

### 超伝導検出器で可能になる微量軽元素の蛍光収量X線吸収分光

志岐成友<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, <sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構

#### X-ray Absorption Spectroscopy using Superconducting Tunnel Junction Detector for Trace Light Elements

Shigetomo SHIKI<sup>1</sup>, Masahiro UKIBE<sup>1</sup>, Nobuyuki MATSUBAYASHI<sup>1</sup>, Masaki KOIKE<sup>1</sup>,  
Yoshinori KITAJIMA<sup>2</sup>, Masataka OHKUBO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>2</sup>High Energy Accelerator Research Organization

#### Abstract

多くの材料で機能発現に不可欠な微量軽元素（ドーパント）の状態分析への適用を目的として、超伝導トンネル接合アレイ検出器を用いた蛍光収量法によるX線吸収分光（XAFS）装置を開発し、波長分散分光より高い感度と、半導体検出器より高いエネルギー分解能を同時に実現した。SiC中の微量窒素ドーパントのXAFS測定を行い、軽元素ドーパントのXAFS分析に本装置が有効であることを示した。本装置はナノテクノロジープラットフォーム事業の登録装置として、KEK PFにてユーザーに公開されている。

#### 1. はじめに

2 keV以下の軟X線領域の蛍光収量法によるX線吸収端微細構造（XAFS）の測定は、化合物半導体や太陽電池、磁性体、触媒など、軽元素を含む材料の研究開発に必要とされている。軟X線は透過力が弱く透過法による測定が困難であるために、電子収量法や蛍光収量法が用いられてきた。その中でもバルクの分析では蛍光収量法が重要で、特に分析対象が微量成分である場合は、エネルギー分解能が高く、高感度のX線分光器が必要である。しかしながら、従来型のX線分光検出器である半導体検出器と回折格子分光器は、それぞれエネルギー分解能、検出感度において微量成分の分析を行うには十分な性能ではなかった。そこで我々は、高分解能かつ高感度で、また放射光での計測に適した高計数率を併せ持つ非平衡超伝導検出器として超伝導トンネル接合（STJ）検出器に着目した[1-2]。STJ検出器のエネルギー分解能は軟X線領域では10-20 eVであり[3]、回折格子分光器には劣るが、半導体検出器の分解能を遥かに上回る。また、STJ検出器の有感面積は、半導体検出器には及ばないものの、100素子アレイを用いると面積は1 mm<sup>2</sup>に達し、回折格子分光器より高感度になる。このようにSTJ検出器は半導体検出器と回折格子分光器の中間的な性能を持つため、これを用いれば高感度かつ高分解能の測定を実現できる。実際、9素子からなるSTJアレイ検出器を用いた予備的なZnOのN吸収端スペクトル測定によりドーピングされた窒素が分子状であることが明らかにされ、STJ検出器の有効性が確認されている[4]。

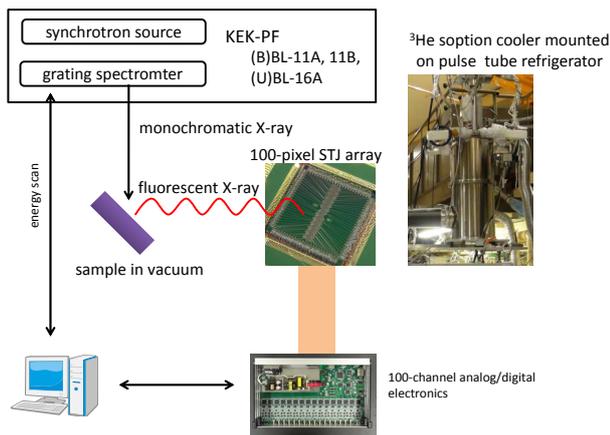
このような背景の元、2006年度より100素子STJアレイ

検出器を備えたX線吸収分光装置の開発に着手した。従来行われたSTJ-X線検出器の研究は、最高の分解能を実現することや素子の特性を明らかにすることを目的とした単一素子に対するものがほとんどであった。この開発では、100素子アレイを構成する各STJ素子が、安定的に高い分解能を実現し、実用的な分析装置として動作することが必要であった。そのため新たなノウハウの蓄積が必要となり、1 nm厚の絶縁層をもつ接合素子の歩留まり、トンネル障壁の均一性、疑似信号の除去、アレイ用読出回路、ソフトウェアなど様々な開発を行った[5-13]。本稿では装置の構成、性能、および、利用例を紹介する。

