新しい分光法とその応用

第1講 概 論

鎌 田 仁

東京大学工学部工業化学科 東京都文京区本郷 7-3-1 (〒) 113

(1978年1月24日受理)

New Spectroscopy and its Applications

(1) Survey

Hitoshi KAMADA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received January 24, 1978)

1960年代後半から1970年代前半にかけての電子技術の進展は目ざましいものがあり、その電子材料の研究のために新しい分光法がきわめて多方面にわたり開発された。またその成果は新しい電子技術を生み、それを応用した新しい分光法がまた考案された。たとえば新電子材料研究のためにはとくにその表面のキャラクタリゼーションが重要であるとして、オージェ電子分光、光電子分光などの電子分光法が、またイオン光学を積極的に利用したイオンマイクロアナライザーが、またイオン散乱スペクトルなどのイオン分光法が、イオン励起あるいは電子励起によるX線分光法などが開発され、表面分析法として大きく発展している。一方すばらしく発展した電子技術をもとにした電子工学と分光学が生み出したのがレーザーの開発であり、これを光源として各種の分光法が大きく改変されると同時にその非線形性、コヒーレント性を用いた新しい非線形分光学が生れてきた。また電子技術の花形であるコンピュータの進歩はあらゆる分光法に用いられてその様相を変えているが、とくに、フーリエ変換分光法というスリットレスの高性能の非分散形分光法を可能とした。また電子技術の成果である半導体、圧電セラミックスなどを検出器として用いるエネルギー

分散型分光法とか光音響分光法などが生れてきた。さらにテレビ技術を取り入れた位置敏感検出法を用いて、広波長範囲のスペクトルを同時光電測光することも可能となった。また他方1960年代の高度経済成長の反動として1970年代になり大きな社会問題となって来た公害対策としての環境分析の要求にこたえるため、分光法の高感度化が試みられ、フレイムレス原子吸光法とか原子けい光法が提案されると同時に、多元素同時定量を可能とする誘導結合高周波プラズマ法などの新しい原子スペクトルの発光法が考案された。さらに近い将来シンクロトロン軌道放射光による強力X線源を用いる新しい分光法が生れようとしている。

1. 表面キャラクタリゼーション用の新しい分光法

半導体、金属、絶縁体などの表面の組成、構造、状態は、それらから作られる製品の機能に大きな影響を持ち、製品の高性能化、高信頼性の達成には表面キャラクタリゼーションは不可欠になってきている。そうして、これら表面キャラクタリゼーションに対する要求は、当然の成りゆきとして、高感度化へ、平均値の測定から2次

Table I. 各種表面キャラクタ

名 称	プローブ粒子	観 測 粒 子	原 理 ・ 方 法	分 析 面 積
LEED (低速電子線回折)	電子 (10~500V)	散 乱 電 子	表面 2 次元格子による散乱	~0.数 mm ϕ
RHEED (高速反射電子線回折)	電子 (数 10 kV)	散 乱 電 子	表面薄層原子による散乱・斜入出射	~0.5 $\times$ 5 mm 2
SEM (+EDS) (走査形電子顕微鏡)	電子 (数 10 kV)	2 次 電 子 ・ X 線	走査による表面トポグラフィ・特性 X 線観測による元素分布	10 $^{-3}$ ~0.3 mm ϕ
XMA (X線マイクロアナリシス)	電子 (数 10 kV)	X 線	同 上	同 上
AES (オージェ電子分光)	電子 (数 100 ~ 数 kV)	オー ジ ェ 電 子	オージェ電子のエネルギー測定による元素同定	0.1~1 mm ϕ
SAM (走査形オージェ電子分光)	電子 (1 kV~10 kV)	オー ジ ェ 電 子	同 上 元素分布	5 $\times$ 10 $^{-4}$ ~ 0.1 mm ϕ
APS (出現電圧スペクトル)	電子 (数 100~10 kV)	(X 線)→光 電 子	原子の殻準位励起の電位閾値測定	数 mm ϕ
ESD (電子衝撃脱離法)	電子 (10~100V)	イオン・中性原子	電子衝突による吸着原子の脱離・質量分析	1 mm ϕ
ISS (イオン散乱スペクトル)	イオン (100~数 kV)	散 乱 イ オ ン	一定角度で散乱するイオンのエネルギー測定	~0.1 cm 2
RBS (ラザフォード後方散乱)	He $^{+}$ ・H $^{+}$ (~MV)	後方散乱イオン	後方散乱イオンの強度・エネルギー分布	~1 mm ϕ
IMA・SIMS (2 次イオン質量分析)	イオン (数 100~20 kV)	スパッタイオン	スパッタイオンの質量分析	10 $^{-3}$ ~1 mm ϕ
IEX (イオン励起 X 線)	イオン (数 10 kV)	X 線	イオン衝突で発生する特性 X 線測定	~mm ϕ
SCANIR (イオン励起 X 線)	イオン・分子 (数 kV)	光 ス ペ ク ト ル	スパッタ励起された原子の発光スペクトル	2~3 mm ϕ
XPS (X 線光電子分光)	特 性 X 線	光 電 子 オー ジ ェ 電 子	光電子のエネルギー測定による殻準位決定	1~3 mm 2
UPS (紫外光電子分光)	紫 外 線	光 電 子	光電子のエネルギー測定による浅い準位決定	~0.1 cm 2
LMA (レーザーマイクロ分光)	光子 (レーザー)	光 ス ペ ク ト ル	レーザー光照射加熱による発光スペクトル測定	10~200 $\mu\phi$
CL (電子線励起けい光分析)	電 子	光 ス ペ ク ト ル	電子衝突バンド励起による発光スペクトル	0.1~1 $\mu\phi$

元, 3 次元的分布の測定へ, 破壊分析から非破壊分析へ, 定性分析から定量分析へと移行してきている。最近の表面キャラクタリゼーションのための方法はこの要求によって急速な進歩をとげ, 現在ではその原理, 特徴を異にする 20 種以上のものが開発されているが, 光分光法, 電子分光法, イオン分光法, 質量分析法などがその主体である。

大部分の表面キャラクタリゼーションの方法は測定しようとする固体表面に種々のエネルギーを持った粒子を衝突させ, そのときの相互作用の結果として表面の情報になつて放出されてくる粒子 (電磁波を含む) を用いて測定する方法が主流をなしている。Fig. 1 は粒子と表面の相互作用を図解的に示したもので, 固体表面に向っている矢印はプローブ粒子また外的な場 (作用場) を示

Fig. 1. 粒子(線)と表面との相互作用

し, 逆方向の矢印は観測粒子を表現している。すなわち, この模式図はたとえばイオンを固体表面に入射して得られる発光 X 線 (光子) を用いるイオン励起 X 線分光法とか, 同じイオンを入射させても, 得られる 2 次イオンを用いる 2 次イオン質量分析法 (SIMS) のように, 固

タリゼーション法の性能比較

情報の深さ	得られる情報	感 度	特 徴
1～数 ML	表面原子, 吸着原子の対称性, 原子振動	10^{-2} ML	清浄結晶表面の構造, 吸着原子の配列とカイネティクス, 元素同定不可, ふつう LEED-AES で使用
数 10～ 数 100 Å	表面原子・吸着原子の対称性, 原子間隔	10^{-2} ML	表面の構造, 表面の化合物組成情報
～1 μ	表面トポグラフィ, 元素分布, B～	100～1000 ppm 10^{-2} ML	高濃度の微粒子で散在する重元素不純物に対し質量感度もっとも高い, 元素同定能力やや悪し
～1 μ	同 上	同 上	定量補正法確立, 軽元素に感度悪し, μ 以下の分解能原理的に不可
～10 Å	表面元素同定, Li～	10^{-3} ML, 0.01～0.1%	軽元素に感度大, 質量感度大, 重元素のスペクトル複雑で同定困難
～10 Å	表面元素分布, 3 次元元素分布 (イオン銃付属)	0.1～1%	$<\mu$ の分解能で表面元素分布が得られる, イオンスパッタ銃と組合せ 3 次元分析ができる.
10～50 Å	元素同定 (殻準位), Li～	10^{-1} ML	装置が簡単, 化学シフトあり, 感度あまり良くない
ML	吸着物同定, 吸着ポテンシャル, 吸着状態	10^{-2} ML	吸着ポテンシャルがわかる. 対象は吸着物質のみ.
ML	表面・吸着 (ML) 元素同定	10^{-1} ～ 10^{-4} ML	表面第一層の元素同定, 表面の構造情報, 質量分解能悪し.
～ μ , 深さ 精度～150Å	元素同定, 定量, 深さ分布	10^{17} ～ 10^{19} atom/cc	元素の定性・定量・深さ分布測定を非破壊でできる. 2 次元分布測定不可, 装置巨大
ML～数ML	元素同定, 表面元素分布, トポグラフィ, H～U	10^{-5} ML ppb～ppm	元素の表面分布・深さ分布測定容易, 全元素に適用可. 高感度, マトリックス効果大
～0.1 μ	元素分析, B～	10^{-2} gr	連続 X 線の重量がないので S/N 比が良い.
ML ～ μ	元素分析	1～100 ppm	
5～20 Å	元素同定, 化学シフト	～1%	化学シフト測定による結合状態, 化合物の測定可, 感度あまり良くない.
ML ～30 Å	バンド構造, 振動レベル		バンド構造の情報が得られる. 元素分析不可, 表面状態に敏感.
～100 μ	元素分析	1～100 ppm, 10^{-4} gr	大気中での測定可, 軽元素に感度が良い. 破壊性大.
～ μ	トポグラフィ, バンド構造, 構造による波長変化	～ ppm	発光物質にのみ適用可.

体表面へのプローブ粒子と作用効果の情報をもつ観測粒子との関係を示している. したがって, これらの粒子および外的な場の組合せにより, 多数の表面キャラクタリゼーションの方法が考えられる. これらの中, 比較的实际性の高いものの性能の比較を Table I に示す. また Table II には各種表面分析法の機能の比較を示す. これらにつき, 1 つ 1 つを述べることはできないので, いくつかにつき, 以下述べることにする.

1.1 X 線分光法

A X 線マイクロアナライザー (XMA) と半導体検出器の導入

1949 年 Castaing は, 試料表面上の微小部分に電子レンズを用いて細く絞った電子プローブを照射させ, その照射点から発生する特性 X 線を利用して, その点の定性

定量分析を行なう静止型の X 線マイクロアナライザー (XMA) を考案した. その後 Cosslett らが, 電子プローブを試料表面上の微小部分を走査させ, 元素の 2 次元的分布を観測しようとする走査型装置を考案し, これが走査型電子顕微鏡 (SEM) の開発のきっかけとなったが, 現在では XMA と SEM が同一の装置に組み込まれ, SEM で得られた像と XMA で得られる元素分析とが組合わされて解析され, きわめてすぐれた情報を与えている. もちろん Fig. 2 でもわかるようにバルク試料では 2 次電子の発生領域に比べ, X 線発生領域は大きいので, 表面分解能の点では, 同一径の電子プローブを用いても XMA の方が悪く, $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度になる. しかし薄膜試料の場合は電子プローブ径を絞れば, 拡散は小さく 10 nm 程度の微小部の XMA 像が得られるこ

Table II. 各種表面キャラクタリゼーション法の機能比較

方 法	元素	同位体	イオン種	表面構造	表面*分布	深さ*分布	表面観察	結合状態	定量*	定性*	非破壊性	分析のできない元素
LEED	×	×	×	○	×	×	×	×	×	×	○	全元素
RHEED	×	×	×	◎	○	○	×	○	×	×	○	全元素
SEM(+EDS)	◎	×	×	×	◎	○	◎	○	◎	◎	○	H, He, Li
AES	◎	×	×	×	○	◎	○	○	○	◎	◎○×	H, He
SAM	◎	×	×	×	◎	◎	◎	○	○	◎	◎○×	H, He
XMA	◎	×	×	×	◎	○	◎	○	◎	◎	○×	H, He, Li
ISS	◎	○	×	×	○	◎	×	○	○	○	◎×	H
RBS	◎	○	×	×	○	◎	×	○	◎	◎	◎	H, He, 重元素で質量の近接する元素
SIMS, IMA	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	○	○	◎	○×	プローブ原子
IEX	◎	×	×	×	○	○	×	○	◎	◎	○	H, He
SCANIR	◎	×	×	×	○	◎	○	×	○	◎	○×	真空紫外放出元素(不可能ではない)
XPS	◎	×	×	×	×	○	×	◎	○	◎	◎	H
UPS	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×	◎	全元素
APS	◎	×	×	×	×	×	×	○	×	◎	○	H, He
LMA	◎	×	○	×	○	×	×	×	○	○	×	ハロゲン, 希ガス, H, N, C, O, P, S
CL	○	×	×	×	○	○	◎	×	○	○	◎	非発光元素

注 1. 各項目に対して ◎: yes, ○: yes or possible, ×: no or impossible

2. *分析元素についての分布および定性・定量

3. 非破壊性欄に 2 個以上の記号を書いたのは分析目的, 対象によって評価を異にするためである。

Fig. 2. 電子と固体物質との相互作用のモデル図

とになる。これを利用した透過型走査電子顕微鏡 (STEM) と XMA とを組合せた分析電子顕微鏡なるものが開発されている。

次に XMA では発生したX線を分光, 検出するのに, 波長分散型とエネルギー分散型の 2 方式が利用されている。Fig. 3 に装置の構成図の一例を示す。最近ではエネルギー分散型 (EDS) のものの開発が進んでいるので, これについて述べよう。

Si 中に Li をドーブした半導体の pn 接合部に電圧を逆方向にかけ, p 形半導体中の正孔および n 形半導体中

Fig. 3. エネルギー分散型X線分光計と波長分散型X線分光計の配置図

Fig. 4. FeK α , β に対する分解能比較 (半値幅)

