

Ge ピクセルアレイ検出器の開発と XAS への応用

大柳 宏之

産業技術総合研究所 光技術部門

Development of Ge Pixel Array Detector and its application to XAS

Hiroyuki Oyanagi

Photonics Research Institute, AIST

Abstract

For high throughput/energy-resolution X-ray detection, a novel detector, i.e., a segmented Ge 100-pixel array detector (PAD), has been developed. Using a monolithic approach, a high packing ratio (88%) with a nearly perfect commission rate (99%) were achieved, resulting in a dramatic improvement over a previous value (57%) of a Ge multi-element detector. In the present PAD design, each segment is 5 (10) mm thick and has an active area of 22 mm². The average energy resolution is better than 220 eV at 5.9 keV for 6 microsec shaping time. Optimization of FET to match the capacitance of Ge pixel achieved better energy resolution at higher count rate, i.e., 240 eV using a 0.5 microsec shaping time. Present data acquisition system, CAMAC-based hybrid electronics, are capable of independently energy-analyze and record all channels with a maximum 30 kcps or the total count rate of 3 MHz. Details of PAD design and performance will be described.

Key words: ピクセルアレイ検出器、放射光、X線吸収分光、EXAFS、XANES
(Pixel array detector, Synchrotron radiation, XAS, EXAFS, XANES)

1. はじめに

1970年代初期に米国スタンフォード大の第1世代蓄積リング SPEAR において放射光の優れた特性が示されて [1] 以来、X線吸収分光 (XAS) は各国の蓄積リングで活発な研究が行われた。安定かつ低エミッタンスの放射光専用光源として登場した第2世代蓄積リングでは高エネルギー分解能のX線吸収スペクトルが得られるようになり、EXAFS の他、吸収端付近の微細構造 (XANES) による研究も急速に普及した [2]。EXAFS、XANES の起源は光電子の散乱・干渉効果である。

これらは通常は透過法でバルク試料の吸収スペクトルから得られるが、希薄な試料や薄膜の吸収測定では、注目する原子の吸収が他成分原子や基板の吸収に埋もれてしまうため透過法は使えない。これに対して内殻励起後に正孔が基底状態に戻る際、そのエネルギー差として放出される蛍光X線の収量が吸収係数に比例することを利用すれば、より高感度な測定が行える [3]。蛍光検出法は金属蛋白 [4] や金属酵素等 [5] の生体物質や触媒、不純物等の微量成分および薄膜の局所構造研究に広く応用されている。硬X線領域では蛍光検出法の表面感度は低いが、入射X線を微小角で試料に入射させて蛍光X線収量を測定すれば、表面付近を選択的に励起する表面敏感な測定法となる [6]。実際、初期の蛍光法の応用はほとんどが、バルクおよび薄膜・表面を対象として高感度化を狙ったものであるが、最近では重元素を含む酸化物単結晶の偏光依存性を非破壊で任意の方位に対して測定したり、4でふれる光照射時の局所構造研究など新しい応用研究の可能性が示され、あらためてその

ところで検出器には蛍光X線をS/B比よく分離して計測

するために高いエネルギー分解能が要求される。しかし散乱ピークの強度は入射エネルギーを広い範囲で変化させると、大きく変化し(単結晶試料では)検出器を飽和させることもあるため、目的とする蛍光X線よりも低エネルギー領域にある散乱ピークや他の蛍光X線から信号を区別するためには高計数効率も同時に満足しなければならない。しかし両者は相反する性能なので、負荷を下げて全体の効率をあげるには多数の独立した素子を並べる方式が一般的である。これまで7~30個までの独立型多素子検出器が開発されてきた。しかし充填密度は57%が限界で大幅にあげるには露光技術で1個の結晶にピクセルを集積したピクセルアレイ検出器 (Fig.1) が有望である。ところでなぜそんなに密度や個数に意味があるのか、少々疑問を持つ方々も多いのではないだろうか？我々はまた別の理由でピクセルアレイ検出器を開発をめざした。X線吸収分光の最大の誤差の起原である系統誤差が蛍光法の場合は、散乱・回折にあるため、独立に計測された膨大な蛍光収量データの中から良質なデータのみを編集して、得ることによって系統誤差のかなりの部分を改善できるからなのである。蛍