#### 2. 装置

##### 2-1. 装置構成

装置の構成を図1に示す。単色化された放射光を真空中の試料に照射し、90°方向に配置された超伝導検出器を用いて蛍光X線を分光する。試料用真空槽は到達圧力がおよそ10<sup>-7</sup> Paである。試料用真空槽にはロードロックチャンバーがあり、短時間で試料交換ができる。検出器の冷却は機械式冷凍機を備えた<sup>3</sup>He冷凍機により行われ、到達温度は320 mKである。この冷凍機は液体ヘリウムや液体窒素といった寒剤を用いず、自動で冷却することができ、極低温実験の経験が無いユーザーでも操作可能である。STJ検出器はクライオスタットから60 cmほど伸ばしたスナウトの先端に取り付けられ、クライオスタット全体をリニアステージで動かすことにより、試料用真空槽への出し入れができる。試料と検出器の距離は最短で約20 mmである。

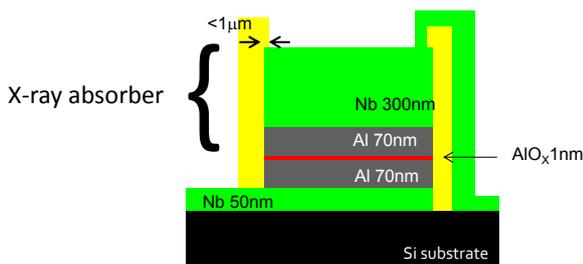


**Figure 1** Setup of fluorescent yield X-ray absorption spectroscopy apparatus using 100-pixel STJ detector array.

個々の STJ 検出器の信号は、電荷有感型増幅器を用いて増幅されたのち、200 MHz flush analog to digital converter (FADC) と field programmable gate array (FPGA) を用いた波高分析器によりパルス波高スペクトルに変換される。波形整形関数は台形である。吸収端スペクトル測定の際には、本装置からビームラインの分光器を制御し、一定時間積分して、全チャンネルの波高スペクトルを保存する。入射エネルギーごとに波高スペクトルを計測したのち、任意のエネルギー窓のイベント数を積算し、入射光強度で規格化して蛍光収量吸収端スペクトルを得る。入射光強度はメッシュやミラーの電流を V-F コンバータでパルスに変換し、パルス数より求める。分光器の制御は STARS を介して行われるので、利用者の要望に応じて複数のビームラインに対応することができる。現在使用できるビームラインは BL-11A, BL-11B, BL-16A で、70 - 5000 eV の範囲が測定できる。

## 2-2. STJ アレイ検出器

使用した STJ 検出器の構造を Fig. 2 に示す。この構造は軟 X 線に最適化されており、上部電極ニオブを厚く、下部電極ニオブを薄く積層することで、主な吸収体である上部電極の検出効率を増やし、下部電極ニオブに X 線が吸収された際に発生する疑似信号を抑制している。また接合周囲の絶縁膜 (SiO<sub>2</sub>) が上部電極にかかる割合を減らし、低エネルギー側の疑似信号を抑制している [10]。このような構造の検出器が 100 素子、一つのチップの上に配置されている。

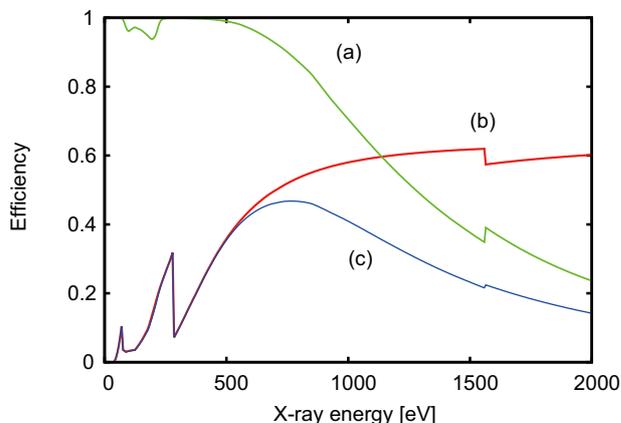


**Figure 2** Schematic cross section of STJ detector designed for soft X-ray spectroscopy.

100 個の STJ 素子の電流電圧特性はほとんど同じで、超伝導エネルギーギャップ (2 $\Delta$ ) の 1/2 に相当するバイアス電圧 ( $\Delta/e$ ) において、およそ 1 nA と極めて小さいリーク電流を実現している。100 素子中 90 素子以上を X 線検出器として利用でき [10]、エネルギー分解能のバラツキも 0.6 eV と小さい [11]。

