぐわかりますが溝の間隔が狭いほど角度が高くなります。

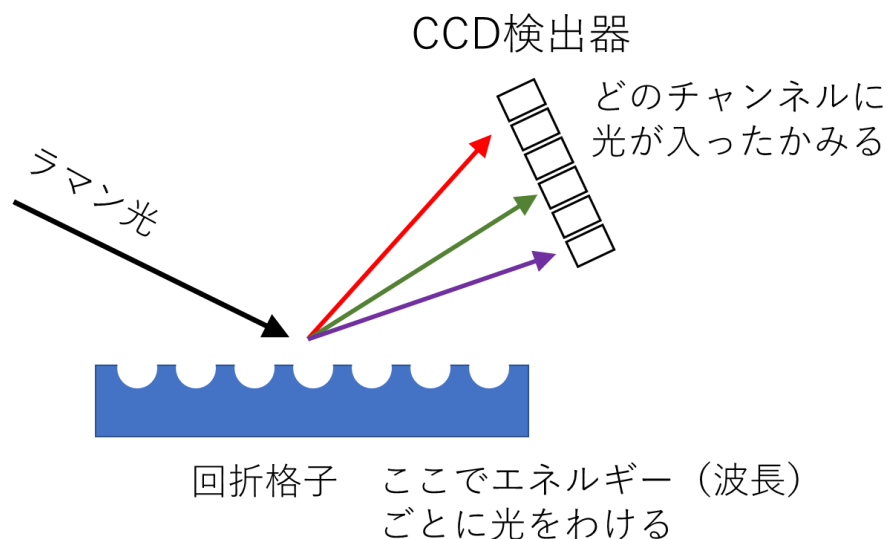


図 3 ラマンでは回折格子と多チャンネル検出器を組み合わせることで一度に広範囲のラマン光を測定する。

図 3 のように最近のラマン実験装置では CCD 検出器を用いて一度にいろいろな波長の光をとらえます。グレーティングの溝の数が増えたとおなじ波長のひかりでも高い角度で回折するということを述べましたが検出器の大きさが同じであれば溝の数が増えたと CCD 検出器で一度にとらえることができる波長範囲は小さくなります。溝の数を少なくすると一度にとらえる波長範囲（ラマンシフトの波数範囲）は広がります。広がるということは 1 チャンネルあたりの波長分解能は小さくなります。分解能は犠牲にして広範囲を一度に測定したいときは溝の数が少ないものを、逆に狭くても高分解能で測定したいときは溝の数の多いものを使用します。

X線モノクロメータ

紫外-可視光の範囲であれば人工的な溝、回折格子で分光できそうと理解しました。しかし、さらに小さな波長である X 線となるとこれは難しくなります。X 線の波長は Å オーダーですから、溝を掘ることはもはや不可能です。X 線の場合は結晶を使って分光します。モノクロメータと呼ばれる結晶はおもに白色 X 線から単一波長を切り出すときに使用されます。

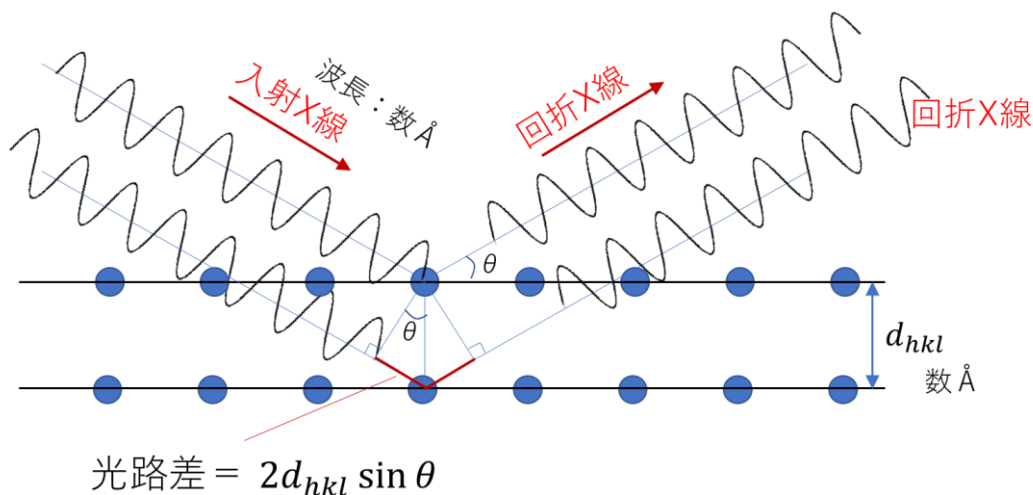


図4 結晶による X 線の回折を模式的に示したものの。

第3章で議論してきたブラッグ条件を模式的に示したものが図4である。入射 X 線がさまざまな波長の X 線を含んでいたとしても、特定の角度で回折条件を満足するのは1つの波長だけになるので単色化（モノクロ化）できるということになります。回折格子の溝の幅に対応するのが面間隔 d_{hkl} です。溝の間隔が小さければ波長分解能が大きいということを見ましたが、X 線のモノクロメータでも基本的には同じです。ただし、結晶が異なると結晶性の問題もあり単純に大きさだけで比較するのはやや危険です。

実験室 X 線回折装置によく利用されるのは高配向性熱分解グラファイト（HOPG）です。グラファイトは炭素の六角網面（グラフェン）が層状に積み重なった構造をしています。グラファイトの融点は 4000°C 以上もあるので単結晶を合成することは難しいのですが、高分子を蒸し焼きにして高温処理すると黒鉛化することができます。この蒸し焼きにする過程で高分子に上下方向から圧力をかけておくとグラフェン面がそろった形で黒鉛化することができます。ただし、グラフェンの六角形は小さなドメインごとに異なった向きを向いています。C 軸方向はそろっているのですが、ab 軸はドメインごとに異なっているというようなものが HOPG です。グラフェンの層間距離の間隔をモノクロメータとして使います。この層と層の間隔は 3.35 \AA です。実験室の X 線回折装置では $\text{Cu K}\alpha$ をよく利用しますが HOPG モノクロメータでは $\text{K}\alpha$ を切り出すことはできますが、 $\text{K}\alpha 1$ と $\text{K}\alpha 2$ を分離することはできません。