Ge pixel array detector (PAD)

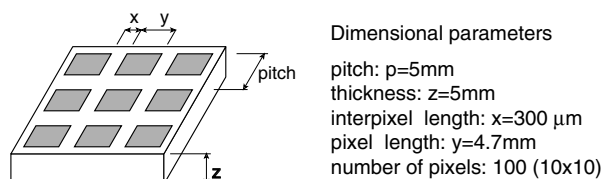


Figure 1 Schematic of Ge pixel array detector and dimensional parameters used for high efficiency fluorescence x-ray detection.

光X線は入射ビームに直交する方向で円錐上の限られた立体角で取り出すのがもっとも散乱の影響を減らすことができる。このためこの立体角をできるだけ多くの素子で受け、個々の計数率負荷を軽減すると同時に全体で計数率をかせぐというのが目標である。このためには素子密度をあげるのが重要である。これが世界各国の放射光施設で競って高密度化が行われてきた理由である。

2. ピクセルアレイ検出器の開発方針

放射光の輝度は光源のエミッタンスや挿入光源の利用により飛躍的な発展を遂げた。Fig. 2に我が国の代表的な放射光であるフォトンファクトリー（偏向電磁石とウイグラー）と SPring-8（アンジュレータ）の輝度を比較した。高輝度X線ビームの利用は表面、薄膜や生体物質などの希薄な系の研究に必要不可欠であるばかりでなく、時間分解測定による動的構造研究などの新しい展開を可能とする。放

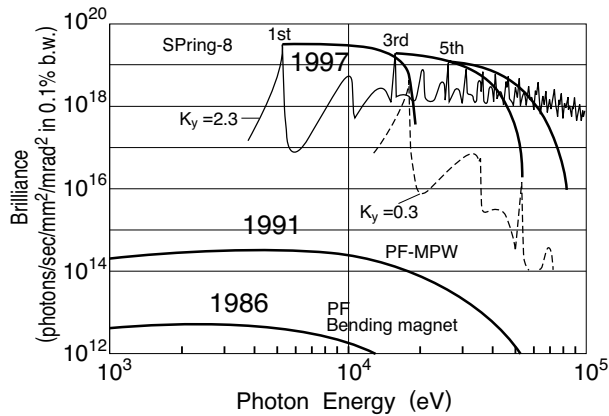


Figure 2 Brilliance (photons/sec/mm²/mrad² in 0.1% bandwidth) as a function of photon energy for various synchrotron radiation sources (bending magnet, multipole wiggler (Photon Factory) and undulator (SPring-8)) are compared.

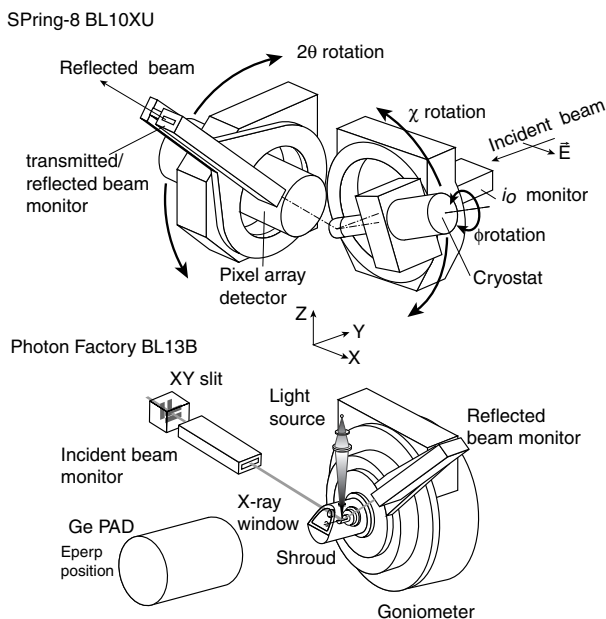


Figure 3 XAS measurement systems at SPring-8 (BL10XU) and at Photon Factory (BL-13B).