軟 X 線に対する検出効率は検出器の吸収効率と X 線フィルターの透過率の積で表わされる。量子効率として上部ニオブ電極の吸収率を Fig. 3 (a) に示す。740 eV 以下で 90% 以上の検出効率が得られる [12]。試料と検出器の間には、赤外線の入射を抑制し検出器を低温に保つために 3 つの X 線フィルターが設置されている。各フィルターは、厚さ 100 nm のパリレン-N にアルミニウムを 25 nm 蒸着した自立膜で、開口率 86% のメッシュでサポートされている。この X 線フィルターは 30 K, 3 K, 0.3 K にひとつずつ設置され、3 つのフィルターを通した透過率は Fig. 3 (b) に示すとおりである。検出系の感度は X 線フィルターの透過率と検出器の検出効率で表される (Fig. 3 (c))。軟 X 線全域で高い効率が得られる。また、数  $\mu\text{m}$  の穴を密に配置して、透過率の光子エネルギー依存性がないフィルターも低エネルギー領域で有望である [14]。

検出分光器としての効率は、試料から放射される蛍光 X 線のうち検出できる割合で記述される。検出器と試料の間の距離がおよそ 20 mm、検出器面積が 1 mm<sup>2</sup>、感度が 30% 程度なので、効率はおよそ 10<sup>-4</sup> である。この効率の値は通常の半導体検出器と比べると高くないが、回折格子分光器 [15] より 2 桁以上高く、微量軽元素の検出が可能となる。分光性能は単色光に対する全吸収ピークの半値全幅 (FWHM) により記述される。N-K 線に対するエネルギー分解能は全素子の信号を積算したスペクトル上で 12 eV FWHM である (Fig. 4) [16]。この分解能は軟 X 線用のシリコンドリフト検出器の分解能 [17] と比べて十分高い。入射エネルギーに対する応答の直線性は 1 keV 以下の範囲ではリニアである [13]。



**Figure 3** Spectral sensitivity of an STJ detector and X-ray filters. Detection efficiency of STJ top electrode (a), Transmittance of X-ray filter made of 100nm parylene-N and 25nm aluminum (b), and total sensitivity of STJ spectrometer (c).

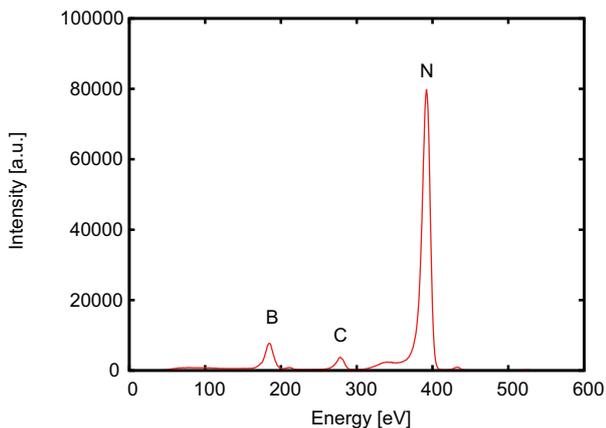


Figure 4 Averaged fluorescent X-ray spectrum over all STJ pixels for BN powder at X-ray of 430 eV.