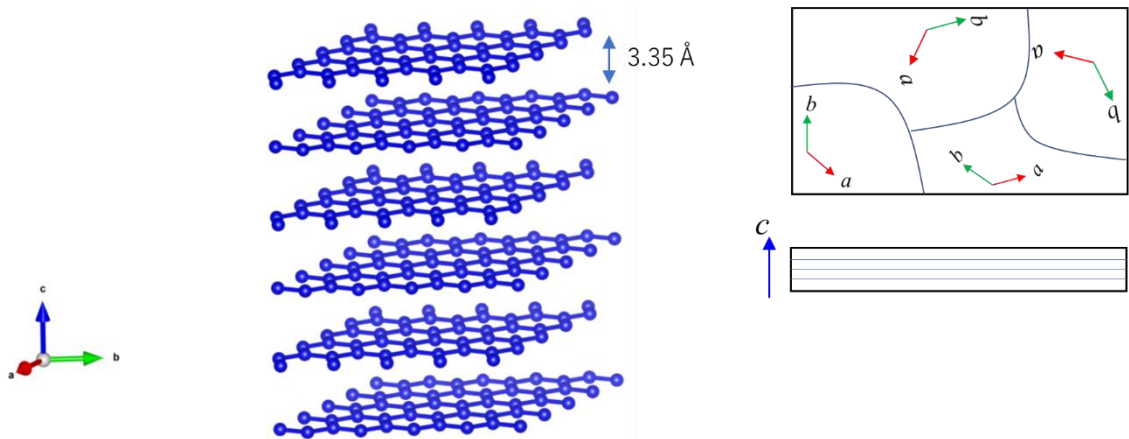


図5 グラファイトの結晶構造（左）とHOPGのドメイン構造（右）。

放射光施設ではシリコンの結晶がモノクロメータとしてよく利用されます。回折強度の大きい111回折 ($d_{111}=3.14\text{Å}$) を使う場合と311回折 ($d_{311}=1.64\text{Å}$) を使ってより高分解能な分離を行う場合が多いと思います。また放射光施設ではモノクロメータを2つ組み合わせてより高精度なエネルギーの切り出しをおこなうことがあります。このとき、2つのモノクロメータの角度をわずかにずらして倍音の除去を行うようなこともあります。

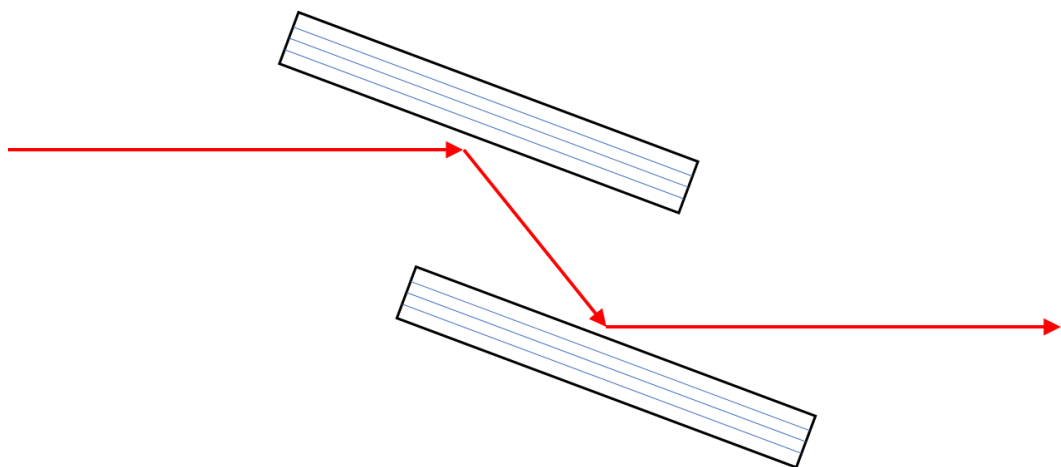


図6 放射光施設でよく利用されるダブルモノクロメータの模式図。

半導体検出器によるエネルギー分離

検出器で分光することもできます。検出器に入ってきた光のエネルギーごとにカウントすることで分光するのです。具体的には TEM や SEM に付属する元素分析装置の代表的なものは EDS ですが、これは電子線で叩き出された試料の元素からの特性 X 線を調べる装置です。EDS では半導体検出器が利用されています。X 線がこの半導体に入射すると価電子帯の電子を伝導帯に励起します。この励起された電子を電圧をかけて動かせば励起した電子数を電流としてカウントできます。励起した電子数は入射した X 線のエネルギーと関係しているのでこれにより X 線のエネルギーを分析できます。

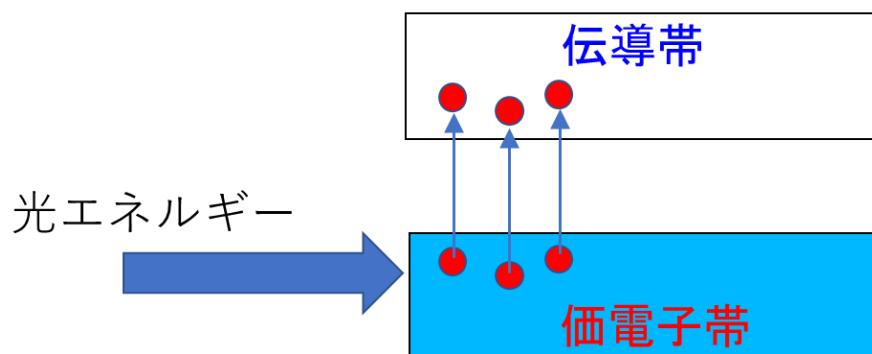


図 6 EDS 検出器の基本原理の模式図。

エネルギーの分解能は一般的には高くなく、100 eV 以上あるものが一般的です。蛍光 X 線の検出を行うのですが遷移金属元素の $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ の分離は一般には難しく、モノクロメータなどを利用した角度分散法にくらべて分解能は低くなります。

