

# 超伝導検出器を用いた軟X線吸収分光ステーションの開発 Development of Soft X-ray Spectrometer using Superconducting Detector

志岐成友<sup>1\*</sup>、全伸幸<sup>1</sup>、藤井剛<sup>1</sup>、浮辺雅宏<sup>1</sup>、松林信行<sup>1</sup>、小池正記<sup>1</sup>、  
北島義典<sup>2</sup>、大久保雅隆<sup>1</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1

<sup>2</sup>KEK, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Shigetomo Shiki<sup>1</sup>, Nobuyuki Zen<sup>1</sup>, Go Fujii<sup>1</sup>, Masahiro Ukibe<sup>1</sup>, Nobuyuki Matsubayashi<sup>1</sup>,  
Masaki Koike<sup>1</sup>, Kitajima Yoshinori<sup>2</sup>, Masataka Ohkubo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, 305-0801, Japan

<sup>2</sup>KEK, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

## 1 はじめに

微量な軽元素ドーパントや遷移金属の局所構造解析を実現するには、2 keV 以下の軟X線領域において高い感度と、高い元素選択能力を備えた、蛍光収量法によるX線吸収分光装置が必要である。高感度と高選択性を両立するため、現時点で世界最高の100画素を有する超伝導トンネル接合(STJ)アレイ検出器を備えたX線吸収分光(XAS)装置を開発した<sup>[1]</sup>。本装置は2011年度より、ナノテクノロジープラットフォーム事業の一貫として公開され<sup>[2]</sup>、微量成分や絶縁体の測定に利用されている<sup>[3]</sup>。

2011年度は、全画素のエネルギー分解能を20eV以下とした。また、従来のXASスペクトル測定に加えて、BL-16Aに於いてXMCD測定の実現を報告した。2012年度は、エネルギー分解能のさらなる向上を目指しプリアンプの改良を行った。また、測定のスループットを向上させバックグラウンドの揺らぎを低減するため、BL-16Aにおける波長スキャンの方法を改良した。

以下では今年度の取り組みを通して得られた装置の性能と使用例を報告する。

## 2 装置

装置の構成は次のようになっている。主な構成部品は100素子STJ検出器アレイ、全自動無冷媒<sup>3</sup>Heクライオスタット、試料用真空槽、試料導入用ロードロックチャンバーである。STJ検出器は産総研のクリーンルーム<sup>[4]</sup>で製作したもので、1素子のサイズは100 $\mu$ m角である。100素子中90素子以上の動作が確認されている。<sup>3</sup>Heクライオスタットは到達温度が320mKである。冷却は全自動で行われるので極低温実験の経験がないユーザーでも使用できる。STJアレイ検出器は<sup>3</sup>Heクライオスタットのコールドフィンガー先端に取り付けられている。検出器と試料の間の距離は20mm程度である。試料は真空中

に保持される。試料と検出器の間に3枚の軟X線フィルターが設置されている。フィルターの透過率は400-1000 eVの範囲で50%程度である。検出器の読出しは100チャンネルの電荷有感型プリアンプと100チャンネルのデジタル信号処理(DSP)によるMCAからなる。デジタルMCAはSTJ検出器を用いた飛行時間型質量分析計のために開発したもので、各チャンネルが200MHzのFlash Analog to Digital Converter (FADC)とField Programmable Gate Array (FPGA)からなり、台形波整形によるノイズ低減機能が組み込まれている。測定プログラムにはデジタルMCAとビームラインの分光器の制御機能が組み込まれ、測定を進めながらリアルタイムに吸収端スペクトルを表示できる。吸収端スペクトル測定の際に波高スペクトルデータを全て保持しているため、エネルギーウィンドウの調整などオフラインで詳細な解析が可能である。利用できるビームラインはBL-11AとBL-16Aで、90-1900eVの範囲で直線偏光・円偏光等を選択できる。

装置の性能を表1に示す。最新の半導体検出器であるシリコンドリフト検出器の限界を越える高いエネルギー分解能と、波長分散分光器より高い感度を実現した。

表1 性能

	目標	現状
エネルギー範囲	100-1000eV	100-1000 eV
エネルギー分解能	10 eV	12eV@277eV
有効面積	1mm <sup>2</sup>	0.9 mm <sup>2</sup>
計数率	1 Mcps	500 kcps

ほとんどの性能は目標に近い値になっており、装置はほぼ完成した。ただし計数率だけが目標の約半分となっている。計数率を制限する原因は、チャージアンプ出力にアンダーシュートがあり、それを波形整形やベースライン処理で取り除けていないこと