- (a) シンチレーション計数管 (4500 eV)
 (b) Ar 比例計数管 (1000 eV)
 (c) Si(Li) 検出器 (220 eV)
 (d) LiF 分光 (65 eV)

の電子を消滅させ、電気抵抗の高い空乏層を作ると、電流は流れない。そこへX線が入射して吸収されると正孔と電子が生じる。このペアがキャリアーとなって、pn接合部に電流が流れ、パルスが発生する。この現象をX線の検出器に利用したものを半導体検出器という。一對の電子-正孔ペアを作るに必要なエネルギーは3.6 eVであり、発生するペアの量は、入射X線のエネルギーに比例するので、これをマルチチャンネル波高分析装置で分析して、X線スペクトルを得る。この検出器は、比例計数管のように、ガス増幅作用に相当する増幅作用がないため、出力は微弱である。したがって、きわめて低雑音の増幅をしなければならず、前置増幅器と一緒に検出器も液体窒素で冷却しながら、測定しなければならない欠点はあるが、比例計数管やシンチレーション検出器に比べると、波高分析の際のエネルギー分解能は Fig. 4 のように高い。これに利用されるマルチチャンネル波高分析器は、極めて高性能のものが市販されており、現在はこのエネルギー分散型X線分光計は軟X線領域、高分解能スペクトルが要求される場合以外は分光結晶を用いた波長分散型X線分光計にとって変わりつつある。Table III に両方式の比較を示す。これを XMA に用いた場合、発生したX線を効率よく検出するため、検出器を試料に近づけて、照射点から検出器を望む立体角を大きく

Table III. エネルギー分散型X線分析と波長分散型X線分析の特長の比較

項 目	エネルギー分散型 (EDS)	波長分散型 (WDS)
感度 (分析時の試料電流)	$10^{-10} \sim 10^{-12}$ A	$10^{-7} \sim 10^{-8}$ A
エネルギー分解能	150 eV	10 eV
ライン対バックグラウンド比 (L/B)	悪い (~ 100)	良い (100 $\sim$ 1000)
分析元素の範囲	$^{11}\text{Na} \sim ^{92}\text{U}$	$^4\text{Be} \sim ^{92}\text{U}$
試料の汚染	少ない	多い
電子線による試料の破損	少ない	多い
定性分析の速さ	速い (ディスプレイ式) 2 $\sim$ 3分	遅い (走査式) 20 $\sim$ 30分
定量分析の精度	悪い	良い
検出器に対する試料位置の設定	数 mm 以内	$\pm 3 \mu\text{m}$ 以内
多元素同時分析	容易 (電氣的)	分光器の追加の必要あり
低倍像での元素分析	$\times 20$ 位	$\times 300$ 位
取り付け空間	小さい	大きい
保 守	液体窒素の補給 (消費量 1 l/日)	容 易

することができ、検出感度をあげることができる。したがって、電子プローブの電流を SEM の場合と同程度の $10^{-10} \sim 10^{-12}$ A と小さくすることができ、表面分解能は従来の波長分散型の場合に比べ、0.1 μm 程度に小さくしうる。その結果、SEM 像との対応が一段と高まる。しかし、検出器の面積を広くしすぎると、検出器の分解能が低下するので、普通 10 mm 2 程度の面積のものが用いられている。さらに電界放射型電子銃のように、輝度の高い電子源を用いると、500 Å 以上の微小部の分析も期待できる。

また非分散方式であるため、とくにフォーカスを必要としないので、凹凸の多い試料や、試料面積の広いものにも適用でき XMA にかぎらず、けい光X線分析用としてもこの EDS は広く利用されている。

次に XMA による定量分析について述べよう。一般に機器分析では分析試料と組成類似的既知濃度の標準試料を用いて検量線を作成する方式が多く用いられている。XMA は試料表面に局在する微小部の分析を目的とするため、類似的標準試料をいつも準備できるとは限らないので、通常は分析元素の高純度物質を標準にし、分析試料と純物質との分析元素の特性X線強度比を測定し、これを一次近似の組成比とし、これに原子番号補正 (Z)、吸収補正 (A)、けい光励起補正 (F) 計算を行うい

いわゆる ZAF 補正の方式が開発されている。この補正計算はきわめて大変であり、各元素、各特性X線について必要なパラメーターが十分に得られていないものもある。とくに軟X線領域にある特性X線については不十分である。しかし半実験的データの蓄積を利用し、コンピュータで計算できるようプログラムが作られて、かなり確度の高い分析値が得られるようになり、広く実用化されている。

B イオン励起 X 線分光法

高速イオンの衝撃によって特性X線が発生する事実は1912年 J. Chadwick が α 線を使って最初に確認している。また重イオンを衝撃粒子とする研究は W. M. Coates (1934), M. Tanaka-I. Nonaka (1938) にはじまり、Fano-Lichten の分子軌道論的モデルが導入されたのち、1970年代になり、盛んに研究が進められている。分析化学的な応用は L. S. Birks が示唆したが、1960年代後半 J. M. Khan ら、筆者らによって実用性が確められた。その後 Si(Li) 半導体検出器の開発とともに1970年 T. B. Johansson らにより ppb 台の超高感度分析が実証されて以後多くの分析化学者の関心を引き、活発な研究がなされている。

荷電粒子照射による内殻電子の電離の機構はプロトンなど軽い荷電粒子による場合と、重い荷電粒子の場合とは異なる。H⁺, He⁺ などの場合は入射荷電粒子とターゲット原子の内殻電子との間の直接のクーロン相互作用によると考えられるが、重イオンの場合はクーロン相互作用効果以外に一時的に2原子分子が形成され、分子軌道間での準位の交差の結果、内殻電子は空席のある外殻へエネルギー上昇することになり、内殻電離が起こるとする Fano-Lichten モデルで説明される効果も加わるとされている。重イオンの場合でも高速にすると衝突時間も短くなり、擬分子の形成も困難になり、クーロン相互作用効果が主となってくる。

イオン励起によるX線発生断面積はけい光X線励起、電子線励起よりも Fig. 5 に見られるように軽元素で高いため、軽元素の分析に有利であり、また Fig. 6 に見られるように、一般に数 MeV までプロビオンを加速するにつれ、X線発生断面積は増大するので、衝撃エネルギーを高めるほど高感度が期待されるが、200 keV 程度の場合でも適当な重イオンを用いるとある分析元素に対しては高断面積を得る場合もある。たとえば 30~10 Å のX線に対しては Ne⁺ 衝撃がプロトンの場合より約1けた高く、8 Å 以下の短い波長に対しては O⁺ が、CK 線に対しては N⁺ が H⁺, O⁺, Ne⁺ よりも有利である。これは Fano-Lichten モデルで説明され、

Fig. 5. 各種励起法によるX線励起断面積の比較 (実線: K 系列, 点線: L 系列)

Fig. 6. プロトンおよび各種重イオンによる Be-K 殻電離断面積

装置は加速器、イオン偏向マグネット、ターゲット照射室、X線スペクトロメータおよびX線測定系からなっている。

Fig. 7. イオン衝撃によるX線分光装置

各イオンのK殻あるいはL殻とターゲット元素の軌道とがレベルマッチした場合にX線発生断面積が大きくなる。

電子線励起によるX線発生の場合の主要なバックグラウンドを与える制動放射は、イオン励起の場合でも原理的には生ずる。しかしその発生の断面積はイオンの方が電子にくらべ質量が大きいので、事実上低速イオンの場合は無視できる程度である。一方 MeV 程度の高速イオンの場合にはそれによってターゲット元素からはじき出された2次電子のエネルギーが数 KeV 以上に大きくなり、これによって生ずる制動放射による連続X線のバックグラウンドが増大してくる。したがって試料は薄膜の方がよく、厚いとバックグラウンドが高くなる。またこの制動放射には角度分布があり後方 (180° 方向) ではその寄与が少ないので、X線測定方向を適当に設定すれば、バックグラウンドを小さくすることもできる。

測定装置として筆者らの試作したものを Fig. 7 に示す。これは 200 kV イオン加速器を用いたもので、イオンビームは偏向マグネットでイオン種別およびエネルギー選別し、コリメーターでビームを調整し、ターゲット(試料)に照射する。そうして発生したX線を軟X線領域では波長分散型の、硬X線領域ではエネルギー分散型のX線分光計で測定する。

波長分散型分光計で高分解能の測定をすると多数の衛

星線が現われる。これは重イオンとの激しい衝突でターゲット原子は内殻電離と同時に外殻の軌道の多重イオン化が起こるため生ずるもので、Watson らは、2 MeV の O^{+} によるイオウ化合物での $SK\alpha$ 線の高分解能スペクトルで、K および5本の $KL^1, KL^2, \dots, KL^5$ 線を観測している。これらの相対強度分布が化学結合状態に関係があることを示している。この現象はL殻空席の寿命の差に起因すると考え、価電子単位からの遷移が重要な役割を果たしていると結論している。このように物質のキャラクタリゼーションにとって重要な手段であるいわゆるX線の化学シフトの1つとして状態分析への応用が考えられている。

またこの装置をイオン注入された単結晶でのチャンネルリングの測定に用い、注入イオンの存在位置を求めるのに利用されている。とくにラザフォード散乱法によるチャンネルリング測定は基本元素より原子番号の大きいものには適用できないのに比べ、イオン励起X線法はほぼ全元素に適用でき応用範囲が広い。

1.2 電子分光法

A 概説

電子線のある電圧で加速して、固体試料表面に照射すると、一般に入射電子のもつエネルギーの大部分は、試料内部で熱に変わり、残りのエネルギーの0.1%程度が特性X線、連続X線に変わり、残りは Fig. 2 にみられるように、反射電子(後方散乱電子)、吸収電子、2次電子、オージェ電子、およびけい光(カソードルミネセンス光)などに変換される。なお試料が薄膜であれば、入射電子は試料を透過し、透過電子として観測される。また半導体の p-n 接合部などでは内部起電力が生ずる。これらの各信号が発生する厚みは Fig. 2 に見られるようにそれぞれ異なっているので、この特徴を十分に出すことにより、表層の深さ方向の情報を得ることができる。

入射電子は、試料内部で、散乱しながら、次第にエネルギーを失っていくが、その一部は、弾性散乱により試料外部にとび出す。また他の一部は、プラズモン励起とか価電子帯の励起などで、わずかではあるがエネルギー損失した、いわゆる非弾性散乱電子になり、とび出す。これらを反射電子という。反射電子のエネルギーは入射電子のそれとほぼ同じで、10~25 KeV と大きいので、かなり深い層から拡散してとび出す。またもし試料が薄層であれば、透過電子となって入射方向にとび出す。その際あまり拡散せず、散乱強度は前方に強く、散乱角が増すと急に減少する。したがって入射電子ビームを 100 Å 程度にすれば、得られる情報も 100 Å 程度の微小部の

Fig. 8. K 殻電子励起後の緩和過程

ものが得られることになる。

一方入射電子との相互作用の結果、構成原子の軌道電子または、価電子帯の電子が励起されるとか、プラズモン励起が生ずるが、その際束縛状態から解放された電子が仕事関数に打ち勝って、表面からとび出すものがある。これらはほぼ 50 eV 程度以下の弱いエネルギーをもち、総称して 2 次電子という。エネルギーが小さいので、とび出しうる 2 次電子は Fig. 2 に示されるようになりに浅い層のもののみということになる。この 2 次電子の放出確率は物質によって差異があり、また表面の角度、したがって表面の形状に敏感である。これが走査型電子顕微鏡 (SEM) の信号として利用されている。

また内殻電子がたたき出されて励起あるいはイオン化された原子が定常状態にもどるときに、特性 X 線またはオージェ電子が放出される。Fig. 8 にそれらの放出過程を示す。入射電子によって、はじめ K 殻に空準位が作られたとすると、その後の緩和過程として、たとえば L 準位の電子が直ちに ($10^{-12} \sim 10^{-17}$ 秒) K 準位に落ち、その差のエネルギーを X 線として放出する過程 (特性 X 線発生過程) と、L 準位の電子が K 準位に落ちるに等しいエネルギーを L 準位の他の電子が吸収して、真空中にオージェ電子として放出される過程 (KLL オージェ過程) がある。

これらの測定対象となる特性 X 線およびオージェ電子のエネルギーは、

$$h\nu = E_K - E_L$$

$$E_{\text{kin}} = E_K - E_L - E_L' - \phi$$

となり、共にその原子固有の値である。ここに、 E_{kin} はオージェ電子の運動エネルギー、 ϕ は試料の仕事関数、 E_L' は原子がイオン化した状態での L 準位のエネルギーである。この特性 X 線の発生確率は Fig. 9 に示すよ

Fig. 9. K 殻の空位に対する X 線とオージェ電子の放出確率

うに重い元素ほど大きく、オージェ電子の場合は軽い元素ほど大きい。また固体中で発生した X 線と電子とでは脱出深さは大きく異なり、特性 X 線の場合すなわち X 線マイクロアナリシス (XMA) の場合では数 μm のオーダーであるのに対してオージェ電子 (AES) の場合にはオージェ電子のエネルギーによって異なるが、5~20 Å 程度である。すなわち同じような電子衝撃を用いる方法であるが、得られる情報の深さに大差があるので注意が必要である。