フーリエ変換による周波数分離

すでに(1)で以下のことを述べています。FT-IRとNMRはフーリエ変換という手法を使って周波数を横軸にしたスペクトルを得ています。FT-IRは移動鏡を使ってさまざまな周波数の赤外線干渉光を試料に同時に入れて、移動鏡の位置(時間に対応します)を横軸に吸収スペクトルを測定します。このスペクトルをフーリエ変換すると周波数が横軸の吸収スペクトルに変換できるのです。NMRでは、さまざまな周波数の電波を発信コイルを使って試料にパルス的に照射し、パルス照射からもとの状態へ戻っていく過程の電波の吸収を測定します(FID)。このFIDは横軸が時間になっています。この場合もフーリエ変換により横軸を周波数に変換することができ、これによりNMRスペクトルが得られます。ちょっとどちらもすぐには受け入れられないかもしれないのですが数学的な取り扱いだけを書くと下記のようになります。

$$F(\omega) = \int f(t) e^{i\omega t} dt$$

ただし、ちょっとした注意が必要です。上の積分は $-\infty$ から $+\infty$ まで行う必要があります。実験的にはそのようなデータは得られませんからある有限範囲で行います。このとき、フーリエノイズと呼ばれる偽のピークが混ざってきたりすることがあります。

(4) 検出器のしくみ (光電子増倍管、フォトダイオード、CCD、シンチレータ、イオンチェンバー、イメージングプレート、静電半球型電子分光器)

光を電気信号に変換して検出する代表的な2つの方法

光電子増倍管

シンチレーションカウンター

イオンチェンバー (電離箱)

フォトダイオード

CCD、SSD などの半導体検出器

イメージングプレート

静電半球型電子分光器

光を電気信号に変換して検出する代表的な2つの方法

検出器についてもこれまでにいろいろところで議論してきました。ここで代表的なものをまとめておきたいと思います。近紫外-可視光-近赤外くらいの光に対して光電子増倍管やフォトダイオードといった検出器が利用されます。こうした検出器は光により電子を励起し、励起した電子を電気信号（電流）に変えて検出するというやり方をしています。X線のよう大きなエネルギーの光はいったん可視光くらいの光に変換してから電気信号に変換して測定するというような手法をとります。赤外よりエネルギーの小さな電磁波についてはアンテナをつかって直接電気信号（誘導電流）を測定します。つまり、どうやって電気信号に変換するのかというのが検出器のポイントになります。

最初にあげた光電子増倍管とフォトダイオードでは電気信号（電流）の取り出し方が異なります。光電子増倍管はその名の通り、光で電子を真空準位より上にたたき出した光電子による電流を観測します。これもまたその名の通りですが、光電子を増やして電流量をかせぐというのがもう一つのポイントです。一方、フォトダイオードについてはすでに第1章（4）で解説しています。ダイオードですからp型半導体とn型半導体の組み合わせですが図1ではより簡単化して1つの半導体で描いています。半導体に光を照射して励起した電子を動かして電流としてとらえるというのがフォトダイオードの基本的な動作原理です。

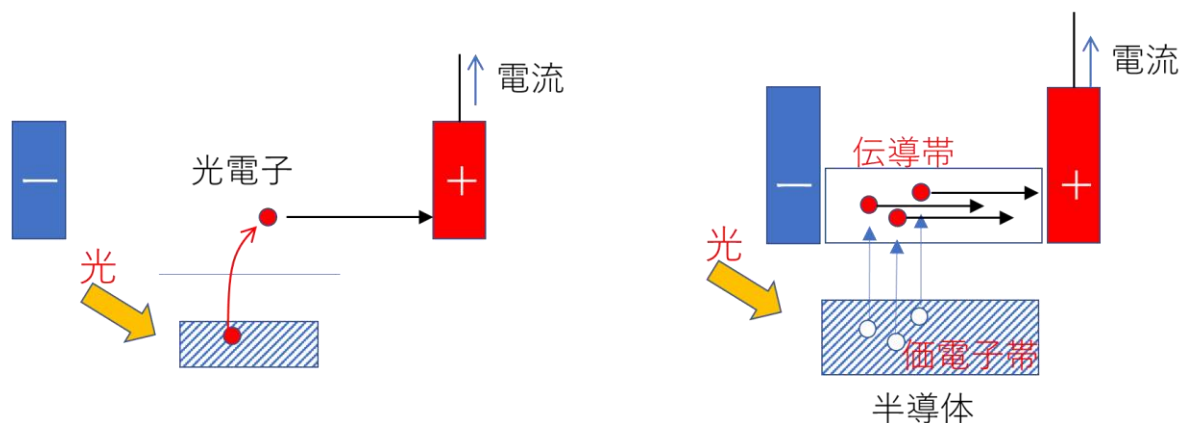


図1 光電子を使って電気信号をつくる光検出器（左）と半導体を使った光検出器の基本原理の模式図。

上の2つの光検出器はそれぞれ単体として機能するだけでなく、他の光検出器に組み込まれて利用されてもいます。例えば、シンチレーションカウンタはX線の検出器ですがシンチレータでX線を可視光に変換しこれを光電子増倍管でとらえます。また、CCDは多チャンネル光検出器として多くの分光装置で利用されますが、一つ一つの素子は基本的にはフォトダイオードと同様の仕組みと考えてよいと思います。

光電子増倍管

光電子増倍管は図2のようにまず測定する光が光電面に入射し、光電効果により光電子を放出します。放出された電子は電場により加速され、ダイノードと呼ばれる二次電子放出材をたたくことで電子数を増加させます。これを繰り返すことで一つの光子からたくさんの光電子をつくりだします。