射光パルスの幅は短パルスレーザーには及ばないが、ピコ秒オーダーの実時間測定は蛍光X線検出により偏光依存性を用いることによって実用的レベルに達している [7,8]。この他、結晶の特定方向の原子配列を調べることができる [9]。そのためには試料の配向を回折ゴニオ並の精度で制御する必要があり、そのため最近の装置は Fig. 3 に示すように 2 軸 [10] あるいは 3 軸 [11] 精密ゴニオメーターに近い構造をもつことが多い。単結晶試料が斜方晶の場合、対称性が低い場合には a,b,c 軸の情報を電場ベクトルと結晶方位のなす角度を選ぶことによって、独立に調べることができる。

特定の内殻に着目して特性X線強度を調べるため、蛍光検出に用いるX線検出器に要求される条件は、励起X線ビームの弾性・非弾性散乱や他の特性X線から分離できるエネルギー分解能を持つことである。この目的には半導体検出器を用いるのが現実的であるが、アナログ増幅器の不感時間のためにエネルギー分解能と計数率は相反する特性で両立できない。そこで半導体素子を複数個組み合わせて充填配置する多素子検出器 [12,13] が用いられるが、さらに効率を上げるにはモノリシック方式による検出素子の高集積化が有効である。

3. ピクセルアレイ検出器の性能

Fig. 4 にこの目的で開発した Ge100 ピクセルアレイ検出器 [14] の計測システムを示す。今回開発された検出器では、ピクセルが縦横 10 列づつ基盤の目のように配列されている。ピクセルの設計では（ピクセル間の距離を増やすことによって減少する）ピクセル間の静電容量と（逆に低下する）充填率のバランスをとる必要がある。

主な仕様

- ピクセルの集積方式： モノリシック方式
- ピクセル寸法： 4.7 mm ×4.7 mm
- ピクセルの種類： 純 Ge
- ピクセルの厚み： 10 mm
- 前置増幅器 (FET): PSC941 (Euri FET)
- ピクセル間隔： 300 ミクロン
- エネルギー分解能： 240 eV (5.9 keV, 0.5μsec)

Hybrid X-ray Data Acquisition System

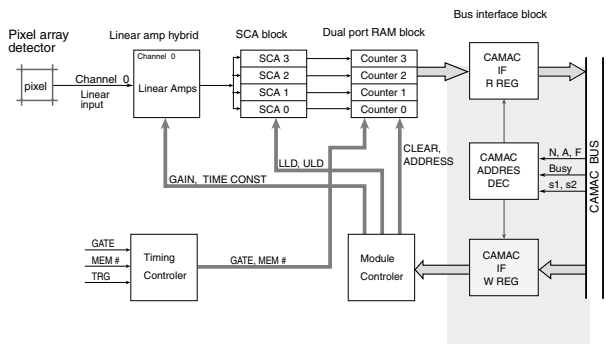


Figure 4 CAMAC-based "hybrid" electronics for the Ge pixel array detector.

半導体 (Ge) 検出器の特徴は硬 X 線領域 (>4keV) での量子効率とエネルギー分解能にあるが、計数率との両立は困難であるため、X 線吸収分光など蛍光 X 線の高効率計測を目的として素子の小型化と高密度化が進められ、各国の放射光施設では 13 ~ 19Ge 素子検出器 [15,16] が標準的に用いられている。これまでに開発され実用レベルに達した素子の高密度配置方式では 30 個配置した例が最高である [17]。一方、充填率 (密度) と個数を大幅に向上するためには露光技術を用いて素子を一体として集積化するモノリシック方式が有望であると考えられている。このため次世代検出器として Ge ピクセルアレイ検出器 (PAD) が提案されたがいずれも成功していない。Si ドリフトダイオードは軟 X 線領域の優れた検出器であるが現状の厚みは最大 300 ミクロンで硬 X 線領域では効率が低く適当でない。