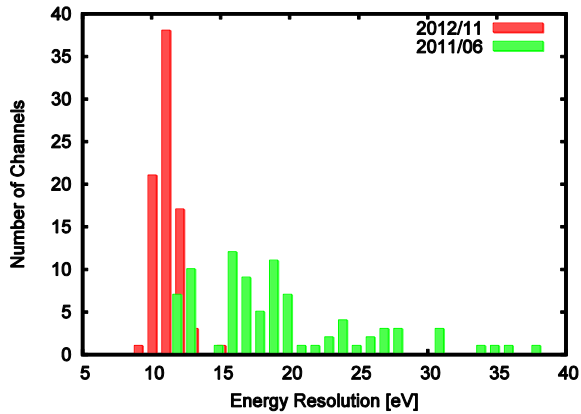


図1 エネルギー分解能の分布。個々の素子のエネルギー分解能がヒストグラムとして示されている。

である。アンダーシュートが生じる原因はプリアンプが AC 結合となっていて、その容量が検出器容量に近い値であることである。回路シミュレーションによると、AC 結合の容量の増加、DC 結合、電流有感型プリアンプのいずれかにより、アンダーシュートを改善できると見込まれる。また、DSP の波形整形パラメータなど多くのパラメータをさらに調整することでよい条件が見つかるかもしれない。

### 3 今年度（2012年度）の改良点

#### 3.1 エネルギー分解能

エネルギー分解能は STJ 検出器を特徴づける主要なパラメータであり、この値が半導体検出器より優れていることが求められる。昨年度の段階で、本装置の STJ 検出器の分解能は最良の素子では 12eV であったが、プリアンプの各チャンネルでノイズのばらつきが大きいため、アレイ全体では実現できていなかった。この点を改良するため、プリアンプの実装方法を改良した。

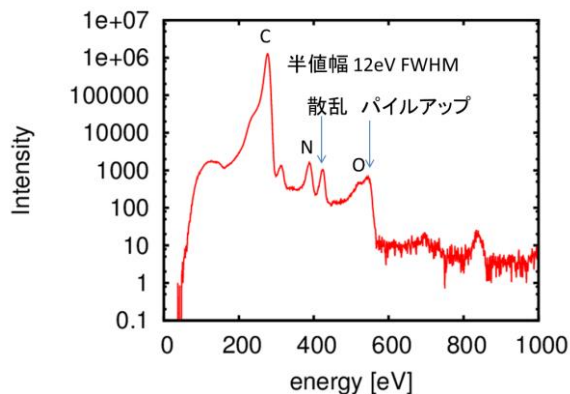


図2 STJ 検出器アレイで測定した SiC:N(300ppm)の蛍光X線スペクトル

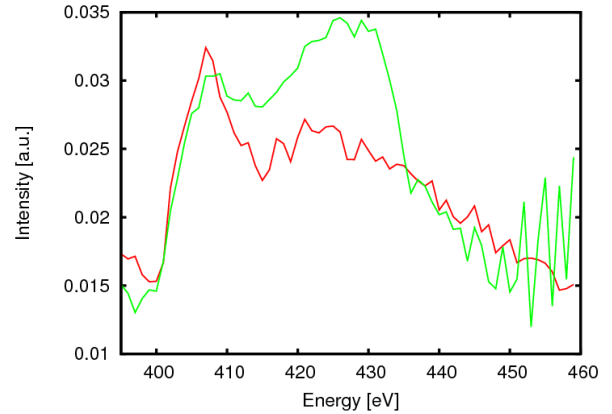


図3 SiC:N(300ppm)の窒素吸収端スペクトル。緑はギャップ調整なし、赤はギャップ調整ありのデータ。

図1にエネルギー分解能のアレイ全体での分布を示す。以前の報告ではよい分解能を示す素子は一部に限られていたが、現在はすべての素子で優れた分解能が得られている。ノイズがばらつく原因は外来ノイズであり、電源のフィルターとグランドの取り回しを変更することにより改善した。エネルギー軸校正後の全素子のスペクトルを積算したスペクトルを図2に示す。エネルギー分解能は C-K $\alpha$ 線に対して 12eV である。この分解能は最良のシリコンドリフト検出器<sup>[5]</sup>に比べ3倍優れている。

#### 3.2 測定プログラム改良

BL-16A はアンジュレーターを光源とするビームラインで、高分解能・高フラックスを生かした微量成分の分析ができる。しかしグレーティングにエネルギーの指示値を与えた際にアンジュレーターのギャップが連動して変化しないため、20eV 程度の非常に狭いエネルギー範囲でしか高いフラックスが得られず、XANES 測定に必要な 50eV 程度の帯域の中ですら S/N に大幅な変動があった。またフラックスの変化がパイルアップのレートを変化させ、これが微量成分の蛍光X線に重なるために、微量成分の吸収端スペクトルが歪んでいた(図3)。

そこでギャップ調整機構を本装置の計測プログラムに組み込んだ。ギャップ調整機構を導入する以前は  $I_0$  がバンド内で 20 倍程度変化していたが、ギャップ調整を行うことにより 20%程度に抑制できた。これに伴い吸収端スペクトルの形が正常になり、測定領域全体でフラットな S/N が得られるようになった(図3)。