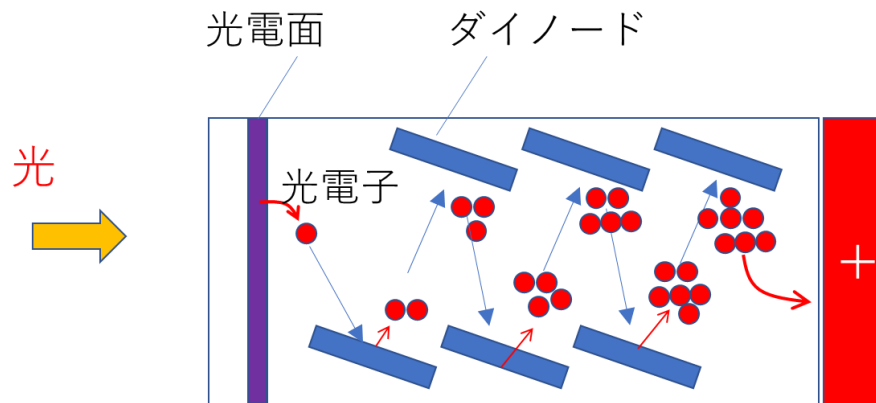


図2 光電子増倍管の模式図。

光電面にはアルカリ金属の蒸着膜など比較的仕事関数の小さな材料が利用されます。赤外用途にはアルカリ金属を複数用いたものなどが利用されるようです。ダイノード(二次電子放出材料)にはアルカリ-アンチモン、酸化ベリリウム、酸化マグネシウムなどが利用されるようです。図2に示すように、光電子増倍管に入射した光により生成した光電子はその数を増やしながら+極に到達します。これにより光が電流として検出されるという仕組みです。

シンチレーションカウンター

シンチレーションカウンターはX線の検出器として利用されます。シンチレータと呼ばれる結晶を使うのが特徴ですが、このシンチレータはX線が入射すると可視光を発光するような結晶です。いろいろなものがこのような性質を持っていることが知られていますが、NaI や CsI にタリウムを少量ドーピングしたものがシンチレータとして優れていることが知られています。NaI や CsI は絶縁体であり、基本骨格の電子構造としてはギャップが開いた図3のようなものとなります。この基本骨格の中にドーピングされた Tl が存在しています。Tl の占有軌道が価電子帯よりエネルギーの高い位置に、逆に非占有軌道が伝導帯よりエネルギーの低い位置にあることがポイントです。

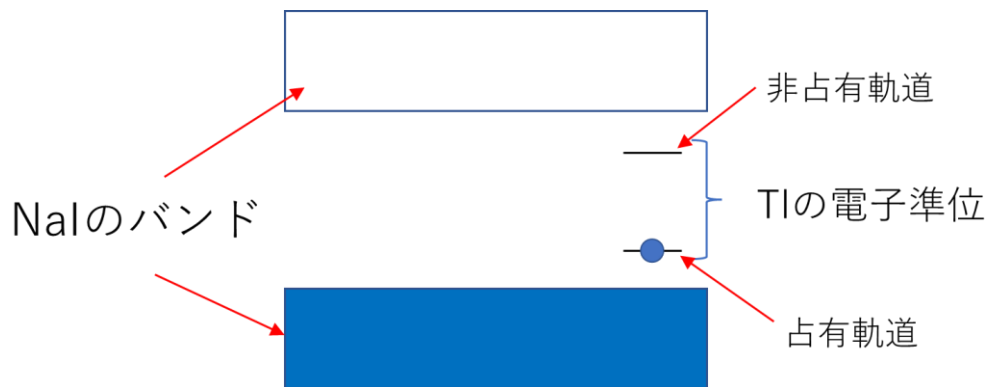


図3 NaI(Tl)の電子構造の模式図。

この NaI(Tl)に X 線が入射すると NaI の価電子帯の電子のいくつかは伝導帯へ励起されます。励起された電子はより安定なところ（エネルギーの低いところ）を求めてさまよいます。また、この電子励起により価電子帯にはホールが形成されます。ホールは実体のないものですが、このホールのところに電子が移動してくるとあたかもホールが電子と逆向きに移動したかのようにみえます。電子はエネルギーの低いところへ移動しますので、ホールは逆にエネルギーの高いところへと移動するように見えます。

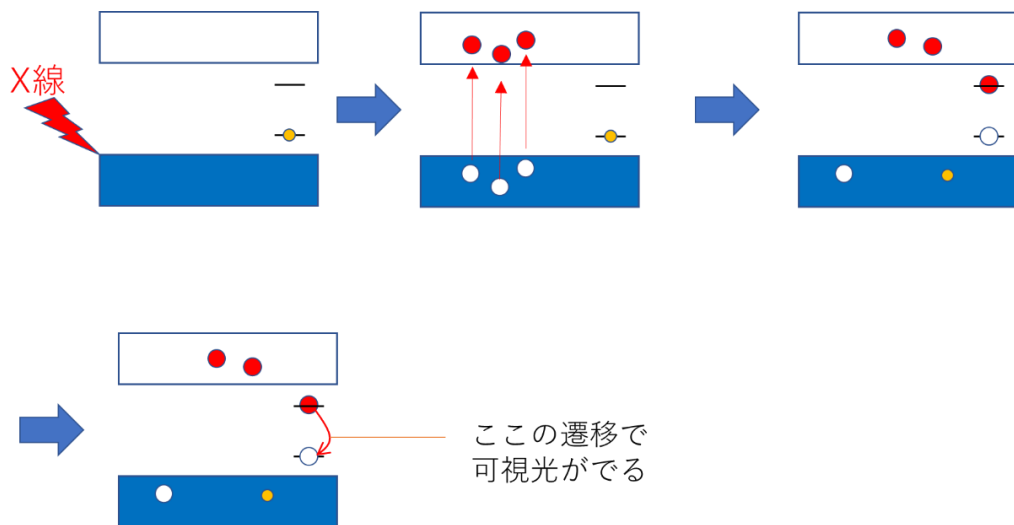


図4 NaI(Tl)に X 線が照射したときの電子・ホールの動き。

図4にはそうした電子やホールの動きがまとめられています。伝導帯に励起した電子の一部はTIの非占有軌道に入ります。逆にTIの占有軌道にいた電子は価電子帯にできたホールのところへ移動します(価電子帯のホールがTIの非占有軌道に移動したようにも見えます)。つまり、TIの準位間に励起電子とホールの対ができたこととなります。するとTIの準位間で遷移が起こり可視光が出てくるというしかけです。このシンチレータと光電子増倍管を組み合わせたものがシンチレーションカウンターです(図5)。シンチレータにX線が入射すると図4の流れで可視光がでてきますので、これを光電子増倍管で電気信号として取り出すわけです。