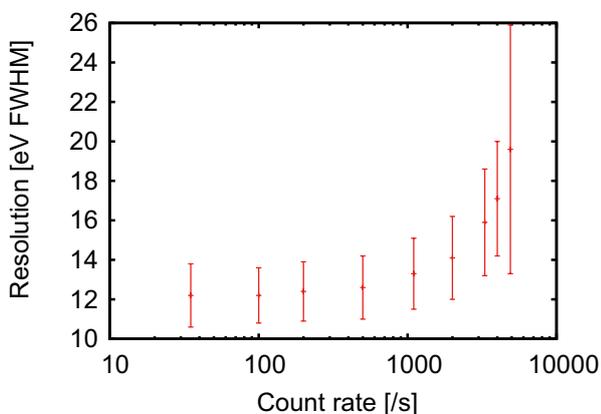


Figure 5 Energy resolution of STJ detector array as a function of count rate.

微量成分の検出には、エネルギー分解能とともに、高い計数率が要求される。X線光子に対するパルス電流出力の緩和時間はおよそ  $2 \mu\text{s}$  であり、計数率とエネルギー分解能を両立するため波形整形時間は  $4 \sim 10 \mu\text{s}$  としている。波形整形時間  $8 \mu\text{s}$  の時のカウントレートとエネルギー分解能分布の対応を Fig. 5. に示す [16]。エネルギー分解能  $20 \text{ eV}$  を許容すると最大計数率は  $5 \text{ kcps}$  で、 $100$  素子アレイ全体では  $500 \text{ kcps}$  まで利用できる。分解能が劣化する原因は台形波整形後の波形のアンダーシュートなので、波形整形の時定数や読出回路の変更により改善できる可能性がある。

### 3. 利用例

本装置を用いて、これまでに、化合物半導体、太陽電池、絶縁体材料 (BN, アルミナナノ粒子)、磁性体の XMCD などが測定されている。特に高分解能と高感度を生かした例として、SiC に微量の窒素をドーピングした試料の測定例について以下に述べる [18]。

SiC はワイドギャップ半導体で、モビリティーが高いために、パワーエレクトロニクス材料として実用化が進んでいる。SiC に窒素をドーピングすると n 型半導体となる。ドーピングには基板加熱した状態でイオンを注入する高温

イオン注入法が用いられ、注入後に活性化のため  $1400 \sim 1800^\circ\text{C}$  でアニールされる。アニール後の活性化率は高濃度ドーピング時 ( $10^{19}\text{-}10^{20}\text{cm}^{-3}$ ) に低く、SiC デバイスの省電力化を阻んでいる。活性化率が低い原因として窒素が Si サイトを占めている可能性が示唆されているが明確な証拠は見つかっていない [19]。微量ドーパントの結合状態を決定するには部分蛍光収量法による吸収端スペクトルの測定が有効であるが、従来のシリコンドリフト検出器を用いた場合、主成分の炭素とドーパントの窒素の蛍光 X 線を分離できないために、窒素吸収端スペクトルの測定が困難であった。そこで高い分解能が得られる STJ 検出器を用いて吸収端スペクトル測定を試みた。

STJ 検出器を用いて測定した SiC:N の蛍光 X 線スペクトルを Fig. 6. に示す。窒素と炭素の特性 X 線が完全に分離されていることがわかる。吸収端近傍では散乱光と蛍光 X 線を区別できないため、 $350 \text{ eV}$  から  $500 \text{ eV}$  の範囲にエネルギー窓をかけて吸収端スペクトルを求めた (Fig. 7)。吸収端スペクトル上のピークのエネルギーを、FEFF を用いて求めたピークと比較すると、C サイト置換であると考えられる。

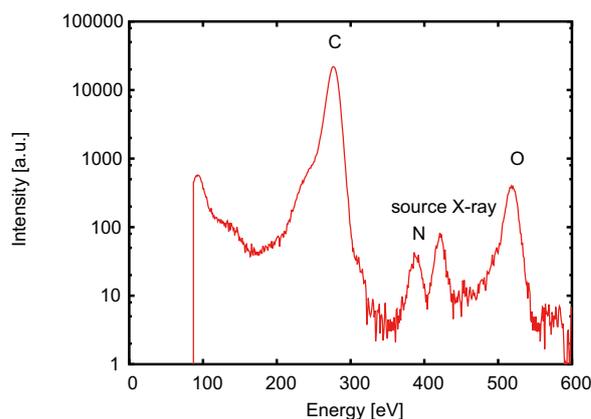


Figure 6 Fluorescent X-ray spectrum of SiC:N (300 ppm).