ギャップ調整機構を搭載したことにはデメリットもあり、エネルギーキャンにかかる時間が増大した。回折格子角度およびギャップ変更の 1 ステップに 5-8 秒を要しているため、例えば吸収端近傍 100 点の蛍光収量を測定する際に 10-15 分のオーバーヘッドがある。

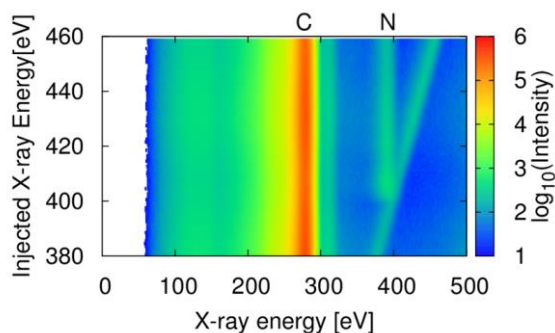


図4 吸収端スペクトルの測定例。

#### 4 試料解析例

SiCの化合物半導体で、次世代パワーエレクトロニクスのデバイスとしての開発が盛んに行われている。SiCにNを注入するとn型半導体となるが、注入量に比べて活性化率が低いことが問題となっている。X線吸収分光法は微量元素の電子状態を調べることができる数少ない手法であるが、従来の分光検出システムでは微量の窒素の吸収端測定は不可能であった。

微量成分の分析例として、SiC:N(300ppm)の窒素吸収端測定をBL-11Aにおいて実現したことを報告した<sup>[3]</sup>。しかしこの報告の際には、一試料を一日かけて測定していたため、SiCの製造方法についての研究を行うためには測定時間を短縮することが必要不可欠であった。そこで挿入光源を有し高強度の単色光が得られるビームラインBL-16Aを用いて測定を行った。

測定の一例を図3に示す。明るい光源を用いたことで、S/Nがよいデータを短時間で取得できるようになった。窒素ドーパント注入条件やその後処理が異なる数個の試料について吸収端スペクトルを測定した結果、アニールにより窒素の電子構造が変化する証拠が得られた。現在シミュレーション等との比較を進めているところである。

#### 5 まとめ

100素子STJ検出器アレイを搭載した蛍光収量法によるX線吸収分光装置を開発した。アレイの平均スペクトルでエネルギー分解能は12eVであり軽元素のK線や遷移金属のL線が分離できる。この装置を用いて、SiCにドーパした300ppmの窒素の吸収端スペクトルが数時間で測定できた。本装置は産総研微細構造解析プラットフォーム<sup>[2]</sup>において公開されている。

今後、微量成分への感度を向上させるため、素子サイズを現状の100 $\mu$ m角から150-300 $\mu$ m角とし、有感面積を2-9倍に高める。素子の大面積化と並行

して1keV以下となっているエネルギー領域を20keV程度にまで広げることを目標に、数百 $\mu$ m厚の吸収体を有する検出素子の開発を行う。

#### 謝辞

本研究は所属グループ各位の協力のもとで実施されました。BL-16での装置立ち上げに際し、雨宮健太先生にはBL-16Aでの実験に際して様々なご配慮をいただき、挿入光源のパラメータをご提供いただきました。永田康子先生にはSTARSを利用した機器の制御について情報提供・ご助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- [1] S Shiki, N Zen, M Ukibe, M Ohkubo, "Soft X-Ray Spectrometer Using 100 Pixel STJ Detectors for Synchrotron Radiation", AIP Conf. Ser. 1185, pp. 409-412 (2009)
- [2] <http://unit.aist.go.jp/riif/openi/nanotech/index.html>、産業技術総合研究所 微細構造解析プラットフォーム (AIST-nano-PF)
- [3] M. Ohkubo, S. Shiki, M. Ukibe, N. Matsubayashi, Y. Kitajima & S. Nagamachi, "X-ray absorption near edge spectroscopy with a superconducting detector for nitrogen dopants in SiC", Scientific Reports 2, 831 (2012)
- [4] <http://unit.aist.go.jp/riif/openi/cravity/ja/index.html>, "GreFon-Cravity: Clean Room for Analog & digital superconductivity"
- [5] D.M. Schlosser, P. Lechner, G. Lutz, A. Niculae, H. Soltau, L. Strüder, R. Eckhardt, K. Hermenau, G. Schaller, F. Schopper, O. Jaritschin, A. Liebel, A. Simsek, C. Fiorini, A. Longoni, "Expanding the detection efficiency of silicon drift detectors", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 624, 270 (2010).

#### プレスリリース

産総研、高エネ研、イオンテクノセンター、「半導体炭化ケイ素(SiC)に微量添加された窒素ドーパントの格子位置を決定—超伝導体で明らかにする半導体SiCのナノ微細構造—」、2012年11月15日

\* s-shiki@aist.jp