また、運動電子は波動性 (数 10 kV に加速されたものは、0.05 Å 程度の波長の電磁波と考えてよい) をもつので、加速電子は X 線と同様に、結晶によって回折される。すなわち、電子回折を起こす。また電子線は X 線よりも原子との相互作用が大きいから薄膜とか表面層のみが解析の対象となる。とくに数 eV から 200 eV 程度に加速されたいわゆる低速電子線の波長は元素の特性 X 線の波長と同程度であり、試料への透過力はきわめて弱くなり、表面構造や表面に分布した吸着物質に敏感で、それらの擬結晶構造の観察に、低速電子線回折 (LEED) としてよく使用されている。しかし規則性のない不完全表面の解析には無力である。一方数 10 kV の電子を用いる高速反射電子回折 (RHEED) では不完全表面にも適用でき、また表面化合物の同定によって元素の化学結合状態に関する知見も得ることがができる。とくに LEED はこれから述べるオージェ電子分光法と同一装置内に組込まれ、同一試料面についての情報を総合解析できるよ

う工夫されているものが多い。

次にX線のような光を物質に照射したときに生ずる現象としては、光は散乱されるものも生ずるが、軌道電子を高準位の軌道に上げ、励起させるとか、あるいはとび出させてイオン化させるなどの現象も生ずる。このとび出した電子は光電子といわれ、いわゆる光电効果が生ずる。X線を照射したような場合にはあるエネルギーをもって内殻電子がとび出し、光電子が発生すると同時に生じた内殻の空席に外殻から電子遷移が生じ、特性X線が発生する。またそれと同時に、電子線励起の場合と同様にオージェ過程も生じ、一定のエネルギーをもったオージェ電子もとび出すことになる。このオージェ電子の運動エネルギーは照射したX線には無関係である。発生する特性X線を用いる分光法がいわゆるけいX線分光法で、これは現在極めて広範囲にわたり実用化されている。またとび出した光電子やオージェ電子の運動エネルギーを電子分光する方法をX線励起光電子分光法、X線励起オージェ電子分光法というべきであるが、同時に測定できるので両方を含めてX線励起光電子分光法(XPS)とよんでいる。もちろん光源としてX線でなく紫外線、軟X線を用いてもこのような光電子の発生が見られる。紫外線光電子分光法(UPS)なども気体分子の電子状態解析に用いられている。

B オージェ電子分光法(AES)

オージェ電子は1925年Augerがウィルソンの霧箱を用いてX線による希ガスの電離の実験中に、発見したのが最初である。このようにX線照射によって軌道電子が直接放出されて光電子となると同時にオージェ過程によってオージェ電子も放出する。これらを取り扱う分光法はX線光電子分光法(XPS)とよばれている。これに対し前述のように電子線を照射してもオージェ過程によってオージェ電子が放出される。これを取り扱う分光法を一般にオージェ電子分光法(AES)とよんでいる。正確には電子線励起オージェ電子分光法というべきであろう。

X線励起の場合と異なり電子線励起では、①任意のエネルギーを選べる、②高輝度で安定なソースを得やすい、③レンズ系でビームを絞ったり、走査することができ、局所分析が可能である、という利点があるが、オージェ電子に比して1000倍以上の2次電子と散乱電子からなるバックグラウンドが存在する、この欠点はFig. 10に示されるように2次電子のエネルギー曲線をロックインアンプを用い電子回路的に微分し、バックグラウンドを消去する方法の開発によって克服され、これがAESが実用化されるにいたった最大の理由である。

Fig. 10. 電子衝撃(1000 eV)によりAgから放出された電子のエネルギー分布

Fig. 11. シリンドリカルミラー偏向型電子分析器を用いる測定装置(CMA型電子分光器)

入射電子のエネルギーによってオージェ電子強度は変化し、注目する準位の結合エネルギーの3倍程度のとき強度は最大になる。したがって、入射電子の加速電圧として通常2~5kVが用いられている。オージェ電子のエネルギー分析には、当初は阻止電位型分光器が用いられていたが、簡便ではあるが、SN比も分解能も悪いので、分解能が高く($\Delta E/E \geq 0.5\%$)かつ感度の高いシリンドリカルミラー型電子分光器(CMA)がもっぱら用いられている(Fig. 11)。これは電子銃からの電子ビームによって試料から放出された電子のうち、内円筒電極のスリットを通過した電子は外円筒電極に印加された負の直流掃引電圧によって偏向され、再び内円筒スリットを通過

して2次電子増倍管に達する。この際、掃引電圧に周波数 ω の微小交流電圧を重畳し、ロックインアンプによって周波数 ω の基本波を検出するとオージェ電子の微分スペクトルが得られる。

原子内の軌道エネルギーは化学結合によって異なるから、その化学シフトを測定することで分析元素の状態分析が可能になる。とくに遷移元素や N, O, P 以外の元素ではおおむね XPS よりも化学シフトは AES の方が大きいので、CMA を2個直列に用いて高分解能化するか、XPS のところで述べる半球型の電子分光器なども利用され、表層物質の状態分析の強力な武器となっている。

前述したようにプローブ電子を細く絞ると、局所分析が可能になる。オージェ分光装置もまた製作されており、プローブ電子ビームを走査すると試料表面上の分析元素の2次元分布が XMA 像と同様に得られる。

極めて浅い表面層の情報を提供する方法を用い、イオンスパッターなどで表面層をはぎとりながら分析すると、深さ方向分析 (in depth analysis) が可能となる。AES も前述のように表層 5~20 Å 程度の情報を提供するので、たとえば 10^{-5} torr 程度の希ガスふん囲気下で作動するイオン銃を用いて、最大 100~200 Å/min の速度で表面をはく離して、深さ方向分析を行なうことが可能である。この際、スパッタリングによって、表面層でアトムミキシングが起こるとか、元素によって選択スパッタリングが生ずることがあるので、イオン加速電圧を適当に変える必要がある。

AES による元素の定量化の研究は進められているが、微分曲線のピークからピークまでの高さや濃度との関係を用いて行なうのが一般的である。これは AES の積分型のスペクトル形状が濃度変化をおこしても変化しないと考えられるときには正しいが、酸化物などになっているときには化学シフトなどで形状が変化するので、ピーク間の距離に比例しないことになる。したがって、微分型のスペクトルでなく、積分型のスペクトルを求めて、ピーク面積比を求める必要がある。

またこの方法は非破壊分析に一応分類されることが多いが、実際にはプローブ電子による加熱効果などに誘発された物質の分解、還元あるいは表面拡散などの現象が生ずるので注意が必要である。

C 低速電子エネルギー損失分光法 (LEELS)

この方法は 100 eV 程度の電子を試料表面に当て、試料表面で種々の励起を起こし、そのエネルギーの一部を失って散乱する電子のエネルギー分布を測定することにより、試料表面付近で起こる電子遷移などによるスペク

トルを得るものであるが、100 eV 程度の電子の侵入ないし脱出距離は数 Å と浅いため、試料表面の 2, 3 原子層をプローブできる特徴を持っている。したがって、Si, Ge, GaAs の清浄表面の LEELS スペクトルの測定から、Si, Ge の価電子帯頂上付近および GaAs の禁制帯の真中付近に、これら物質の dangling bond による表面準位の存在などが明らかにされる。またこれら物質の back bond による表面準位もはじめて見出されている。一方、Si, Ge の酸素吸着表面の LEELS の測定の結果、これら半導体表面には酸素は一酸化物分子状、すなわち $O=Si<$ の形で付着していることが明確にされている。

この方法は今後エネルギー分解能を数 meV にまで上げられ、これによる精密測定あるいは角度依存性、電子スピン偏極依存性などの測定により、半導体表面の実験的解明が大幅に進展するものと期待されている。

D X 線光電子分光法

光電子分光法は 1905 年 Einstein によって発見された外部光電効果に基づく測定法である。一定の波長 (エネルギー $h\nu$) の光により、物質中に固有のエネルギーで束縛されている軌道電子を真空中に放出させると、この放出された光電子の運動エネルギー (E_{kin}) はプローブ光の波長と物質中での電子の束縛エネルギー (結合エネルギーとも呼ばれている: E_b) によって定まるから逆に放出された光電子の運動エネルギーを正確に測定することによって、物質中の電子の結合エネルギー ($E_b = h\nu - E_{kin}$) を知ることができる。エネルギー準位には深い内殻準位から浅い価電子帯まで広い幅があるので、用いる光も X 線、軟 X 線、遠紫外光と使い分ける必要がある。AlK α , MgK α などの単色 X 線を用いる場合を X 線光電子分光法 (XPS), HeI (21.2 eV), HeII (40.8 eV) などの遠紫外光を用いる場合を遠紫外光電子分光法 (UPS) とよんでいる。前者は 1958 年 Siegbahn らが、後者は Turner らが 1962 年に開発してから多くの研究がある。軟 X 線源としては YM ϵ 線 (132 eV) が有用であるとして開発が期待されており、また後述するシンクロトロン軌道放射光 (SOR) より得られる X 線も利用されようとしている。

X 線を固体表面に照射したときの X 線光電子分光法 (XPS) については、Fig. 12 から明らかなようにつぎの関係が成立つ。

$$E_b V = E_b^F + \phi_s = h\nu - E_{kin} - (\phi_{sp} - \phi_s)$$

ここで $h\nu$ は X 線源である AlK $\alpha_{1,2}$ = 1486.6 eV, MgK $\alpha_{1,2}$ = 1253.6 eV など $E_b V$, E_b^F は真空準位, フェルミ準位

Fig. 12. 光電子分光のエネルギー関係

からの束縛エネルギー、 ϕ_s , ϕ_{sp} は試料および分光器の仕事関数、金属の場合は E_b^F を決定しうるが、半導体や絶縁体ではフェルミ準位を決定することが困難なので、真空準位からの E_b^V を求めることもある。しかし一般には束縛エネルギー E_b^V は $E_b^V = E_f - E_i$ と考えられる。ここで E_i , E_f は光電子放出前後の物質系の全エネルギーである。 E_b は同じ元素でも価数により変わり、同じ価数のイオンでも結晶場の変化、配位子との相互作用によって生ずる電荷分布、また結晶場と不対電子との相互作用によっても変化する。そのためある単位の電子が放出されても E_f はずれたり、複数個生じ、それに対応するスペクトルが現われる。これらを化学シフト、shake up サテライト、多重項結合とよび、これらを用いて状態分析が可能となる。化学シフトを精度よく測定するには高分解能が必要であるが、エネルギー分解能は XPS では Al, MgK α 線の幅に起因し約 1 eV 程度である。X 線源に X 線分光器を用いて単色化し、さらに装置の計測系を改良して高感度化することにより Siegbahn らは 0.2 eV 程度まで向上させている。

また物質内部で放出された光電子は表面に出てくるまでに原子などとの衝突により、その運動エネルギーを失う。したがってスペクトルピークとして観測される光電子はきわめて浅い表面層中で放出されたものということになる。このように XPS で得られる情報は放出される光電子の運動エネルギーによって異なるが、数 Å~数 10 Å 程度の表面層の情報であり、したがって、XPS は表面層の状態分析にきわめて有効な方法といえる。またこれが AES, IMA と大きく異なる点は X 線照射により

Fig. 13. 半球型電子分光器の分散特性

表面で化学反応などが生じないかぎり、非破壊分析であることである。このことは表面分析ではとくに大切なことである。

XPS はきわめて表面層のみをプローブし、その表面に 10^{-9} g 程度存在しておれば測定可能であるので、感度高い方法といつてよい。しかし XPS は電子線励起オージェ電子分光法 (AES) などに比較すると測定速度がおそく、検出感度も低い点に実用上の難点があった。實際上 XPS はほぼ全元素を検出することが可能であるにもかかわらず、多元素を同時分析するのに適さないものと見なされ、多くの研究は単一元素の状態分析が主であった。

この測定上の欠点を位置敏感検出方式 (Array 検出器) を用いることにより改良が試みられている。位置敏感方式とは一般に信号の位置と強度を同時に記録できる方式で、分光写真器の写真乾板がその典型的なものの 1 つである。すなわち分散型スペクトロメーターの焦点面に位置敏感検出器を設置すると、一般に多波長同時測定が可能となる。光電子分光装置に Fig. 13 のような半球型の静電型アナライザーがある。平均軌道半径 R_0 上を飛ぶ電子のエネルギー E_0 はアナライザーの寸法とそれに印加する電圧 V により定まる。通常の電子分光器ではここに出口スリットを置き、 E_0 の電子のみをチャンネルトロンに受けて計数する。このスリット、チャンネルトロンを取りはずして、チャンネルプレートと称する位置敏感検出器を置くと、図中の式のように検出器上の距離に比例したエネルギーの電子をも計数できる。Fig. 14 のように、半球型電子アナライザーの焦点面にチャンネルプレートを置き、電子を増倍、加速した後、けい光板に衝突させ、光の像とし、これをビジコン TV カメラで検出撮像する方式を用いる。チャンネルプレートは細い (25 $\mu\text{m}\phi$) 2 次電子増倍管を束にしたもので、2 次元の面内の空間分解能を数 10~100 μ 程度に保った

Fig. 14. 位置敏感検出法を用いた XPS

まま $10^6 \sim 10^7$ の倍率で電子を増倍することができる。

次にビジコンによりけい光板上の光の像を電気信号に変換するのであるが、ビジコンは時間的積分機能を有するから、2 次元的像の信号を、その信号量を失うことなく時系列アナログ信号に変換することができる。光電子アナライザーの焦点面では X 方向に電子エネルギーが分散し、Y 方向がスリット高さ方向となる。テレビカメラによりこの像を 90° 回転した位置で撮像すると、テレビ画面上では走査線方向がスリット高さ方向となり、同一エネルギーに対応することになる。インターフェイスは基本的にテレビの垂直水平同期信号により動作するゲート回路と信号パルスのカウンターにより構成されている。このゲート回路をコンピューターにより制御することにより、電気的に多数のスリットを設けることができる。各スリットを通りぬけた信号はデジタル化された後にミニコン中のエネルギーに対応したメモリーに積算される。すなわちマルチチャンネルの測定が可能となる。これを同一エネルギーの電子に注目すると、エネルギー走査によって逐次、次の電気的スリットに入っていくのでその信号をミニコン中の同一番地のところにメモリーされるようにすれば、スリット数だけ測定を繰り返したことになる、効率は極めて増大することになる。ゲート回路の制御、カウンターの制御、データの転送など必要な制御命令は合計しても $60\mu\text{s}$ 以内で実行されるから、このための無駄時間はテレビの走査線 1 本分にしか相当しない。よって単一カウンターしか用いない単純なインターフェイスでもリアルタイムでデータを取得できる。このためインターフェイスのハードウェアはきわめて単純であり、かつその動作はソフトウェアにより必要に応じて容易に操作できるため、極めて柔軟性に富んだデータ取得が実現できる。通常は高分解能測定には 36 チャンネル、低分解能測定には 12 チャンネルのスリットを設定