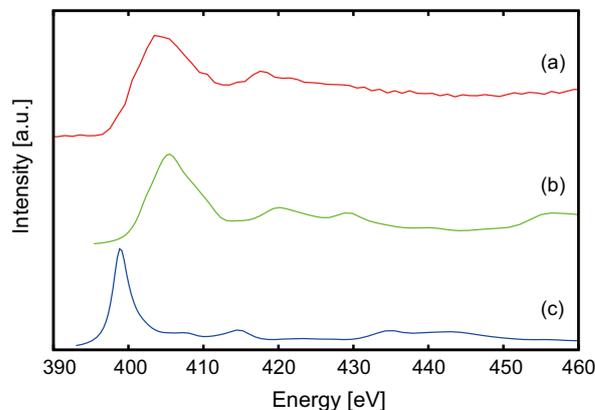


Figure 7 Partial fluorescence yield N-edge spectrum of SiC:N (300 ppm) (a). Ab initio multiple scattering calculations for N K-edge absorption edge of N replaced to each site of C sites (b) and Si sites (c) in SiC(4H).

#### 4. まとめ

バルク中の微量軽元素の XAFS スペクトル測定を実現するため、100 素子 STJ 検出器アレイを備えた軟 X 線領域を対象とした超伝導蛍光収量 X 線吸収微細構造分析装置を開発した。100 素子 STJ アレイ検出器を用いることで、エネルギー分解能 12 eV FWHM@392 eV、計数率は 500 kcps を実現した。この装置を用いて 300 ppm の窒素を含む SiC の窒素吸収端スペクトル計測に成功し結合状態を評価できた。また、本装置は軽元素の K 線のみならず、遷移金属の L 線の分光にも有効である。本装置は PF の複数のビームラインで利用でき、ナノテクノロジープラットフォーム事業微細構造解析プラットフォームの登録装置としてユーザーに公開されている [20]。

#### 謝辞

本研究は筆者が所属するグループの各位の様々な協力のもとで実施された。ビームラインの制御に関しては、永谷康子氏、雨宮健太先生に便宜を図っていただいた。KEK-PF 共同利用実験課題番号は、2007G678, 2009G686, 2011G678 である。本研究の一部は、文部科学省原子力試験研究費とナノテクノロジープラットフォーム事業の支援により実施された。

#### 参考文献

- [1] B. Sadoulet, AIP Conf. Ser. **1185**, 785 (2009)
- [2] M. Ohkubo, AIP Conf. Ser. **1185**, 381 (2009)
- [3] J. B. le Grand, C. A. Mears, L. J. Hiller, M. Frank, S. E. Labov, H. Netel, D. Chow, S. Friedrich, M. A. Lindeman, A. T. Barfknecht, Appl. Phys. Lett. **73**, 1295 (1998)
- [4] P. Fons, H. Tampo, A. V. Kolobov, M. Ohkubo, S. Niki, J. Tominaga, R. Carboni, F. Boscherini, S. Friedrich, Phys. Rev. Lett. **96**, 045504 (2006)
- [5] Y.E. Chen, M. Ukibe, A. Kushino, M. Ohkubo, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **559**, 536 (2006)
- [6] Y. Chen, M. Ukibe, A. Kurokawa, T. Fujimoto, M. Ohkubo, Physica C **468**, 2004 (2008)
- [7] M. Ukibe, Y. Chen, Y. Shimizugawa, Y. Kobayashi, A. Kurokawa, M. Ohkubo, J. Low Temp. Phys. **151**, 316 (2008)
- [8] S. Shiki, N. Zen, M. Ukibe, M. Ohkubo, AIP Conf. Ser. **1185**, 409 (2009)
- [9] M. Ukibe, A. Kurokawa, M. Ohkubo, IEEE Trans. Appl. Supercond. **19**, 140 (2009)
- [10] M. Ukibe, S. Shiki, Y. Kitajima, M. Ohkubo, X-Ray Spectrometry **40**, 297 (2011)
- [11] S. Shiki, M. Ukibe, N. Matsubayashi, N. Zen, M. Koike, Y. Kitajima, M. Ohkubo, J. Low Temp. Phys, submitted
- [12] M. Ukibe, S. Shiki, Y. Kitajima, M. Ohkubo, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 010115(2012)
- [13] S. Shiki, M. Ukibe, Y. Kitajima, M. Ohkubo, J. Low Temp. Phys. **167**, 748 (2012)
- [14] S. Shiki, M. Ukibe, R. Maeda, M. Ohkubo, Y. Sato, S. Tomita, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **595**, 391 (2008)
- [15] J. Nordgren, G. Bray, S. Cramm, R. Nyholm, J. E. Rubensson, N. Wassdahl, Rev. Sci. Instrum. **60**, 1690 (1989)
- [16] S. Shiki, N. Zen, N. Matsubayashi, M. Koike, M. Ukibe, Y. Kitajima, S. Nagamachi, M. Ohkubo, Progress in Supercond. **14**, 99 (2012)
- [17] 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, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **624**, 270 (2010)
- [18] M. Ohkubo, S. Shiki, M. Ukibe, N. Matsubayashi, Y. Kitajima, S. Nagamachi, Scientific Reports **2**, 831 (2012)
- [19] T. Kimoto, Phys. Stat. Sol. A **162**, 263 (1997).
- [20] <http://unit.aist.go.jp/riif/openi/nanotech/index.html>  
(原稿受付日：2013 年 9 月 26 日)