Ge-PAD の開発には、① Ge の表面パッシベーションが安定な酸化膜をつくる Si [18] に比べて圧倒的に困難であること、② ピクセル間クロスオーバー、③ 液体窒素温度から外部への熱輸送を最小限にした高密度配線技術など多くの技術的な壁がある。これらの技術要素をひとつずつ解決し世界で初めて稼働率 91 ~ 99% の Ge-PAD の開発に成功したのは、開発を開始してから実に 7 年後の 2000 年の夏であった。Ge-PAD は 4.7mm×4.7mm の純 Ge を 10×10 に配列したもので、厚みは 10mm の 1 号機 (SPring-8 共同ビームライン BL10XU に設置) と 5mm の 2 号機 (PF, MPW ビームライン BL-13B に設置) の 2 システムを製作した。前者は共同ビームラインとして開放されている。両者では基本的な仕様と計測システムが異なる。蓄積リングのエネルギーについては SPring-8 のアンジュレータのギャップチューニングによるカバーできるエネルギー範囲が 5 ~ 60 keV であるが、PF の MPW では主に 4 ~ 25keV を対象とすることを考慮して、1、2 号機の厚みをそれぞれ 10mm および 5mm とした。2 号機ではピクセル間に入射するフォトンの電荷収集が不完全になるときに生じる低エネルギー領域のバックグラウンド増加をおさえるために、薄い厚みを採用した。このことは 2 号機では、バックグラウンドを減少させたが、逆にピクセルとグラウンドの間のキャパシタンスを増加させ、エネルギー分解能を悪化させることになった。検出器のエネルギー分解能は電子的ノイズに左右されるが、FET でみたときの検出器と FET 自身のキャパシタンスの総和を最少にしなければならない。検出器のキャパシタンスはピクセル間とグラウンドとの値で決まるが、これらはピクセル寸法 (Fig.1) の関数となり、ピクセル密度と相容れないためどこかで妥協しなければならない。シミュレーションで得られたキャパシタンスをにらんでは考え込むことになった。ピクセル間隔はまさに妥協の産物である。

ピクセル間隔は 300 ミクロンで充填率は 88% である。Fig.5 に Shaping time(τ)=6 μ sec の条件で得られたエネルギースペクトルを示す。エネルギー分解能は最高で 215eV(5.9keV) である。高計数率仕様の τ =0.5 μ sec のときには平均で 240eV(5.9keV) である。Fig.6 に比較したように

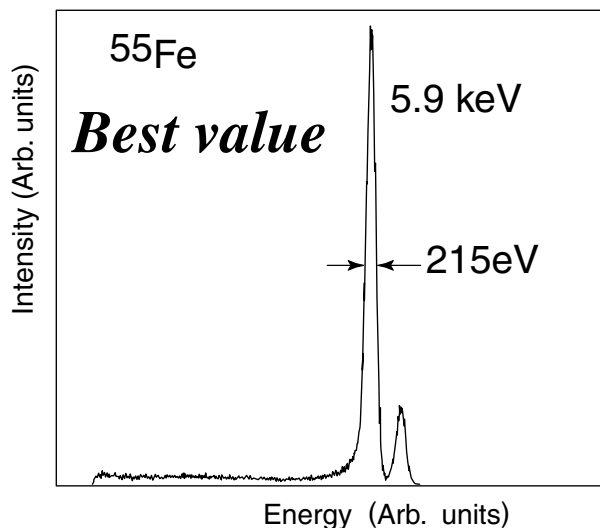


Figure 5 MCA output (phase height distribution) for the Ge pixel array detector for ⁵⁵Fe (5.9 keV) using a 6 μ sec shaping time.