する。この条件下では 36 チャンネルで約 8 eV の範囲が同時に測定でき、従来単一スリットを用いた際の $1 \times 3 (\text{mm}^2)$ の有効検出面積を約 $20 \times 10 (\text{mm}^2)$ に拡大できたことになり、約 60 倍の検出効率の向上が実現できる。そうして測定時間は 50~100 倍迅速になり、SN 比も約 60 倍に改善された。Fig. 15 にその一例を示す。またこれを用いると、従来 $0 \sim 1400\text{ eV}$ の全領域の測定に約 1 時間要しているものが約 4 分で測定可能である。

光電子分光装置としてはその他 AES のところで述べた CMA 型のものとか、エネルギーフィルター型のものが用いられている。Fig. 16 にフィルター型のものを示す。CMA 型のは作製が比較的容易で安価であり、フィルター型のは透過率が高く感度もよいが、分解能の点では半球型のものより少々おちる。

つぎにこのフィルター型について述べよう。これは他の型のものがスリットを用いている分散型のものであるのに対し、スリットを用いていない非分散型になっている。これが明るい原因である。試料から放出された光電子は、減速場、前段フィルターを通してローパスフィル

Fig. 15. マルチチャンネル測定とシングルチャンネル測定の比較 (XPS)

Fig. 16. フィルター型電子分光器の原理図

ターにむかう。このフィルターに印加されている電位より高い運動エネルギーをもつ電子はグリッドを通過して、壁面で吸収されるが、低いエネルギーをもつ電子は、グリッドで反射され、ハイパスフィルターにむかう。ハイパスフィルターではローパスフィルターの場合と同様に、高エネルギーの電子のみが選別される。両フィルターに印加された電位をたとえば -75.4V と -74.6V にすると、検出器にむかう電子の運動エネルギー E は 0.8eV のバンド幅となる。4極子レンズは最大の感度を得られるように電子ビームの向きを調節するためにおかれている。

XPS は前述のように数 $10\text{\AA}$ 以内の表面層の化学状態分析が可能であるが、深さ方向のみの局所分析であり、表面内の2次元的な空間分解能を高めることはできない。ところで電子励起マイクロジョエ電子分光法とか SEM を XPS と同一装置に組込んだ複合装置などが試作され、同一試料面の情報をそれぞれの長所短所を補いながら、解析する工夫がなされている。また局所分析装置としての XPS の試みとして、放出される光電子を一定の電圧で加速すると共に直接電子レンズを用いて拡大結像し、放射型電子顕微鏡像として観察すると共に、電子に対するエネルギー分析器をとりつけ、像上の一部分を選んで、それから放射する光電子スペクトルをとり、微小部の表面分析ができるような装置の開発がなされようとしている。

1.3 質量分析法とイオン分光法

$1\sim 10\text{keV}$ のイオンプローブを固体表面に照射すると、そのイオンの一部は表面原子によって後方散乱されるが、一部のイオンは固体内に入り、格子との衝突を繰り返してエネルギーを失う。一方、衝突された原子は付近の原子と衝突を繰り返しながら、あるものは中性のまま、あるものはイオン化され真空中に放出される。いわゆるスパッタリングが生ずる。プローブイオンとして希ガスイオンを加速して用い、後方散乱されてくる同じイオンのエネルギーを一定方向（たとえば入射イオンと直角方向）で測定すると、古典力学の弾性衝突の原理に従い、衝突したターゲット原子の質量を求めることができる。これがイオン散乱スペクトル (ISS) の原理である。またスパッタされた2次イオンを質量分析することによって固体の組成分析を行なうのが2次イオン質量分析法 (SIMS) であり、その中局所分析が可能のように設計されたものがイオンマイクロアナライザー (IMA) である。逆にプローブイオン径を大きくして、電流密度を小さくし、極く表面層のみの分析を可能にしたものが狭義の SIMS である。

イオンプローブを用いると試料表面が時々刻々スパッタされて、けずりとられるので、他の手段の助けを借りずに深さ方向の分析が可能になる。このことは試料表面を破壊していることであり、大きな欠点ということにもなる。

A イオンマイクロアナライザー (IMA)

2次イオン質量分析計の中とくにイオン顕微鏡としての機能を持ち、数 $\mu\text{m}\phi$ の微小部の組成に関する情報が得られるものを IMA と呼んでいる。近年多くの関心をもたれ、表面分析、局所分析、深さ方向分析、微量成分分析などの有力な手段となっている。まずその特徴を示そう。①表面付近に存在する H から U までの諸元素が極微量まで検出でき、かつ同位体分析も可能である。②スパッタリングによって時間とともにしだいに深い層が露出するので、深さ方向分析が可能である。③表面における元素の2次分布を $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度の空間分解能で知ることができる。④ $1\sim 2\mu\text{m}\phi$ 程度の局所分析も可能である。しかし次のような欠点をもっている。⑤スパッタリングにより、微視的には破壊分析である。⑥試料の形状、吸着物ないし酸化膜などの有無により、2次イオンの収率はいちぢるしく変化する。⑦元素による相対感度係数の変化が大きい。

装置は次のような2つの型に大別できる。

(a) 写像型イオンマイクロアナライザー Castaing と Slodzian によって開発されたもので、イオン顕微鏡とも呼ばれ試料表面上の元素の2次元分布を得ることを目的としている。Fig. 17 にその概念図を示す。イオン銃には静電場と磁場の両者を用いてプラズマを閉じ込め高輝度のプローブイオン源となるデュオプラズマトロン型が用いられている。そこで Ar^+ , O_2^+ , O^- などの正または負の1次イオンが作られ、数 $\text{keV}\sim 12\text{keV}$ に加速され、コンデンサーレンズで収束され、試料表面上の $10\sim 30\mu\text{m}\phi$ の微小部を照射する。試料表面 ($\pm 5\text{kV}$ の電位に保たれている) から放出された2次イオンは界浸レンズによって加速され、磁場と静電イオン鏡からなる質量分析部に導入され、特定の m/e およびエネルギーをもった2次イオンのみが選別され、右方に出ていく。磁場は運動量フィルター、イオン鏡はエネルギーフィルターの役割をし、高分解能質量分析をする。特定2次イオンは投写レンズ系を通してイメージコンバーターの陰極に当たり、ここから放出される2次電子はイメージコンバーターの界浸レンズによって、特定2次イオン像に対応する2次電子像を結像する。この像分 (解能 $0.6\sim 0.75\mu\text{m}$) をけい光板上で観察するか、写真撮影する。または2次電子をシンチレーターと光電子増倍管で検出し、像のう

Fig. 17. 写 像 型 I M A

ちの特定微小部 (径 $2\mu\text{m}$) の特定2次イオン強度を測定することもできる。磁場走査で質量スペクトルが得られる。この方式によると、プローブイオンビームの直径とは無関係に分解能の高いイオン像を得ることができるが、ビームの強度分布によって像の明るさ、コントラストが変化してくる。

(b) 走査型イオンマイクロアナライザー

Liebl, 田村によって開発されたもので、径 $2\mu\text{m}$ 程度まで絞ったプローブイオンビームを表面に照射し、微小部から放出される2次イオンを質量分析し、またビームを走査して像をうる方式のものである。概略を Fig. 18 に示す。デュオプラズマトロン型イオン銃で作られたプローブイオン (Ar^+ , O_2^+ など) は電場で数 $\text{keV} \sim 22.5\text{keV}$ に加速され、マスフィルターで異種イオンを分離、純化されたイオンビームはイオン光学系で収束され、試料表面上で $2 \sim \text{数 } 100\mu\text{m}\phi$ の微小部を照射する。試料表面 ($\pm 1.5\text{kV}$ または 3kV に保たれている) から放出された2次イオンは引き出し電極で加速され、2重収束型質量分析計で質量スペクトルを測定する。 β スリットは特定のエネルギーをもつ2次イオンだけを通過させるとともに、これに流入するイオン電流を測定して全イオン電流の変動をモニターする役割をもっている。また細束化したプローブイオンビームを観察用 CRT に同期させて走査することにより、イオン像が CRT 上に表示される。この方式ではイオン像の分解能は主としてプローブイオンビームの直径によって決まる。

IMA では2次イオンの脱出深さは数 $\sim 20\text{\AA}$ 程度と見

Fig. 18. 走 査 型 I M A

積られているが、プローブイオン (数 $\sim 20\text{keV}$) の衝突により、表面原子は固体内部に打ち返まれ (knock-on 効果), atomic mixing 現象が生ずる。そのため、IMA の深さ方向の分解能は $50 \sim 100\text{\AA}$ 程度になるといわれている。これは IMA のみならず、スパッタエッチ法を併用して深さ方向の分析を行なう場合には十分留意しな

なければならない。IMA は分析感度が高い。たとえば Si 中の B などは $\sim$ ppb の検出が可能である。しかし 2 次イオンの生成率が元素によって大きく異なる ($>10^3$) 欠点がある。しかもこの生成率は表面の化学的状態、結晶構造、方位、電子状態、共存元素などによっても大きく変わる。たとえば、正の 2 次イオンを検出する場合には、表面に電気陰性度の大きい、酸素、ハロゲンなどの化合物が存在すると 2 次イオンの生成率が異常に増加する。また酸素ふん囲気中でスパッタリングすると 2 次イオン強度が著しく向上することが知られている。またプローブイオンとして O_2^+ , O^+ , O^- など酸素イオンを用いても 2 次イオン放出効率は高く安定になる。またプローブイオンに Cs^+ , Rb^+ などアルカリイオンを用いると負の 2 次イオン放出効率が上がる。このようにイオン放出機構は複雑で不明なことが多く、研究が開始されたところである。

IMA を含め広義の SIMS のもっとも特徴的なのは他の表面分析法では不可能な水素と同位体の検出が可能なことである。これは物性研究に極めて重要なことである。

次に IMA による定量分析について述べよう。IMA は AES に比べて定量的取り扱いの研究が多い。これはバルク分析に近い表面層の分析法であるため、標準試料が考えられやすい点もあると思われる。現在は標準試料を用いる検量線法と Andersen らによる局所的熱平衡プラズマ法がある。検量線法に用いる標準試料は、マトリックス効果の影響を避けるために分析試料の成分に近いものが好ましいが、その調整ははなはだやっかいであり、薄膜の分析などでは不可能に近い。このような場合、イオン照射部に熱平衡プラズマが局所的に生成すると仮定し、その状態を規定する温度および電子密度の 2 つのパラメーターを分析試料中の 2 つの内標準を用いて決定し、他の成分濃度を熱力学的に求める手段が Andersen らにより研究され、これらをコンピューターで計算するプログラムが CARISMA として提案されており、かなり高い定量性がみとめられているものもある。今後の発展が期待されている。

B 2 次イオン質量分析法 (狭義) (SIMS)

IMA の最大の欠点は破壊分析であることを前述した。この破壊の程度を少なくするためには局所分析をあきらめ、イオンビーム径を太くし、電流密度を小さくすると同時に微少 2 次イオン電流 (≤ 10 カウント/秒) の高速測定 (応答時間: $\leq 1 \mu s$) にすることが必要となる。このように設計されたのが狭義の 2 次イオン質量分析法 (SIMS) であり、2 次イオン S 選別、検出には高速走査

Fig. 19. AES, XPS (ESCA) および SIMS による検出感度の比較。SIMS の一次イオンビーム電流密度は $1 \times 10^{-7} A/cm^2$ 。

の可能な 4 重極型質量分析器が用いられている。

いまプローブイオンビームの電流密度を $1 \times 10^{-7} A/cm^2$ とすると単原子層を 1.6×10^3 秒間でスパッタすることになる。したがって、極めて浅い表層の情報をもつことになり、表面に吸着している分子の質量スペクトルを得ることもでき、触媒などの研究には極めて有効である。検出感度は表面分析中で最も高いといわれている (Fig. 19 参照)。また IMA と同様に水素の検出も可能である。しかしそのためには残留ガスによる試料表面の汚染を防ぐ必要があり、超高真空 (10^{-11} torr 以下) 中で操作されなければならない。

Benninghoven は表面吸着物などの分析には XPS と SIMS, または AES と SIMS との組合せ装置の有用であることを強調している。

C イオン散乱スペクトル法

数 keV のプローブイオンを固体表面に照射するとその一部は弾性的に後方散乱する。その後方散乱したプローブイオンの運動エネルギーを一定方向 (たとえばプローブイオンの入射方向と直角の方向) で測定すると次式のような古典力学の弾性衝突の式より衝突したターゲット原子の質量を求めることができる。これをイオン散乱スペクトル法という。

$$E_1/E_p = (M_2 - M_1)/(M_1 + M_2)$$

ここでプローブイオンの質量を M_1 , 入射時のエネルギーを E_p , プローブイオンの散乱後のエネルギーを E_1 , ターゲット原子の質量を M_2 とする。