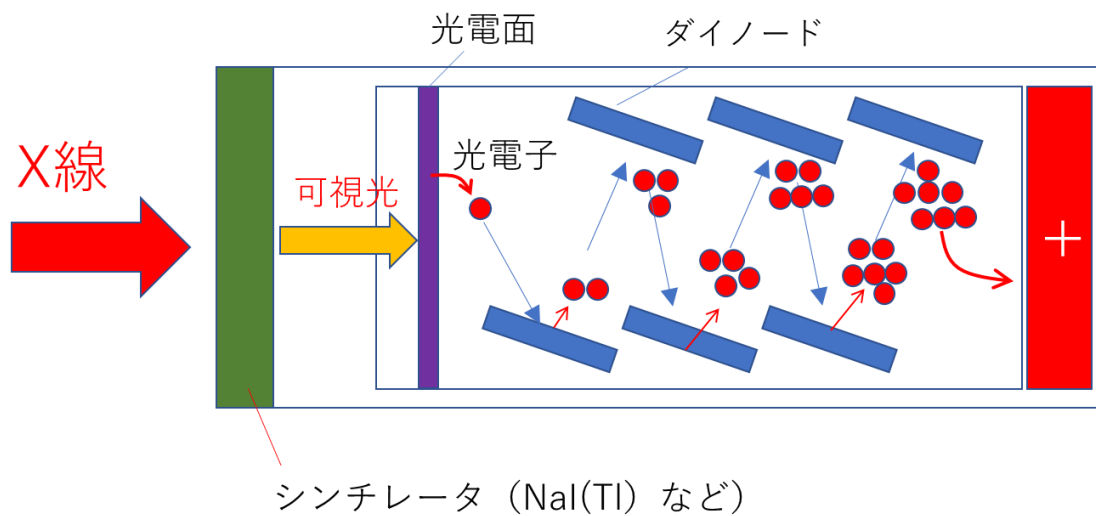


図5 NaI(Tl)にX線が照射したときの電子・ホールの動き。

イオンチェンバー（電離箱）

イオンチェンバー（電離箱）は放射線研究の初期から利用されている検出器であるが、XAFS 実験などで現在もよく利用される検出器です。原理はきわめて簡単で X 線により気体ガス原子がイオンと電子の対に電離することを利用して使っています（図 6）。イオンチェンバーの中には正負の電極が設置されており、電子イオン対の数に対応して電流が流れるという仕組みです。

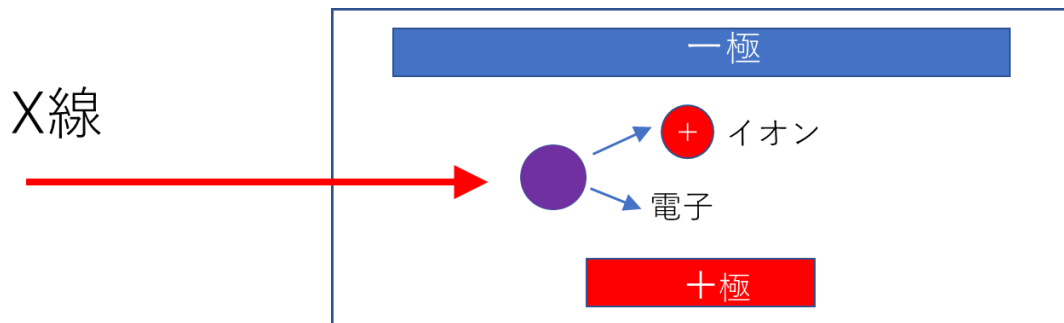


図 6 イオンチェンバーの模式図。

1 組の電子イオン対をつくるのに必要なエネルギーは W 値と呼ばれ希ガスや窒素ガスで 20-30 eV のようです。流れた電気量とこの W 値とから入射 X 線のエネルギーを評価できるように思えますが、電子イオン対の電極での捕捉は 100%ではないので他の半導体検出器などとくらべてエネルギー分解能は悪くなります。

フォトダイオード

p型半導体、n型半導体を2つ組み合わせるとダイオード、3つ組み合わせるとトランジスタになります。ダイオードは整流作用をもつ電気素子として利用されるほか、外部電源から注入された電子とホールを結合させ光を得る発光ダイオード（LED）や太陽電池などさまざまなデバイスに利用されています。分光装置の光検出器として利用されるフォトダイオードの基本的な動作原理はLEDの逆になります（図7）。