Energy resolution for Ge PAD #1 and #2

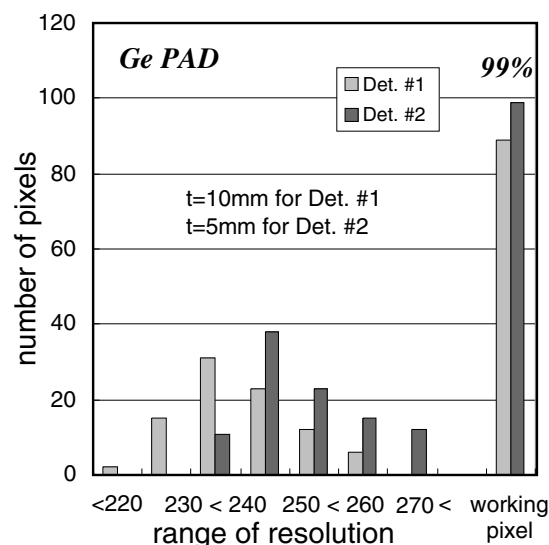


Figure 6 Energy resolution (FWHM at 5.9 keV) of the two Ge pixel array detectors.

厚み 10mm の方がエネルギー分解能の平均値は優れているが、稼働率とバックグラウンド特性は逆に 5mm の方が優れている。計測システムとしては SPring-8 ではデジタル信号プロセッサ (DXP4C, XIA) を用い、PF ではアナログ・デジタルハイブリッド CAMAC 計測システム (HXDS) を開発した (Fig. 4)。両者とも密度は 4 チャンネル /CAMAC1 幅で、従来のアナログ回路に比べて大幅なサイズダウンが可能となった。計数率は 0.5 μ sec の時定数で最大 30kcps/チャンネルであり全計数率は数え落としのない領域で 3MHz である [19]。Fig. 7 にハイブリッド CAMAC 計測システムを用いた場合の計数特性を対数表示で示した。数え落とし補正により 80kcps までは使用可能であるが、高計数率特性はデジタル信号プロセッサの方が優れている。DXP4C では最大 200 ~ 300kcps まで使用できるので、全計数率は 20 ~ 30MHz となる。

Throughput of Ge PAD#2

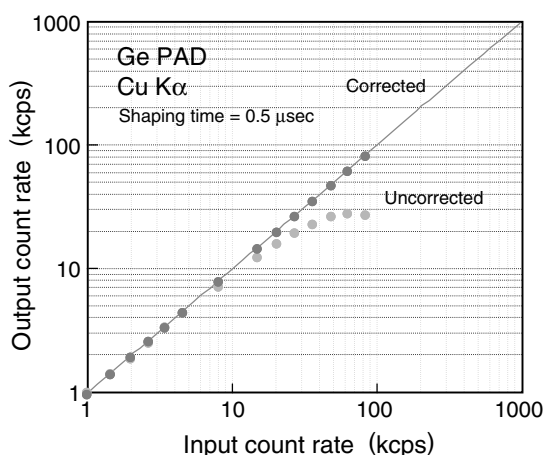


Figure 7 Throughput curve for the Ge pixel array detector using a 0.5 μsec shaping time.

高輝度 X 線ビームと高効率 X 線検出器を組み合わせることにより、 $10^{14}/\text{cm}^2$ 程度の表面原子の局所構造が容易に得られるようになった。硬 X 線領域 (4 ~ 25keV) の X 線の侵入距離は表面の原子層に比べてはるかに大きく、実質的な表面に関する信号は全体の $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 程度にすぎないが、X 線に対する屈折率は 1 よりもわずかであるが小さいので、試料に X 線ビームを微小角度で入射させれば臨界角以下で全反射が起こり表面の情報を選択することができる。Fig.3 の装置を用いて X 線ビームを試料すれすれに入射させ試料をビーム方向を軸に回転させると、放射光の直線偏光依存性により表面に垂直あるいは水平な動径分布が得られる [20]。表面の結合長や原子配列を超高真空中で観察することにより、異種原子間の結合により生じる歪みや電荷移動が表面の原子配列に与える影響が次第に明らかになってきた。表面構造の研究用の測定装置は超高真空中で動作する精密ゴニオメーターを備え表面敏感な X 線吸収分光による半導体表面・界面から量子ドットやワイヤーなどナノ構造の研究に利用されている [20]。