いま $1 \sim 2$ keV のプローブイオンを用いると内部に浸せず、表面原子とだけ弾性衝突するので、この場合の得られる情報は単原子層のものと見なされる。しかし、上式でもわかるようにプローブイオン自身より軽い原子が衝突した場合は後方散乱にならないし、プローブイオンとターゲット原子の質量差が大きいほど質量分解能は

Fig. 20. イオン散径スペクトル測定装置

悪くなる。したがって、ISS は He^+ を用いて軽元素の分析を行なうのに適している。Fig. 20 に装置の一例を示す。

D ラザフォード後方散乱スペクトル法 (RBS)

ISS と異なり、MeV 程度の高速に加速された He^+ , H^+ などの軽いプローブイオンを固体に打ち込むと、固体原子内の電子を励起して徐々に減速される。これらの高速プローブイオンは、小さな確率であるが、固体原子の原子核によってラザフォード散乱されて進行方向を大きく曲げられ逆方向(後方)に放出される場合も生じる。この散乱断面積は小さいため、後方散乱イオンはただ1回のラザフォード散乱を受けたものと見做される。この後方散乱イオンのエネルギーは、入射時のエネルギーからラザフォード散乱による比較的大きいエネルギー損失と、固体内電子励起に用いられた比較的小さいエネルギー損失とを差し引いたものになっている。したがって、この後方散乱イオンのエネルギーとイオン数を測定すれば、ターゲット原子核の質量と密度およびその原子核が存在する表面からの深さを求めることができる。この方法をラザフォード後方散乱スペクトル法 (RBS) という。

さらにこの方法は結晶格子に沿ってイオンを打ち込むことにより、核と衝突せずになんまり深く進入するチャン

ネリング現象を利用して、不純物元素が格子点からはずれているかどうかの確認とか、格子の乱れなどを知るためにも応用されている。

2 レーザー分光法

レーザーは電子工学と分光学が生み出した20世紀の最も華やかな成果であるといわれる。それは誘導放出光を増幅し発振させるもので、従来の自然放出を利用する光源とは著しく異なったものである。その特徴は今更いうまでもなく、i) 単色性に優れ、ii) 高出力であり、iii) 指向性がよく、iv) 超短光パルスが得られるなどが挙げられる。1 kW のキセノンランプは 50 cm 離れた所でただか $2 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \text{Å}$ であるが、連続発振 (CW) 色素レーザーでは $1 \text{ kW}/\text{cm}^2 \text{Å}$ は容易に得られる。さらに集光させればそのパワー密度は巨大なものとなる。したがって、分析化学の分野でも早くからレーザーを応用する試みがなされている。たとえば、高出力のレーザーを微小部分に集光し、物質を蒸発気化、さらにイオン化させ、その発光スペクトルや質量スペクトルをとるレーザーマイクロプローブ法は、レーザー光を熱源として利用する試みである。またラマン分光法は赤外スペクトルと相補的な情報を有するものとして早くから注目されてきたが、微弱な信号のために測定が困難であった。しかし単色性に優れ、高出力なレーザー光源の出現は、レーザーラマン分光法として再び脚光を浴びてきている。

しかしレーザーを光源として使用しようとするとき、現状ではまだ幾つか欠点をもっている。すなわち、i) レーザーから得られる光源としての波長は一般的には離散的であり、ii) 比較的高価であり、iii) 光学系などの調整にある程度の熟練を要し、保守も大変である。それにもかかわらずレーザー技術は日進月歩であり、次から次へと新しい応用研究が試みられている。

以上レーザーを光源として用い、従来の分光学的手法を高感度化、高分解能化させると同時にラマンその他の散乱現象の光電的測光による測定時間の短縮、ナノ秒、ピコ秒の時間分解分光法の開発など、レーザー分光法は新しい分光法をもちこんできた。それと同時にレーザーは物質との相互作用で多光子遷移、高周波発生、誘導散乱、飽和、多重共鳴、自己収束、光ビートなどの非線型応答を示すが、それらをたくみにとり入れた非線形分光学とコヒーレント分光学とでもいべき新しい分光学を進展させている。

2.1 レーザーを光源として用いる分光法

A 吸収法

→ はレーザー光, ⇄ は多重反射を示す.

Fig. 21. 色素レーザーを用いた原子吸光分析

吸光法ではレーザー光の有する強度はあまり重要な意味をもたない。むしろ単色性と指向性が高感度化にとって重要である。吸収光路長を長くして感度を向上させる手段として指向性のよいレーザー光はその目的に適する。Fig. 21 に示すように、たとえば色素レーザーのように発振波長幅の広いレーザー共振器中にその波長幅の範囲内に吸収を有する物質を入れ、その吸収スペクトルを測定する方法を Peterson らが報告している。この方法によれば、極微量の、あるいは極めて小さいモル吸光係数を有する物質でも観測できる。これは共振器中に物質を置くことにより単に吸収光路長をかせぐだけでなく、非線形な効果によるものである。そうして共振器外に試料を置いた場合の約 100 倍の感度向上がみられる。一般に感度はレーザー発振に至るまでの立ち上がり時間に依存すると考えられ、パルスレーザーに対し連続発振 (CW) レーザーではさらに一けた以上改善される。この方法を用いて、気体ではヨウ素分子、 NO_2 、溶液中の Ho^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 、またフレイム中の数多くの希土類原子の吸収スペクトルが測定された。さらに、前田らは、Fig. 21c のように、ファブリー・ペロ・エタロンでレーザー光の線幅を狭め、原子吸光線幅と比較して同等かそれ以下にすることにより、検出下限を Na の場合 0.2 ppb とし、従来法より約 1 けた感度向上させている。しかし一般に原子吸光分析に用いられている分析線は 350 nm 以下のものが多いので、今後 400 nm 以下の紫外レーザーの開発が待たれる。

B けい光法

発光を利用する分析は吸収と比べて感度の高い手段となりうる。とくに 1964 年 Winefordner が提案した原子けい光法は、レーザー光源の開発により、多く関心がもたれている。たとえば Newmann らは水溶液中の鉛のフレイムレス原子けい光法にフラッシュランプ励起の色素レーザーの第 2 高調波を用い、検出限界として 0.2 pg を得ており、従来の方法で最も検出感度の高い無電極放電を光源とした場合よりさらに 1 けた向上させている。

また共鳴けい光を利用すれば、さらに感度向上がはかれるとして、セル中の Na 蒸気を $100 \text{ 個}/\text{cm}^3$ 、大気中の OH ラジカルを $5 \times 10^6 \text{ 個}/\text{cm}^3$ 、検出できることが示されている。しかし共鳴けい光を測定する場合、セルからの反射や試料からの散乱が検出限界を決める重要な因子となってくるので、フレイムなどを併用する場合期待させるほど感度向上はみられない。

けい光状態はある有限な寿命を有しているので、時間分解することにより、けい光とラマン光とお互いに分離して測定することができる。Lytle らは CW アルゴンレーザーを特殊な工夫により $\sim 100 \text{ MHz}$ 、幅 9 ns のパルス光に変調し、励起光に対してラマン光の混入を除いてけい光スペクトルを、また逆にけい光成分を除去してラマンスペクトルを測定している。

C レーザーラマン分光法

従来ラマン分光法は赤外分光法の短所を補うものという形で考えられていたが、レーザーラマン分光法の発展により、きわめて積極的な応用研究が多くなっている。一般にレーザーラマン分光法は赤外分光法に比べ、i) 水溶液試料、金属、半導体、吸着層などの測定が容易、ii) ガラス容器による測定が可能、iii) 赤外法のように薄層試料にする必要がなく、種々の試料形態で測定可能、iv) 微量試料で測定可能、v) $10 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の領域を単一の装置で測定可能、vi) 赤外スペクトルに比べ、一般に線幅が狭く、高分解能スペクトルが得られる、vii) レーザー光は完全に直線偏光しているので分子の対称性の情報が得られる、viii) 共鳴ラマン効果という独特な現象により、赤外法では到底不可能な希薄溶液の振動スペクトルの測定ができる。ここでは共鳴ラマン分光法について、とくに述べることにする。

ラマン線の強度は次式のようになる。

$$I \propto \frac{(\nu - \nu_0)^4}{\nu_0} \cdot \frac{NI_0}{(1 - e^{-h\nu_0/kT})} \cdot \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0^2$$

ここで、 ν : レーザー光の振動数、 ν_0 : 分子の基準振動数、 N : 散乱にあずかる分子の数、 T : 絶対温度、 I_0 : 光源の強度、 $(\partial \alpha / \partial q)_0$: 平衡位置での分極率 α の変化、である。すなわち、ラマン線の強度は光源の強度が強くなるほど大になると同時に、励起光の波長によって変化するが、励起光の波長がその試料の電子スペクトルの波長に近づくと、ラマン線強度は増加し、上述の理論式より期待される 4 乗以上に強くなる。このような現象を共鳴ラマン効果という。一例を Fig. 22 に示す。この現象を用いると 10^{-6} M 程度の赤外法、従来のラマン法では得られなかった高感度でビタミン B_{12} とかアミノクローム類

Fig. 22. ピラジン結晶の共鳴ラマンスペクトル

などの定量が可能となり、ビタミン A, β -カロチン、ヘモグロビン、ヘムなど生化学的試料とか、尿、食品添加物などの日常分析にも使用されている。

強度が増大するといっても、各ラマン線すべてが一樣に強くなるのではない。全対称振動に対応するものがとくに強くなる。また電子吸収バンドの極大波長位置近くになると、倍振動、結合振動の強度が増し、場合によっては基本振動と同程度、あるいはそれ以上になることもあり、高次の倍振動まで観測される。この効果の原因についてはまだ研究段階である。さらに注目される共鳴ラマン効果としては、逆分極というのがある。一般的にラマン散乱では分極率テンソルが対称な場合は、偏光解消度 ρ は 0~3/4 の間にある。しかし共鳴条件では非対称となり、 ρ は無限大までの値をとりうることになる。これはヘムたんぱく質などで観測されている。

D ピコ秒時間分解分光法

レーザーの開発と発展は前述のように分光学にはかりしれない大きな影響を与えているが、時間分解分光法もレーザーの発展により目覚しい進歩をとげている。1967年、Novak と Windsor がルビーレーザーの第2高調波を励起光源とし、基本波を酸素その他の気体に照射して絶縁破壊させることによって生じたスパーク光を吸収スペクトル測定光源として用いることによって励起1重項状態にある有機化合物分子の吸収スペクトルを測定することに始めて成功した。それ以来、種々のレーザーを

励起光源とするナノ秒領域の吸収および発光スペクトルを測定することが可能になった。その後1966年 DeMaria らによりモード同期レーザーが開発され、ピコ秒領域での時間分解分光法が可能となって来た。そうして物理学の立場からは非線形光学効果、超高速緩和現象、高密度励起状態など従来測定できなかった興味ある新しい現象を追求することができるようになった。また化学の立場からは、電子の励起状態での項内変換、項間交差、無放射遷移、エキサイプレックスの生成などの非常に短寿命の反応中間体の検出および構造決定と反応機構の決定、振動緩和とくに電子の励起状態における振動緩和、溶媒分子による緩和とくに配向緩和などから、レーザーによる光化学反応制御、生物物理への応用など数多くあげられる。

簡単にピコ秒光パルスの発生の原理について述べよう。ピコ秒光パルスはモードロック法でレーザーを発振振させると得られる。Fig. 23 に一例を示す。ルビーレーザー (694.3 nm) か Nd^{3+} ガラスレーザー (1.06 μm) ロッドをフラッシュ管で励起させる。フラッシュ管の点灯開始時には位相がランダムな雑音状の発振が起こるが、これらの大部分は可飽和色素によって吸収される。雑音状発振のうち、とくに強いピークは可飽和色素を飽和し、100%ミラーで反射されながら、共振器内を往復する。このとき、その一部が50%ミラーから取り出されるため、共振器の長さを l とすると、出力パルスは $2l/c$ (c は光速) の時間間隔を持ったパルス列となる。共振器は普通 1.5 m 位であるから、10 ns 位の間隔のピコ秒パルス列が得られる。パルスの時間幅はルビーで 15~30 ps, Nd^{3+} で 10 ps 前後である。このようなパルス列から単一パルスを取り出すにはボックセルセルが用いられる。

次にピコ秒時間分解分光装置の一例を Fig. 24 に示す。この例は吸収スペクトルを測定するためのものである。モードロックレーザーのパルス列から取り出された単一パルスはルビーまたは Nd^{3+} ガラスからなる光増幅器によって増幅された後ビームスプリッターにより2

Fig. 23. モード同期 Nd: ガラスレーザーと波形の観測

Fig. 24. ピコ秒時間分解吸収スペクトル装置

つに分けられる。一方の光パルスは可動プリズムを通った後、複屈折性効果により、第2高調波に変えられ、励起光として使用される。もう一方の光パルスは四塩化炭素や水などの液体中に集光される。このとき液体からは波長連続光が発生するため、これを吸収スペクトル測定用光源として使用する。測定したい波長範囲によっては高調波を用いる。光は1 ps で0.3 mm 進むので、可動プリズムにより、励起光とモニター光の遅延時間をナノ秒程度で取ることができ、時間分解吸収スペクトルが得られる。

発光のピコ秒時間分解スペクトル測定にはピコ秒のシャッターとして、CS₂ による光カー効果を用いたシャッターが使用される。また超高感度ピコ秒スペクトル測定装置としてはイメージンシファイヤーを組合せたものも開発されている。

2.2 非線形分光法

A コヒーレント反ストークスラマン分光法 (CARS)