#### 著者紹介

志岐成友 Shigetomo SHIKI



産業技術総合研究所 主任研究員  
〒305-8568 茨城県つくば市梅園  
TEL: 029-861-3414  
FAX: 029-861-5881  
e-mail: s-shiki@aist.go.jp

略歴：2013 年 年産産業技術総合研究所

主任研究員。

博士（工学）。

最近の研究：極低温実装技術

趣味：自転車旅行，紅茶

浮辺雅宏 Masahiro UKIBE



産業技術総合研究所 主任研究員  
〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1  
TEL: 029-861-5668  
FAX: 029-861-5881  
e-mail: ukibe-m@aist.go.jp

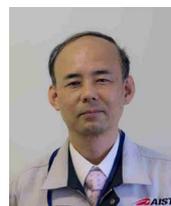
略歴：2007 年産産業技術総合研究所計測

フロンティア研究部門 主任研究員。博士（工学）。

最近の研究：超電導デバイスを用いた計測機器の開発。

趣味：サッカー鑑賞。読書（SF）。

松林信行 Nobuyuki MATSUBAYASHI



産業技術総合研究所 研究主幹  
〒305-8568 茨城県つくば市梅園  
TEL: 029-861-9373  
FAX: 029-861-5881  
e-mail: n-matsubayashi@aist.go.jp

略歴：1986 年大阪大学理学研究科博士

課程終了，1986年通商産業省工業技術院化学技術研究所  
(現 独立行政法人 産業技術総合研究所)  
博士(理学)。  
最近の研究：X線吸収分光解析  
趣味：スクエアダンス

小池正記 Masaki KOIKE



産業技術総合研究所 研究グループ長  
〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1  
TEL: 029-861-5671  
FAX: 029-861-5881  
e-mail: m-koike@aist.go.jp  
略歴：2004年産業技術総合研究所計測

フロンティア研究部門。工学博士。  
最近の研究：放射線利用・分光計測  
趣味：日帰り温泉めぐり。

北島義典 Yoshinori KITAJIMA

物質構造科学研究所 放射光科学研究施設 講師  
〒305-0801 茨城県つくば市大穂  
TEL: 029-864-5645  
FAX: 029-864-2801

e-mail: yoshinori.kitajima@kek.jp

略歴：1988年東京大学大学院理学系研究科博士課程中退，  
高エネルギー物理学研究所助手，2012年高エネルギー加  
速器研究機構物質構造科学研究所講師。  
最近の研究：放射光軟X線分光法(光学系・計測系)およ  
び放射光軟X線を利用した固体や表面の構造及び電子状態  
の研究。

大久保雅隆 Masataka OHKUBO



産業技術総合研究所  
〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1  
TEL: 029-861-5685  
e-mail: m.ohkubo@aist.go.jp  
略歴：2011年 産業技術総合研究所計  
測フロンティア研究部門 部門長。博士

(工学)。  
最近の研究：超伝導検出器の分析機器への応用。  
趣味：テニス。MTB。