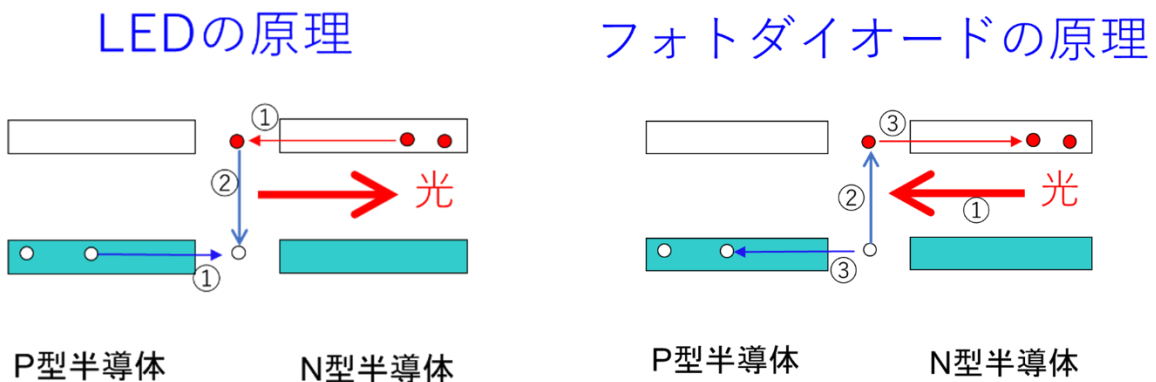


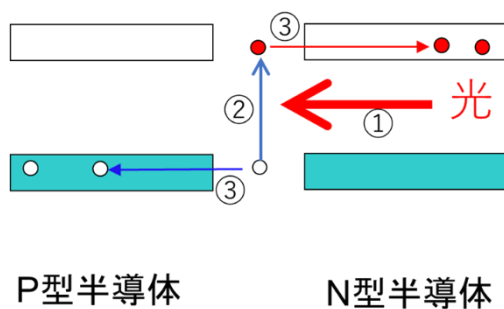
図7 LEDおよびフォトダイオードの動作原理の模式図。

図7に示すように、光が入射すると励起電子とホールのペアが生成します。伝導帯の電子、価電子帯のホールが③のように流れるようにダイオードに電場をかけておけば光で生成した電子-ホール対の数を流れた電流で評価することができます。

CCD、SSD などの半導体検出器

TEM や SEM に付属する元素分析装置としてよく利用される EDS の検出器やカメラの受像機としてよく利用されるラマンの検出器にも利用される CCD 検出器は基本的にはフォトダイオード、固体半導体検出器 (SSD) です。EDS 検出器は X 線領域の光のエネルギーを分析する装置ですが、入射した X 線により生成した励起電子-ホール対の数を評価することで入射 X 線のエネルギーを評価します。フォトダイオードの動作原理は図 8 に示したものとなります。p 型半導体と n 型半導体の界面のところにキャリアが相殺される空乏層が形成され、ここがおもに励起電子-ホール対生成の場となるようです。空乏層の厚みを大きくすると感度が良くなります。それを人為的に行う方法がいくつか知られていますがシリコン p 型半導体に Li (ドナーとして機能する) を表面から拡散させ p 型半導体キャリアのホールを拡散した Li でつぶす方法が Li 補償型としてよく利用されました。これを Si(Li)検出器などと書きます。この検出器では励起電子-ホールのペアをつくるのに約 3.6 eV 必要といわれています。イオンチェンバーと異なり、この電子-ホール対が効率よく電流に変換されるためエネルギー分解能が高くなります。ただし、この方式の検出器では Li が拡散していくと空乏層を保持できなくなるので常に液体窒素で冷却しておく必要があり、管理が大変になります。しかし、最近では液体窒素不要でペルチェ冷却で動作できるシリコンドリフト検出器 (SDD) が主流となっている。また、半導体検出器は真空内に設置される必要があり真空を保ちながら X 線を入射できる窓が必要となる。かつてはベリリウム (Be) 窓が使用され軽元素の測定が困難であったが、最近ではポリマー薄膜の UTW (Ultra-Thin Window) の利用によりボロン (B) くらいから測定が可能となっているものが多い。

フォトダイオードの原理



p-i-n型半導体検出器



図 8 フォトダイオードの動作原理および Si (Li) に代表される p-i-n 型検出器の模式図。

デジタルカメラに搭載される CCD 検出や CMOS 検出器も基本的にはフォトダイオードと同じ動作原理です。これらの検出器はいくつものフォトダイオードが平面的に配置されています。カメラの画素数が 4800 万ピクセルなどと表示されますが、4800 万個フォトダイオードがあると考えれば良いと思います。4800 万個というとても大きな数ですが、たてよこに配置すると 5800×8300 くらいになります。

分光実験にも CCD 検出器はよく利用されます。TEM や SEM の受像機としての利用方法はデジタルカメラと同じような使い方ですね。また、多数のフォトダイオードが規則正しく並んでいるということは多チャンネルで位置分解能がある検出器ということになります。これを利用してラマン散乱実験装置の検出器として利用されていることはすでいくつかのところで述べてきた通りです。

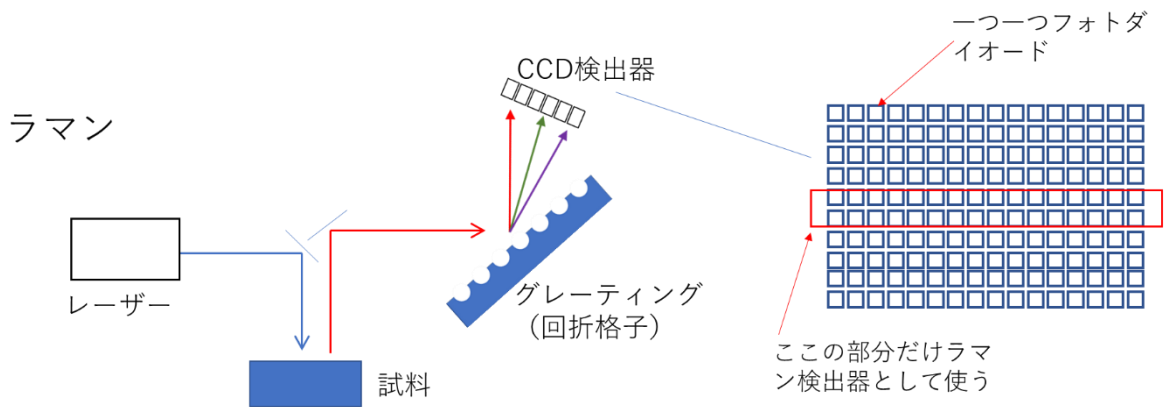


図 9 ラマン分光装置に利用される CCD 検出器。

図 9 に示すように CCD 検出器を回折格子と組み合わせることにより各チャンネルが異なる波長の光の受像機として機能します。図 9 にあるように、この場合は直線的にフォトダイオードが並んでいれば良いことがわかります。実際の装置では図 9 の右側に示すように CCD 検出器の縦横に並んでいるフォトダイオードの一部を使っています。一列で使えば分解能は上がりますが検出できる光子数が減ります。どの部分を使うかは S/N 比と分解能の兼ね合いで決めることになります。