これは高次の非線形現象である光混合を用いるものである。Fig. 25 にその過程を示す。振動数 ω_1, ω_2 の2つの強いレーザー光が媒質中に入射したとき、媒質の3次

$$2\omega_1 - \omega_2 = \omega_3$$

$$2\vec{k}_1 = \vec{k}_2 + \vec{k}_3 \quad |\vec{k}| = \frac{\omega n}{c}$$

Fig. 25. CARS 過程と位相整合条件

の非線形感受率 $X^{(3)}$ を介して入射光がコヒーレントな相互作用を行ない $2\omega_1 - \omega_2 = \omega_3$ の光が発生する現象を用いるものである。いま ω_1 を固定して、 ω_2 を変化させていくと、 $\omega_1 - \omega_2$ が媒質の分子振動数 ω_R に等しくなるところで共鳴が起こり ω_3 が強められる。 ω_3 は ω_1 に対して高波数側に観測される。この過程はコヒーレントな過程であるので、光子の運動量保存則すなわち位相整合条件が満たされる必要があるため、 ω_3 はある一定方向にレーザー様のビームとなって観測される。これから判かるように CARS は4光子過程であるから、通常の2光子過程であるラマン分光法とは選択率は必ずしも一致し

Fig. 26. CARS の概念図

ない。しかし CARS の場合普通のラマン過程よりも励起光からラマン光への変換効率が $\sim 10^5$ 倍も高く、また指向性があるため、強いけい光、りん光性試料に対して有利である。また低濃度のガス試料に対する応用が期待される。CARS の装置の一例を Fig. 26 に示す。

B 飽和分光法

これは非線形分光法の典型的な例で吸収遷移の飽和現象を利用し、ドブラー効果などを消去して高分解能を得ようとする方法である。

低圧気体の原子、分子の高分解能スペクトルを測定する場合、一般にはドブラー効果による不均一な広がり支配的となり、試料をビーム状として直角方向から測定するなど特別な工夫が必要である。しかし単一周波数の強いレーザー光を気体試料に入射すると、ある特定の速度をもった分子のみに強く吸収され、飽和現象を起し、吸収率が減少する(ホールバーニング効果)。別の弱い波長可変なプローブ光を用いてその吸収スペクトルを測定する。これを飽和分光法、あるいはホールバーニング分光法とよぶ。一例として Fig. 27 に装置の概略図を示す。これは1台の単一周波数レーザー光を二分し、一方を飽和吸収用に、他をプローブ光として用い、互いに気体セルに対して反対方向に入射させる。スペクトル線の中心周波数を ν_0 とすると、飽和吸収用レーザー光 ν_0 はドブラー効果により速度 v をもった原子、分子 $\{1+(v/c)\}\nu_0$ を飽和させる。しかし反対方向から入射するプローブ光 ν_0 は $-v$ をもったもの $\{1-(v/c)\}\nu_0$ と相互作用することになる。すなわち光の進行方向に有限の速度成分をもつ分子にとっては、2つの光は異なった周波数をもつように感ずるが、速度成分がゼロの分子にとっては2つの光は同じ周波数をもつことになる。もしこれが分子の遷移周波数 ν_0 に共鳴しておるならば、そこで強い飽和が起こる。したがって入射レーザー光の周波数をかえて吸収をしらべると、ドブラー幅の中心で、飽和

のために吸光係数のいちじるしい減少が観測される。これを Lamb dip とよび、その幅は緩和幅(自然幅)の程度まで狭くなり、分解能は $10^9 \sim 10^{10}$ にまでになる。このようにして Hänsh らは NaD 線や H, D のバルマー α 線の微細構造スペクトルをほとんど緩和幅で測定している。また同様な方法でヨウ素の微細構造けい光スペクトルの測定もされている。

この方法を2光子吸収過程に適用すると飽和を起こさなくても、ドブラー幅よりはるかに狭いスペクトル線が観測できる。いま z 方向に v_z で運動する分子に z 方向に進む周波数 ν_1 の光と、 $-z$ 方向に進む周波数 ν_2 の光を同時に照射する。分子からみると前者の周波数は $(1-v_z/c)\nu_1$ 、後者は $(1+v_z/c)\nu_2$ となるが、これらを同時に吸収したときの遷移周波数は $\nu_1+\nu_2+v_z/c(\nu_2-\nu_1)$ となる。 ν_2 と ν_1 がほぼ等しければ第3項はほぼゼロになるから分子の速度 v_z に無関係に、すべての分子が $\nu_1+\nu_2=\nu_0$ (分子の固有の周波数) で吸収することになる。この方法を Doppler-free の2光子吸収分光法という。2光子吸収過程は1光子過程で禁制遷移であっても許容となるため、従来法では困難であった禁制準位の知見を与える。Hänsh らは水素の $1S-2S$ 遷移を測定している。この2光子吸収法はレーザーによる同位体分離の方面にも大きな役割を果たすものと思われる。

C 偏光分光法

レーザーの偏光特性を飽和分光法に適用することにより、極めて高い SN 比で高分解分光する試みが最近開発された。原理は飽和分光法と同じで、ただ飽和吸収用レーザー光を円偏光し、試料のある特定の円偏光成分を飽和させ、直線偏光されたプローブ光の偏光面の回転を検出し、高分解分光しようとするものである。この場合、試料は発光を伴う放電管中やフレイム中の原子、分子に対しても、高い SN 比でスペクトルを測定することが可能となり、極めて実用性に富んだ方法と考えられる。

3 フーリエ変換分光法 (FT 分光法)

A 紫外、可視および赤外分光法への応用

この方法は原理的には古くから知られていたが、測定データの処理に膨大な計算を要するとか、装置工作上的技術的な困難さのため実用化されなかった。しかし最近のコンピューターの発達と工作技術上の進歩により、これらの難点が克服され、実用的な装置が市販されるに至った。

FT 分光法は光を分散せず、また測定領域の光を同時に測定するのが特徴で、従来の波長分散型分光計が分光

Fig. 27. 飽和分光法の装置概略図

した光のうち、スリットから出るごく一部の単色光を検出するのに比べ、測定精度および効率がけた違いに高くなる。すなわち波長分散型分光計に比べ、①明るく、測光効率がすぐれている、② SN 比がすぐれている、③高分解能である、④妨害 2 次光が除去できる、⑤波数精度が高い、⑥測定時間が短い、⑦積算が可能で高感度である、などの長所をもっている。

この方法の原理を説明しよう。Fig. 28 に示したように測定しようとする光を 2 つの光束に分け、一定速度で光路差を変えながら再び結合、干渉させると $10^{12} \sim 10^{15}$ Hz の周波数の光はフーリエ変換され、エレクトロニクスで取り扱える 10^3 Hz 以下の低周波数にすることができる。フーリエ変換分光法はこの低周波化した光を光电検出器で一定の光路差または時間で測定し、得られたデータをフーリエ逆変換してもとのスペクトルに復元観測する方法である。たとえば光源から $1.000 \mu\text{m}$ の理想的な単色光が一定の強さで連続的に放射している場合を考えよう。光源からの光束はビームスプリッターで 2 つの光束に分けられ、固定ミラーおよび移動ミラー方向の光路が完全に等しければ、検出される相合成された光の振幅の大きさは放射の際と同じ大きさである。しかし移動ミラーを $50 \mu\text{m/s}$ の等速度で移動させ、移動ミラーが光路差 0 の位置から $1/4$ 波長ずれた点にきたときは、光路差は $1/2$ 波長となり、両者の位相は完全に逆転して振幅は 0 となる。それより光路差が大きくなると振幅は増大し、光路差が波長に等しくなると、1 周期ずれて元の放射時の振幅になる。すなわち波長倍數ごとに極大値をもつ余弦曲線として、光路差が繰返えされる限り連続する。このように $50 \mu\text{m/s}$ で移動させれば、波長 $1 \mu\text{m}$ の光は 100 Hz の低周波に変換されることになる。

Fig. 28. Michelson 干渉計とインターフェログラム

一般に測定すべき光はこのような単色光ではなく、ある幅をもった光であり、光路差 0 の位置では放射時の振幅の大きさであるが、光路差が生ずるとスペクトル内部で打ち消し合い、光路差の増大とともに振幅は次第に減衰する (Fig. 28 破線参照)。この光路差 (時間軸でも可) と検出器の出力信号の関係曲線をインターフェログラムと呼び、これが FT 法で得られるなまのデータである。このデータをコンピュータを用いてフーリエ逆変換し、波長軸に対する光の強度を求め、いわゆる分光スペクトルを得る。

いま光路差を δ とすると、2 つの光の合成波は干渉を受け、検出器で検出される強度変化は δ の関数となり、いろいろな波数を含む一般の入射光に対しては次式のように表現できる。

$$I(\delta) = 2 \int_0^{\infty} \eta B(\nu) (1 + 2 \cos 2\pi\nu\delta) d\nu$$

ここで η はビームスプリッターの効率、 $B(\nu)$ は求めたいスペクトル分布とする。この $I(\delta)$ から $B(\nu)$ を知るには上式のフーリエ逆変換すればよく、いま $F(\delta)$ をインターフェログラムから非干渉性部分を除いたものとすれば、 $B(\nu)$ は次式のように表現できる

$$B(\nu) = \int_0^{\infty} \left\{ I(\delta) - \frac{1}{2} I(0) \right\} \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \\ = \int_0^{\infty} F(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta$$

しかし、実際には移動ミラーの動く距離は有限であるので、ある有限の長さ L で打ち切った場合には次式の計算をすることになる。

$$B'(\nu) = \int_0^L F(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta$$

このようにすると、 $\delta > L$ のところでの情報は失われ、分解能が悪くなると同時に得られたスペクトルの両側に多くのリップルが生じてくる。このリップルを防ぐため δ とともに徐々に減衰するようないわゆるアポダイゼーションの計算操作を行なう。たとえば

$$A(\delta) = \begin{cases} 1 - |\delta|/L & (|\delta| < L) \\ 0 & (|\delta| > L) \end{cases}$$

のような $A(\delta)$ 関数を用い

$$B'(\nu) = \int_0^{\infty} A(\delta) F(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta$$

を計算する。このようにするとリップルも小さく、減衰も早い、分解能は悪くなる。したがって目的によって

Fig. 29. 空気の赤外吸収スペクトル

Lなどの測定条件を最適にする必要がある。このようなフーリエ変換を具体的に数値計算するには計算時間をはじめ、多くの問題がある。有限フーリエ変換を数値計算するには $F(\delta)$ の標本点の N の2乗に比例した計算時間が必要であり、 $N=10^4$ の場合には計算機によってもことなるが80分程度になる。これを短縮するのに高速フーリエ変換とか分割法とか実時間フーリエ変換法とか色々のアルゴリズムが開発されている。

発光スペクトルを測定するには光源の位置に試料を置き、適当な集光系により平行光線として干渉計に入れ、測定すればよい。吸光スペクトルを測定するには、干渉計の前か後に試料をおき、インターフェログラムを測定し、試料のない場合の測定値との差から吸光スペクトルを得る。Fig. 29に高分解赤外吸収スペクトルをFT法で測定した例を示しておく。

フレイム発光法にFT法を用いると、高分解能、高精度のスペクトルが得られ、多元素同時分析が可能となる。Fig. 30はLi, K, Rb, Csを含む試料のフレイムスペクトルをFT法で測定したもので、 $0\sim 29628 \text{ cm}^{-1}$ (337.5 nm)の広い波長範囲を同時測定し、10回の掃引を3.3秒で行なっている。

B パルスフーリエ変換 NMR 法

またFT法はNMRにも応用され、とくに ^{13}C -NMRはパルスフーリエ変換法を利用して、容易に測定できるようになり、有機化合物のキャラクタリゼーションにとって重要な機器となっている。従来の周波数掃引または磁場掃引NMR (CW-NMR) では測定中いかなる瞬間でも単一の周波数についてしか観測されないため効率が悪い。しかし、ラジオ波を短いパルスの形で照射すると一定周波数帯を励起することができる。もしパルス幅が十分短かければ ($\sim 50 \mu\text{s}$), 5000 Hz (大部分の分子の ^{13}C の化学シフト) 以上の周波数帯にわたり試料中のす

(1) $0\sim 1975$, ..., (6) $11851\sim 9876$, (7) $11851\sim 13826$, (8) $15802\sim 13826$, (9) $15802\sim 17777$, ...
 ..., (15) $27653\sim 29628$, (16) $31605\sim 29628 \text{ cm}^{-1}$ の16領域を同時測定している。

Fig. 30. FTSで測定したフレイムスペクトル

べての ^{13}C 核を同時に励起することができる。この励起により各核による個々の周波数成分の吸収が生じ、受信器で検出されるが、この検出パターンは自由誘導減衰(FID)の時間軸でのシグナルである。 ^{13}C の1つの共鳴線に相当する1周波数の吸収に対応するFIDシグナルは指数関数的に減衰する正弦波で、これの周波数は励起用ラジオ波パルスの中心(搬送波)周波数と、その共鳴吸収に対応するラーモア周波数との差である。2つ以上の共鳴線のある場合このFIDシグナルは複雑になるが、この時間軸でのFIDシグナルからいわゆるNMRスペクトルを得るためにはFT法を用いればよい。FIDシグナルは短時間で得られるので、繰返して積算平均化して、FT法を用いる。FIDにはすべてのシグナルに対

Table IV. 各種分光法のチャンネル数

分 光 法	代 表 的 ス ペ ク ト ル 周 波 数	ス ペ ク ト ル 領 域 幅 (A)	ス ペ ク ト ル 線 幅 (B)	チャ ン ネ ル 数 (A/B)
メ ス バ ウ ア ー	6×10^{18} Hz	10^8 Hz	10^7 Hz	10
X 線 光 電 子	3.5×10^{17}	10^{17}	10^{14}	1,000
遠 紫 外 光 電 子	5×10^{16}	3×10^{15}	10^{12}	3,000
電 子 ス ペ ク ト ル	1.5×10^{15}	1.2×10^{15}	10^9	1,250,000
振 動 ス ペ ク ト ル	2×10^{14}	1.5×10^{14}	3×10^9	50,000
回 転 ス ペ ク ト ル	4×10^{10}	3×10^{10}	10^4	300,000
^{13}C -N M R	8×10^7	2×10^4	0.5	40,000
イオンサイクロトロン質量分析	2×10^6	2×10^6	10^2	20,000