4. 応用例 (光構造相転移)

Fig. 1 の装置を使えば光励起状態の局所構造を調べることがわずか 100mg 以下の粉末結晶で可能である。 $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ などのスピנקロスオーバー錯体は熱励起による振動モードと格子歪みにより媒介されるスピン結合が誘起する磁気転移物質で異なるスピン状態 (高スピン状態 (S=2) と低スピン状態 (S=0)) が結晶場によって安定化される [21]。この物質に光で照射してスピンを励起すると熱励起なしに構造相転移を起こす [22]。鉄のスピנקロスオーバー錯体では光照射により、局所構造が低結晶場を与える配置に変化し、熱励起なしに高スピン状態に相転移することが最近、光照射下の X 線吸収分光により明らかにされた [23]。Fig. 8 ~ 9 に光照射下の $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ (2-pic=2-aminomethyl pyridine) の Fe K-XANES スペクトル

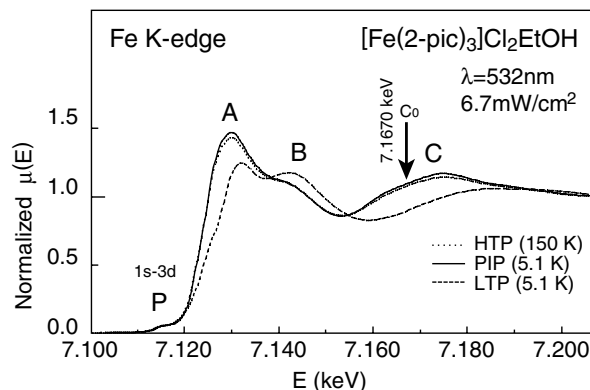


Figure 8 Fe K-XANES spectra for $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ (2-pic=2-aminomethyl pyridine) at high temperature, low temperature and under photoexcitation at low temperature.

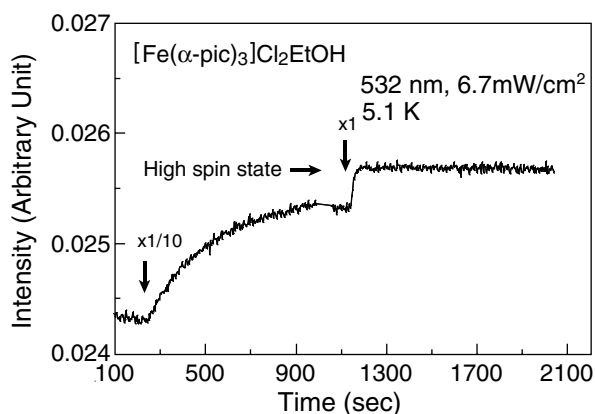


Figure 9 Variation of XANES feature C as a function of time (sec) measured for $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ shown in Fig. 8.

を示す。Fig. 8 は光励起により形成される光誘起相の局所構造 (Fe_N クラスタ) の対称性は高スピンをもつ高温相 (S=2) と同じであることを示している。このように電子励起により生じる新たな秩序化 (あるいは無秩序化) は、熱励起では得られない新たな物質秩序をつくりだせる可能性を示しており、ナノ構造の新しい方向性として期待が高まっている。この実験から微量の粉末結晶でも光照射下での局所構造解析が可能であることが示された。このような測定には効率のよい検出器であると同時に、多数のデータを選別して良質のデータを得るためにピクセルアレイ検出器は絶大な威力を発揮する。

5. おわりに

筆者は最近、Leicester 大学で行われた Position Sensitive Detector に関する国際会議 [24] に出席したが、そこでもシリコン検出器の最大計数率は 1GHz に近づいている印象をもった。半導体検出器の世界にもピクセルアレイ検出器の登場により、1GHz の時代がもうすぐ訪れようとしている。検出器と計測回路のバランスのとれた発展は、高輝度ビームが容易に使えるようになったいま、必要性が急速に高まっている。

ピクセルアレイ検出器の開発は C. Fonne, D. Gutknecht, P. Dressler, R. Henck, M-O. Lampert, 小川誠二、葛西和夫の方々