イメージングプレート

イメージングプレート (IP) は X 線写真のような 2 次元検出器とすることができます。写真の現像のかわりに IP にレーザー光を照射したときの蛍光強度を読み取ることで各画素に入射した X 線の強度をデジタルデータとして与えることができます。BaFX ($X=Cl, Br, I$) に Eu が少量ドーパされたもの塗布されたものが一般的のようです。Eu はランタノイド元素、希土類元素とよばれるものの一つで価電子が f 電子で蛍光特性に優れていることでよく知られています。周期表のメインの部分から外れた下の 2 列のなかにみつけることができます。IP においてもこの f 電子の鋭い蛍光線を利用します。さて、BaFX の構造を図 10 のようにとらえることにしましょう (本当は陰イオンが複数種類あるのもっと複雑なのですが)。赤丸と青丸が交互に並んでいます。陽イオンと陰イオンのようにとらえてもらえればよいかと思います (NaCl 構造のようですね)。BaFX は図 10 の左側のような完全結晶ではなく、いくつか格子欠陥が導入されています。陰イオンが外れた図*右のような格子欠陥もあるようです。加えて、Eu が少量ドーパされています。

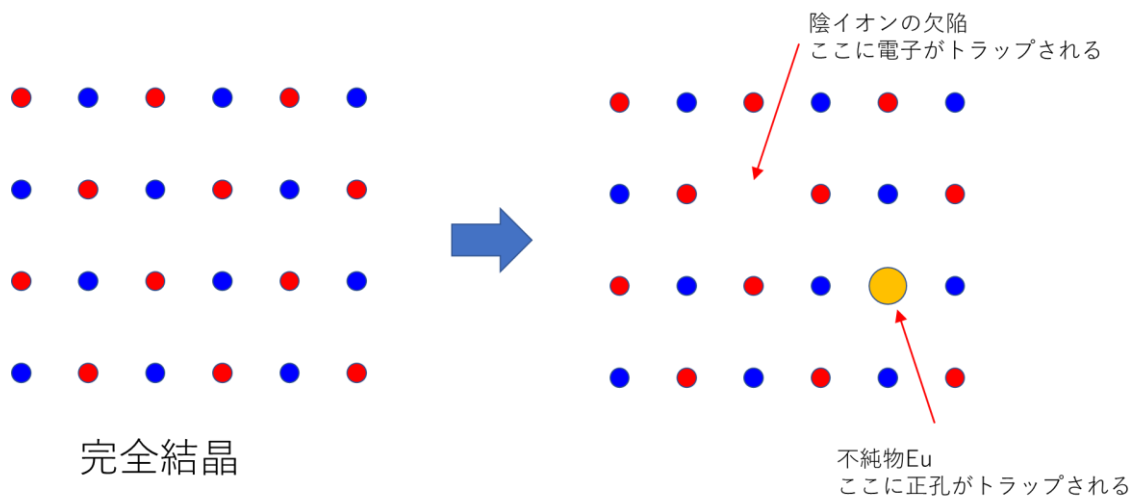


図 10 BaFX に含まれる陰イオン欠陥と不純物 Eu のイメージ。

さて、このイメージングプレートに X 線が照射されると何が起こるのでしょうか。BaFX のバンドギャップは大きいものですが X 線のエネルギーがあればゆうゆう価電子帯の電子を伝導帯に励起できます。さて、図 10 右に書いていますが、陰イオンの欠陥部分というのは本来は陰イオンが入る場所なので形式的には電子が収まっても良い場所ということになります。しかし、裸の電子というのはいかにも不安定ですので、この位置におさまった電子は不安定、つまりエネルギーの高い状態ということになります。エネルギーバンド図でいうと、BaFX の電子がおさまる価電子帯よりずっと高い位置ということになります。図 11 では欠陥部にとらえられた電子は伝導帯のすぐ下くらいのイメージになります。また、空間的にはごく限られた場所になりますので、図 11 ではこの線の横幅は小さく書いています。さて、話を戻して X 線で価電子帯から伝導帯に励起された電子は、よりエネルギーの低い位置をもとめてさまよいます。多くはもとの価電子帯に戻ります。しかし、一部は陰イオンのぬけた欠陥にトラップされます。ここまでの、X 線により励起された電子の動きです。

次に、X線で電子が励起されたときに価電子帯で生成する正孔（ホール）の動きをおいかけましょう。Eu が不純物としてドーピングされていますが、Eu の電子が入った軌道と空軌道の位置を図 11 に書き込んでいます。こちらも空間的な広がりはないので幅の短い線で示しています。

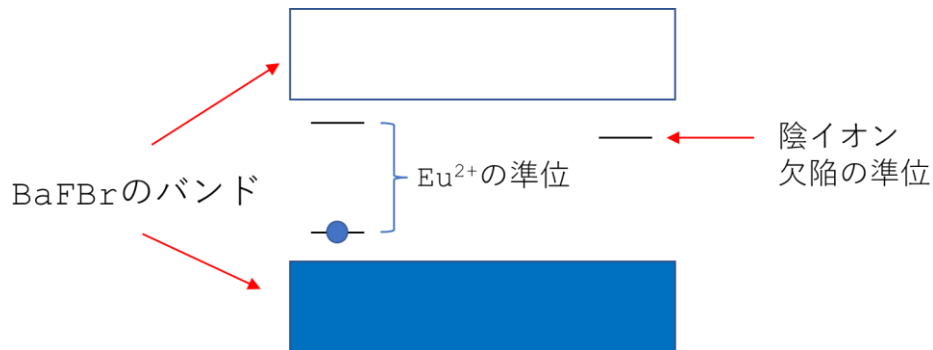


図 11 BaFXEu のバンド構造のイメージ。

さて、X線が入射して BaFX の電子が価電子帯から伝導帯へ励起します。励起した電子の大部分はもとの価電子帯に戻りますが、一部の電子が図 10 に示した陰イオン欠陥にトラップされます。ここは局所的にエネルギーの低いところとなっていて電子はここにとどまります（図 12）。一方、電子励起により価電子帯にホールが生成しますがホールは電子と逆向きに動いて Eu の占有軌道のところに移動します（図 12）。