応する周波数成分が含まれているので、マルチチャンネルの検出法であり、1回の測定がCW法に比べて1/100程度ですむため、単位時間あたりのS/N比の改善の点で非常に優れており、また緩和時間の測定が容易にできる。その反面、CW法のようにスペクトルの一部分だけを自由に取り出すことができないとか、非常に強い溶媒のシグナルが共存するときには微弱な信号の検出が困難になるなどの欠点が生ずる。

C FT法の有利な分光法

ところで、如何なる分光法はFT法に変えた方がその性能が向上するかという問題について、MarshallらはTable IVに見られるように、1本のスペクトル線幅でスペクトル範囲を割り、全領域のチャンネル数を求めると、その数が10,000以上であれば、FT法にする方が有利なことが多いが、10,000以下になる場合にはFT法にすること自体あまり意味をもたないとしている。したがって、この点からして、光電子スペクトルなどではあまり有利にならないが、イオンサイクロトロン共鳴質量分析法(ICR)にはFT法は有効であり、現に提案されており、 CO^+ と N_2^+ との分離に分解能70,000を得ている例もある。

4 新しい光源の開発

レーザー光源の応用については前述したのでその他のものについて特徴的なものを述べる。

A 誘導結合高周波プラズマ法

近年、数MHzから数1000MHzの高周波放電を発光分光分析用の光源に利用しようとする試みが増してきた。ICP(Inductively Coupled Plasma, 誘導結合高周波プラズマ)もその1つである。これはGreenfieldらによってはじめて分光分析用光源として利用されたが、のち、Fasselらによって、きわめて高感度であること、

マトリックス効果が非常に小さいことなどで、分析方法として見なおされ、そして、これがプラズマがドーナツ状になっているためであろうと指摘され、急に注目されるようになった。

このプラズマの例をFig. 31に示す。透明石英ガラスで作った放電管の先端に誘導コイルを結合し、周波数4~50MHz、出力1~15kWの高周波電源を使って放電プラズマを発生させる。冷却ガスとして10~20l/minのAr、または N_2 を流し、プラズマガスにはアルゴンを数l/min流す。冷却ガスにアルゴンを使う場合にはプラズマガスを流さない場合もある。試料は普通溶液試料が使われ、ネブライザーで霧化したものをアルゴンをキャリアーとして中心の管から導入する。試料導入管の先端を内径約1mmφと細くしておき、ガス流量を約1l/minとすると、プラズマ管の中心部に穴があき、ドーナツ状のプラズマとなる。試料はこの穴の中に効率よく導入され、高温プラズマの穴の中を通る間に周囲から加熱され、原子化および励起発光が行なわれる。

Fig. 31. 誘導結合高周波プラズマ

ICP は Fig. 31 で見られるように電極がなく、プラズマが接触する金属部分は全くない。プラズマの温度は 8,000~10,000 K で、試料蒸気もプラズマを通る間に 6000 K 以上に加熱されるので、耐火性化合物を作りやすい金属元素も完全に解離し、高感度で検出される。このため、化学フレイムなどで見られる化学的干渉がきわめて少ない。またイオン化電圧の低いアルカリ金属元素が試料に多量に入っている場合でも、他の元素のスペクトル強度への影響は小さい。プラズマの中心部よりも周囲の方が高温であるということから自己吸収の割合が小さくなり、共鳴線を分析線にした場合でも検量線はかなり高濃度まで直線となるため、ダイナミックレンジが 4~5 けたになる場合が多く、広い濃度範囲で試料を希釈などの処理をしなくて分析することができる。検出下限は大部分の元素に対して、1 mg/ml 前後で、従来のどの光源よりも高感度である。また全元素を同一条件で測定できるという点で多元素同時定量の光源として適している。

B シンクロトロン軌道放射光 (SOR)

光源として最近極めて注目されてきているのが、シンクロトロン軌道放射 (SOR) による X 線領域から遠紫外領域までの連続光源である。これは電子衝撃の際の制動放射と異なり、電子シンクロトロンで発生するものである。制動放射は一般には原子核のクーロン場と電子との相互作用に基づいているが、SOR の場合は数 MeV 以上に加速された電子が円形軌道を通るように磁場で曲げられる際に発生し、接線方向に前方に電磁波が放出される。とくに強力な連続 X 線スペクトルを放射する。電子衝撃による制動放射、X 線発光方式では電子のエネルギーの 0.1% 程度が X 線に変換されるにすぎないが、SOR の場合には電子の失うエネルギーのほとんど 100% が電磁波に変換されるので、効率はきわめてよいことになる。本来 SOR は高エネルギー加速器を作る立場ではエネルギー損失の主因となるので欠点であったが、その放射光の特徴が次第に注目され、日本でもこの利用研究が始められていると同時にフォトンファクトリー計画として 1977 年度から建設が始められている。

電子シンクロトロンから得られる放射は利用の立場からみると、1 サイクル中の波長分布は、時間的に変化し、またサイクルごとに電子の数も、軌道の位置も変化し、光源としては不安定であり有効でない。しかしシンクロトロンあるいは線形加速器から打ちこまれた電子を、そのままのエネルギーで、あるいは増大させた後、一定のエネルギーの状態で一一定の軌道に貯めて、回し続ける装置を電子ストレーリッジ・リングといい、電子シン

Fig. 32. SOR 光子数の波長分布 ($R=13.9$ m)

クロトロンにくらべ安定で、電流も 1 けた以上強くできる。これは 1965 年フランスとソ連で 0.6 GeV のものが作られて以来 SOR 光源として各国で作られ利用されてきている。そうして高エネルギー用リングとしては数 100 MeV から 2~3 GeV のものが作られ、それに応じて Fig. 32 に見られるように、SOR の波長領域も遠紫外部から軟 X 線どまりであったものが X 線領域まで伸びてきている。

電子は SOR 光の放射により、1 周するごとに、

$$\Delta E = 2.66 B E^3 = 88.5 E^4 / R \text{ (KeV)}$$

のエネルギーを失う。ここで E は電子のエネルギー (GeV), B は軌道に垂直な磁場 (kG), R は軌道半径 (m) である。このエネルギーは高周波空洞で補給されるが、その周波数を電子の回転周波数の整数 (h) 倍にしておくと、リングの全周にわたり n 個 ($h \geq n \geq 1$) の電子の塊り (バンチ) ができ、それぞれ加速される。たとえば、 $E=2.5$ GeV, $B=10$ kG, 電流 1 A とすると、高周波空洞のパワーは 400 kW となり、高周波空洞の周波数は ~500 MHz, 電子の回転周波数は ~2 MHz で $h \sim 250$ となる。1 個の電子のバンチの長さは 5~10 cm で、SOR 光のパルスの時間幅は 0.2~0.3 ns となり、このようなパルス状の放射光が $\sim 250 \leq n \leq 1$ 個、2~500 ns の間隔で出されることになる。

このような SOR 光の特徴を簡単にまとめると、① X 線から電波領域にまで及ぶ波長範囲で連続的なスペクトル分布をもち、0.1 Å~数 1000 Å (100 KeV~数 eV) の電磁波を利用できる。②強度は従来の線源にくらべて桁違いに強い (X 線管より 3 桁以上も強い)。かつストレーリッジ・リングの場合はきわめて安定である。③指向性が強く、ほとんど平行光に近く、レンズ系の有効なものない X 線光学にとっては重要な特徴となる。④短いパルス線源で時間分解法などに利用できる。⑤高度の偏光性がある。⑥高真空 (10^{-9} torr) 中を運動する電子か

ら放出され、電子以外にはどのような物質(原子、分子)も関与しないので、スペクトル自身が純粹である。⑦強度、波長分布、角度分布などを正確に計算できるので、1次標準光源としても利用できる。

SOR 光は強力けい光X線源となり、感度向上に役立つと同時に高分解測定も容易となり、状態分析の範囲拡大とか、軽元素のけい光X線源、X線吸収スペクトル光源、光電子スペクトル用光源としても極めて有用となる。

とくに SOR 光を用いる方法で注目されているものとして、EXAFS (extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy) というのがある。これは吸収端付近の微細構造を SOR 光を用い測定すると、周期的な微細構造が現われる。これは吸収原子から放出される光電子波と、その波がその原子をとりまく隣接原子から後方散乱される光電子波との干渉によるものであるとされている。したがって、原子の配位に関する情報などが得られ、非晶体の原子配位、生体物質における金属原子の化学的状态の解明などに利用されてきている。

ところでこの方法の最大の欠点は装置がきわめて大型で、わが国では1~2年後、筑波の高エネルギー研究所でやっと1台稼動するにすぎない。これの有効利用ができるよう期待されている。

5 新しい検出法の開発

半導体検出器については前述したのでそれ以外のものについて述べる。

A 光音響分光法

新しい検出法を用いた分光法の1つとした光音響分光法(PAS)がある。これは光音響効果(photo-acoustic effect)を用いるもので、この効果とは、音声周波数に変調した断続光を物質に当て、光の吸収が起こると変調周波数に応じた音声波が発生する現象を云い、1880年、Bell (電話の発明者)によって発見された。その後、散発的な研究が行なわれたのみで、ほとんど忘れられていたが、1971年 Kreuzer のレーザー技術との組合せによる方法が発表されてから光音響分光法は励起状態の緩和過程の研究の有力な手段になりうることや、従来の方法では測定が非常に困難であった固体、不透明、懸濁試料などの吸収スペクトルの測定が可能となること判かり、再び注目されるようになってきた。

Fig. 33 に紫外可視用の装置のブロック図を示す。キセノンランプの光源より出た光を単色光にし、チョッパーにより一定周波数の断続光に変調し、検出器としてのマイクロホン(いろいろな圧電素子)を入れた金属製セ

Fig. 33. 光音響検出法

ル中の試料に照射する。変調、単色化されたこの光を吸収した試料は、吸収したエネルギーの一部を無放射過程により熱に変換し、再放出して、試料周辺の気体を加熱する。試料から再放出される熱は、光の変調周波数と一致しており、また金属セルは密閉されているため、結果として試料周辺の気体の圧力変化を引き起し、疎密波が生ずる。この疎密波はマイクロホンにより電気信号に変換され、ロックインアンプで増幅され記録される。

このようにして記録される光音響信号を、入射光の波長を変えながら次々記録して行くと、光音響スペクトルが得られる。これは光吸収により発生する熱を検出するものであり、光吸収により試料に化学変化が起きないかぎり、多くの場合光吸収スペクトルと一致する。実際には光源強度や用いる光学系の透過率に波長特性があるので、すす、カーボンブラックのように広い波長範囲で十分に光を吸収し、しかも発光のない基準物質の光音響スペクトルをとり、試料のそれと比較し補正することが必要である。

光音響分光法の特徴を考えてみよう。音響信号が発生するには、光が試料に吸収されなければならないが、その吸収したエネルギーだけが検出されるのであるから、散乱光の問題がない。したがって固体試料、生体試料、コロイド溶液などの測定に適する。またけい光あるいはりん光物質の場合にはけい光法と本法とを組合せることにより、放射および無放射遷移の過程について有益な情報をうることができる。

連続発振、波長可変のレーザー光源が適用できる場合は、レーザー光のもつ高出力、単色性によって高感度が得られる。たとえば炭酸ガスレーザー光源を用いたガス分析計では、 $10.5321\mu\text{m}$ の赤外光でエチレンを0.2 ppb という高感度で分析している。また筆者らは水

溶液中の Mn, Cd を高感度で分析している。この際圧電素子として Pb(Zr, Ti)O₃ を主体としたものが用いられている。

B ビジコンを応用したアレー検出法

最近多数のスペクトル線を写真乾板測定と同様に同時に電氣的に測光したいという希望が多くなって来た。そのために分光器の焦点面を写真分光器と同様広くなるようにし、その位置にビジコンを設置して、スペクトルの2次元画像を対応する電氣的シグナルに変換する方法が開発されてきた。このような面による検出法をアレー検出法という。これを光電子分光法に応用した筆者らの例については詳細に前述しておいた。

Fig. 34 にビジコンの概略図を示す。電子銃から電子ビームが放射され、管の内壁にある焦点コイルでビジコンのターゲット面上に焦点を結ぶようになっている。ターゲットはP型半導体が島状にN型シリコンウェハー上に並べられ、モザイク状のホットダイオードを形成している。小さいP型半導体間のすき間は SiO₂ がつめられており、電子ビームが下地のN型シリコンウェハーまで達しないようになっている。N型シリコンウェハーが光を吸収するとそこに電子/正孔対が生成する。一方電子銃からの電子ビームはターゲットに衝突してP型半導体を負に荷電させる。したがって、N型シリコンウェハーを正に荷電すると、生成した正孔は負に帯電したP型半導体側に空乏層を通して拡散して行き、中和され、電流

が流れる。いわゆるビデオ信号が生ずる。電子ビームを掃引すると、もし光により電子/正孔対が生じていると、時系列的にビデオ信号としてそれを取り出すことができる。このアナログ信号を A/D 変換し、コンピューターで所定のメモリーに記憶させ、積算、平滑化処理などを行ない、スペクトルを得る。この検出器の分解能は面上にならんだ小さいホットダイオードの数が多いほどよいことになる。一般のものは(500×500)～(1000×1000)個ならんでいる。