との共同研究によるものである。長年に渡り検出器の設計、製作に携わってこられたこれらの方の協力にあらためて感謝の意を表したい。スピנקロスオーバー錯体の研究は、課題番号 02G110「X線吸収分光による光構造変化に関する研究」、特定領域(B)「光誘起相転移とその動力学」代表：那須奎一郎(平成 11-13 年度)に基づいて行われたもので、京都大学理学部、太野垣健、田中耕一郎の諸氏との共同研究である。

引用文献

- [1] B.M. Kincaid, A.E. Meixner and P.M. Platzman, *Phys. Rev. Lett.* **40** (1978) 1296.
- [2] A. Bianconi, M. Campagna and S. Stizza, *Phys. Rev.* **B25** (1982) 2479.
- [3] J. Jaklevic, J.A. Kirby, M.P. Klein, A.S. Robertson, G.S. Brown and P. Eisenberger, *Solid State Commun.* **23** (1977) 679.
- [4] B. Chance, R. Fischetti, and L. Powers, *Biochemistry* **22** (1983) 3820.
- [5] K. Sauer, V.K. Yachandra, R.D. Britt and M.P. Klein, *Manganese Redox Enzymes* ed by V.L. Pecoraro VCH, New York (1992) 141.
- [6] R.S. Becker, J.A. Golvchenko, and J.R. Patel, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 153; S. Heald, E. Keller. and E.A. Stern, *Phys. Lett.* **A103** (1984) 155.
- [7] S. Techert, F. Schote and M. Wulff, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 2030.
- [8] C. Rose-Petruck et al., *Nature* **310** (1999) 988.
- [9] H. Oyanagi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 2896.
- [10] H. Oyanagi, *J. Synchrotron Radiation* **5** (1998) 48.
- [11] H. Oyanagi, M. Ishii, C.H. Lee, N. Saini, Y. Kuwahara, A. Saito, Y. Izumi and H. Hashimoto, *J. Synchrotron Radiation* **7** (2000) 89.
- [12] S. Cramer et al., *Nucl. Instr. and Meth.* **A266** (1988) 586.
- [13] H. Oyanagi, M. Martini, M. Saito, *Nucl. Instrum. and Meth.* **A403** (1998) 58.
- [14] H. Oyanagi et al., *Proc. of Int. Workshop on High Flux X-ray Detector, SPring-8* (1998).
- [15] S. Cramer et al., *Nucl. Instr. And Meth.* **A266** (1988) 586.
- [16] H. Oyanagi et al., *ibid.* **A403** (1998) 58.
- [17] R. Farrow et al., *Physica* **B208&209** (1995) 256.
- [18] Lechner et al., *Nucl. Instr. And Meth.* **A377** (1996) 346.
- [19] H. Oyanagi et al., in preparation.
- [20] H. Oyanagi, R. Shioda, Y. Kuwahara and K. Haga, *J. Synchrotron Radiation* **2** (1995) 99.
- [21] P. Gutlich; *J. Phys. (Paris) Colloq.* **C2** (1979) 378.
- [22] S.A. Keneman, *Appl. Phys. Lett.* **19** (1971) 205.
- [23] 大柳宏之、太野垣健、田中耕一郎、日本物理学会、第 57 回年次大会、8aSG-1; H. Oyanagi, 19th International Conference on X-ray and Inner-Shell Processes, Rome, Jun. 24-28, 2002.

- [24] 6th International Conference on Position Sensitive Detector, Leicester, Sep. 9-14, 2002.

著者紹介

大柳 宏之 Hiroyuki OYANAGI

産業技術総合研究所光技術部門総括研究員

〒 305-8568 つくば市梅園 1-1-1

略歴：昭和 50 年東京大学理学部卒、昭和 55 年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、同年電子技術総合研究所入所。平成 4 年同所電子基礎部基礎物質研究室長、平成 12 年京都大学理学部教授(併任)、平成 13 年から現職。理学博士。