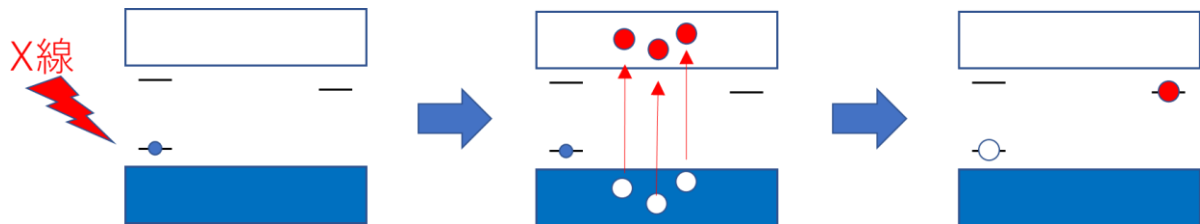


図 11 イメージングプレート (BaFXEu) に X 線が入射したときの電子、ホールの動き。

イメージングプレートにレーザーを照射すると陰イオン空孔にトラップされていた電子が伝導帯に励起され、一部が Eu の非占有軌道に入ります。すると、図 11 に示したように Eu の占有軌道のところにはホールが来ていますので図 12 の真ん中に示すようなあたかも Eu の占有電子が非占有軌道に励起されたような状態となります。図 12 右に示すように電子が動くと準位間エネルギーに相当する光が蛍光としてでますのでこれを測定すると入射した X 線の強度が測定できるという仕組みです。

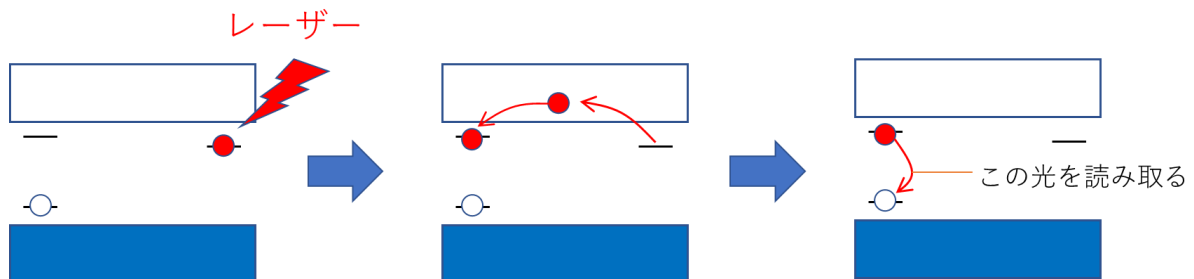


図 12 イメージングプレート X 線照射後の読み取り。

静電半球型電子分光器

XPS では X 線でたたきだした電子（光電子）の運動量を測定し、たたきだされた電子のエネルギー位置（束縛エネルギー）を算出します。この光電子の測定には静電半球型電子分光器が検出器としてよく利用されます。静電相互作用で電子を曲げるのですが、運動エネルギーの大きなものは静電相互作用をかけてもあまり曲がらず、逆にエネルギーの低い電子はよく曲げられるという仕掛けです。

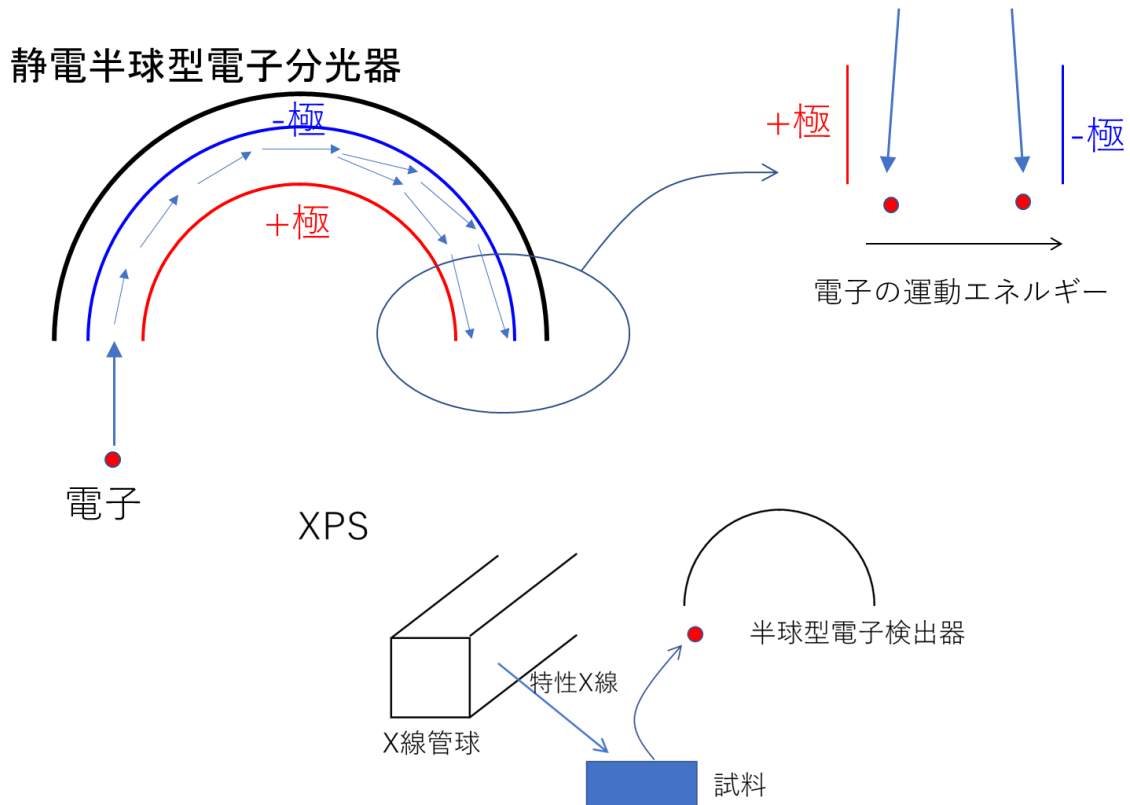


図 13 静電半球型電子分光器の動作原理の模式図。