この検出器は前述のことでわかるように電子ビームで走査しないかぎり、かなり長く(室温で ~100 ms)、ビジコン面上に光信号が蓄えられている。したがって、過渡的な発光あるいは吸光現象を時間分解スペクトルとしてビジコン面上に蓄えておき、電子ビームでそれを走査検出してスペクトルを得る時間分解分光法に利用できる。また走査方式の分光計と異なり同時に多波長を測定できるので、発光原子スペクトル法、レーザーラマン法、原子けい光法などにも利用され、同時多成分分析が可能としている。

C 光子計数法

微弱光測定に対してもっとも感度が高く、また精度もよい方法である。光電子増倍管への入射光がある程度強く、光電子発生が密生しており、その発生間隔が検出器表示系を含めた測定系の分解時間より、十分小さければ現象の時間変化は連続的な出力電流の変化として普通の方法で表示できる。しかし入射光がだんだんと弱くなると、孤立した単一光電子パルスの発生の確率が多くなる。入射光がきわめて弱くなり、かつ検出器を含めた測光系の帯域幅が十分広い場合には出力電流は、光電面からとび出す光電子1つ1つに基づくパルス列として観測される、いわゆる single photon event (SPE) 状態になる。このような出力は通常の方法では測光できないので、出力パルスの数を測定する方法が開発された。これを光子計数法という。通常 10³ 光子/秒以下の微弱光の測定に用いられる。ここではけい光スペクトルの時間分解分光法に応用する例を示しておく。原子・分子の励起状態の寿命を、n sec 以下の時間分解能で測定するには、励起直後から出力パルスの現われるまでの遅れ時間を、光電子増倍管と時間分析器とを組合わせて測定する方法がよく用いられている。Fig. 35 にその一例を示す。まず励起光源用パルス発生器からの電流パルスをデスクリミネーターを通し、立ち上りの速い測定開始パルスとし、また試料からのけい光を光電子増倍管で受光し、その出力を測定終了パルスとする。これら2つのパルス間隔を時間パルス高変換器(TAC 回路)で、電氣的なパル

(a) ビジコン概略図

(b) ビジコンターゲット部

Fig. 34. ビジコン原理図

Fig. 35. 光子計数法を用いたけい光スペクトル測定装置

TAC: 時間パルス高変換器

CFTD: 定比例型デスクリミネーター

スの高さに変換して、多チャンネル波高分析器で計測する。このようなサイクルを多数くり返して、その結果の統計的平均として表示記録すると、けい光の減衰曲線が得られる。また単チャンネル波高分析器で t と $t + \Delta t$ のサンプリング時間のみ選択して計数しながら、同時に分光器の波長走査をすることによって、サンプリング時間 t における時間分解けい光スペクトルが測定できる。その他このような光子計数方式はラマン分光法などにもよく利用されている。

以上あげたもの以外に江崎玲於奈氏の発見したトンネルダイオードに端を発したトンネル分光法を始め、磁気円偏光分光法、レーザーシュタルク分光法、レーザー磁気共鳴法、ゼーマン変調法を用いる原子吸光法のように磁場、電場での新しい分光法、さらに大気汚染とか宇宙科学にかかすことのできないリモートセンシングに用いられる各種分光法など多くの新しい分光法がある。

参考文献

1 表面キャラクタリゼーション用の新しい分光法

- 1) 鎌田仁ら：ぶんせき 1976, 657, X線分析の進歩

VIII (科学技術社, 東京, 1976) p. 1, 化学と工業 No. 9, 937 (1976).

- 2) 鹿又一郎, 藤井秀司: 応物 44, 1283 (1975).
- 3) C. A. Evance, Jr.: Anal. Chem. 47, 818A (1975).
- 4) A. W. Czanderna/ed.: *Methods of Surface Analysis*, (Elsevier Scientific, Amsterdam, 1975).
- 5) R. E. Honig: *Characterization of Epitaxial Semiconductor Films*, ed. H. Kressel (Elsevier Scientific, Amsterdam, 1976) p. 89.

1.1 X線分光法

A X線マイクロアナライザーと半導体検出器

- 6) 滝山一善: ぶんせき 1977, 326.
- 7) 渡辺忠雄, 永谷隆: 化学と工業 27, 71 (1974).
- 8) K. F. J. Heinrich: Anal. Chem. 44, 350 (1972).
- 9) 白岩俊男ら: 日本金属学会会報 11, 805 (1972), *Proc. 6th Int'l Conf. on X-ray Optics & Microanalysis* (Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1972) p. 213.

B イオン励起X線分光法

- 10) 寺沢倫孝: 応物 41, 1319 (1972), X線分析の進歩 VIII (科学技術社, 東京, 1976), p. 125.
- 11) 塩川孝信ら: 化学の領域 31, 67 (1977).
- 12) 俵博之: 分光研究 26, 148 (1977).
- 13) H. Kamada and M. Terasawa: Anal. Chem. Acta 71, 303 (1974).
- 14) 栗屋容子, 出雲光一: 応物 45, 905 (1976).
- 15) R. L. Watson et al.: Phys. Rev. Letters 35, 254 (1975).
- 16) F. Folkmann: J. Phys. E. 8, 429 (1975).
- 17) K. Gamo, et al.: Japan J. Appl. Phys. 14, 1935 (1975).

1.2 電子分光法

A 概説

- 18) 岡部茂ら: 応物 45, 2 (1976).
- 19) 越川孝範, 清水隆一: 応物 44, 215 (1975).
- 20) 鈴木洋ら: 分光研究 19, 18 (1970).
- 21) 前田浩五郎: 分光研究 21, 423 (1972).

B オージェ電子分光法

- 21) 小野雅敏, 清水肇: 応物 45, 339 (1976).
- 22) 石井武比古: 応物 45, 334 (1976).
- 23) 内田照雄, 南茂夫: 分光研究 23, 196 (1974).
- 24) 早川和延, 川瀬進, 岡野寛: 応物 44, 1294 (1975).

C 低速電子エネルギー損失分光法

- 25) R. Ludeke and L. Esaki: Phys. Rev. Lett. 33, 653 (1974).
- 26) R. Ludeke and A. Koma: J. Vac. Sci. Technol. 13, 241 (1976), Phys. Rev. B, 13, 739 (1976).

D X線光電子分光法

- 27) 伊原英雄: 材料科学 14, 85 (1977).
- 28) 広川吉之助: 金属材料 17, 9号, 35 (1977).
- 29) 工藤正博ら: X線分析の進歩 VII (科学技術社, 東京, 1975) p. 53.
- 30) M. Kudo, Y. Nihei and H. Kamada: 26th IUPAC Congress Abstracts, Session II & III (Chem. Soc. of Japan, Tokyo, 1977) p. 741,

- Rev. Sci. Instrum., in Press.
- 31) T. Ichinokawa and H. Tochigi: *Proc. of Int'l Congr. on Electron Microscopy* (1970), p. 117.
- 32) J. Cazaux: *Proc. of Int'l Congr. on Electron Microscopy* (1974), p. 72.
- 1.3 質量分析法とイオン分光法
- 4), 5)
- A イオンマイクロアナライザー
- 33) 大村一郎: 分光研究 **19**, 251 (1970).
- 34) C. A. Evans, JR: *Anal. Chem.* **44**, 67A (1972).
- 35) 田村一二三: 日本金属学会会報 **11**, 813 (1972).
- 36) 佐藤公隆, 角山浩三: 応物 **45**, 828 (1976).
- 37) 水池敦: ぶんせき **1977**, 11.
- (a) 写像型イオンマイクロアナライザー
- 38) G. H. Morrison and G. Slodzian: *Anal. Chem.* **47**, 933A (1975).
- (b) 走査型イオンマイクロアナライザー
- 39) H. Tamura et al.: *Proc. Int'l. Conf. on Mass Spectroscopy* (Univ. of Tokyo, Press, Tokyo 1969) p. 205.
- 40) C. A. Andersen and J. R. Hinthorne: *Anal. Chem.* **45**, 1421 (1973).
- B 2 次イオン質量分析法 (狭義)
- 4), 5)
- 41) A. Benninghoven: *26th IUPAC Cong. Abstracts* (Chem. Soc. of Japan, Tokyo, 1977) p. 731.
- C イオン散乱スペクトル法
- 4), 5)
- D ラザフォード後方散乱スペクトル法
- 42) 石原宏: 応物 **45**, 355 (1976).
- 2 レーザー分光法
- 43) 島津備愛: 分光研究 **19**, 268 (1970).
- 44) 南茂夫, 矢島達夫: 同上 **22**, 339 (1973).
- 45) 櫛田孝司: 同上 **21**, 67 (1972).
- 46) 清水忠雄: 化学と工業 **29**, 272 (1976).
- 47) 沢田嗣郎, 鎌田仁: ぶんせき **1977**, 363.
- 2.1 レーザーを光源として用いる分光法
- 48) 前田三男: 応物 **44**, 1104 (1975).
- A 吸光法
- 49) 前田三男ら: 同上 **46**, 1186 (1977).
- 50) 小林喬郎ら: 同上 **44**, 1042 (1975).
- B けい光法
- C レーザーラマン分光法
- 51) 田中誠之, 樋口精一郎: ぶんせき **1977**, 498.
- 52) 島内武彦ほか編: レーザーラマン分光学とその応用 (化学の領域増刊 115 号) (南江堂, 東京, 1977).
- D ピコ秒時間分解分光法
- 53) 斉宮清四郎: 応物 **42**, 389 (1973).
- 54) 黒田寛人: 同上 **44**, 934 (1975).
- 55) 田中郁三, 平田善則: 同上 **45**, 329 (1976).
- 2.2 非線形分光法
- A コヒーレント反ストークスラマン分光法
- 56) R. F. Bogley, et al.: *Appl. Phys. Lett.* **25**, 387 (1974).
- 57) W. M. Tolles and R. D. Turner: *Appl. Spec.* **31**, 96 (1977).
- B 飽和分光法
- 46)
- 58) T. W. Hänsch et al.: *Phys. Rev. Lett.* **27**, 707 (1971), *ibid.* **34**, 307 (1975).
- 59) 霜田光一: 分光研究 **25**, 3 (1976).
- C 偏光分光法
- 60) C. Wieman and T. W. Hänsch: *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1170 (1976).
- 3 フーリエ変換分光法
- A 紫外・可視および赤外分光法への応用
- 61) 間宮真佐人: ぶんせき **1975**, 106.
- 62) 田中誠之: 化学の領域 **31**, 510 (1977).
- 63) 井上多門: 分光研究 **24**, 235 (1975).
- 64) G. Horlick and W. K. Yuen: *Anal. Chem.* **47**, 775A (1975).
- B パルスフーリエ変換 NMR 法
- 65) 中条利一郎: 化学と工業 **27**, 873 (1974).
- 66) 荒田洋治: ぶんせき **1976**, 150.
- C FT 法の有利な分光法
- 67) A. G. Marshall and M. B. Comisarow: *Anal. Chem.* **47**, 491A (1975).
- 4 新しい光源の開発
- A 誘導結合高周波プラズマ法
- 68) 河口広司: ぶんせき **1975**, 612.
- 69) V. A. Fassel et al.: *Anal. Chem.* **41**, 1021 (1969), *ibid.*, **47**, 825 (1975), *ibid.* **48**, 516 (1976).
- B シンクロトロン軌道放射光
- 70) 佐川敬: 分光研究 **24**, 317 (1975).
- 71) 高良和武: 応物 **46**, 348 (1977).
- 72) C. A. Ashley and S. Doniach: *Phys. Rev. B* **11**, 1279 (1975).
- 5 新しい検出法の開発
- A 光音響分光法
- 73) L. B. Kreuzer: *Anal. Chem.* **46**, 239A (1974).
- 74) A. Rosencwaig: *ibid.* **47**, 592A (1975).
- 75) 浅井和弘, 五十嵐隆: 応物 **44**, 801 (1975).
- 76) M. J. Adams, et al.: *Analyst* **101**, 73, 553 (1976), *ibid.* **102**, 281 (1977).
- 77) 横山友: 化学の領域: **31** 1091 (1977).
- 78) L. B. Kreuzer et al.: *Anal. Chem.* **46**, 239A (1974).
- 79) 織田昌平, 沢田嗣郎, 鎌田仁: 日本分析化学会, 北海道支部, 1978年冬季研究発表会要旨集 (分化, 投稿中)
- B ビジコンの応用したアレー検出法
- 80) R. E. Santini et al.: *Anal. Chem.* **45**, 915A (1973).
- 81) Y. Talmi: *ibid.* **47**, 658A, 699A (1975).
- 82) 梅沢喜夫: ぶんせき **1977**, 767.
- 83) 清水慶照, 稲場文男: 分光研究 **22**, 195 (1973).
- C 光子計数法
- 84) L. J. Cline Love and L. A. Shaver: *Anal. Chem.* **48**, 365A (1976).
- 85) 鎌田仁, 沢田嗣郎: 分化 **22**, 881 (1973).

- 86) 小松原毅一, 片山良史, 猿渡雄二: *Tunneling Spectroscopy* (『物性』編集委員会編, 『新しいスペクトスコピー, 1971) p. 1.
磁気円光分光法
- 87) 田中誠之, 寺前紀夫: *ぶんせき* **1976**, 24.
レーザーシュタルク分光法
- 88) 上田芳文: *応物* **45**, 729 (1976).
レーザー磁気共鳴法
- 89) 上原博通: *分光研究* **25**, 179 (1976).
ゼーマン変調原子吸光法
- 90) 小泉英明, 保田和雄: *分光研究* **23**, 290 (1974).
D その他
トンネル分光法
リモートセンシングに用いられる各種分光法
- 91) 高柳和夫: *分光研究* **22**, 55 (1973).
- 92) 井口哲夫, 森本雅樹: *化学と工業* **28**, 718 (1975).
- 93) 小林喬郎, 稲場文男: *分光研究* **25**, 179 (1976).
- 94) J. H. Davies: *Anal. Chem.* **42**, 101A (1970).