

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：62616

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18794

研究課題名（和文）超高エネルギー分解能X線分光が拓く新たな宇宙物質微量分析

研究課題名（英文）New stage of astromaterial microanalysis with high-resolution X-ray spectroscopy

研究代表者

満田 和久（Mitsuda, Kazuhisa）

国立天文台・先端技術センター・特任教授

研究者番号：80183961

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：約1 keV以下の低エネルギーでのエネルギー分解能を改善したピクセルを検出器アレイの中に配置するTES型X線マイクロカロリメータアレイ検出器の製作方法を開発し、検出器をインハウスで製作し性能を検証した。それにより線スペクトル同士および連続スペクトル成分との分離における従来の半導体検出器に対する優位性をさらに高めた。標準試料を用いて、走査透過型顕微鏡搭載TESによる計測が試料に与えるダメージについて、通常の計測時間では計測結果への影響が小さいことを検証した。スペクトル解析に必要な検出器校正データと応答関数の数日におよぶ時間的安定性も検証し、校正データの取得方法についての具体的な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

TES型X線マイクロカロリメータアレイ検出器は、従来の半導体検出器に比べると50倍程度優れたエネルギー分解能を持ち、物質分析への応用も期待されている。しかし、検出効率や最大計測率等の制限から高い分解能を得るには注意が必要である。また性能の時間変化も懸念される。本研究は、今後重要になると予想されるボロンから酸素のK線を含む低エネルギー帯におけるエネルギー分解能を、10keVまでの高エネルギー帯の性能を犠牲にせず高めることに成功し、計測による試料へのダメージを含めた実分析に向けた知見を取得した。本研究成果により、超高エネルギー分解能のX線マイクロ解析の実利用への道が拓くことが期待される。

研究成果の概要（英文）：We developed a novel detector fabrication process in which energy resolution in a low energy range below about 1 keV is improved. We fabricated a new detector in house and validated the ability with experiments. The new detector can well separate low-energy emission lines from continuum, which is impossible with conventional semiconductor detectors. Using standard samples of minerals, we investigated damages of samples imposed by Scanning Transmission Electron Microscope with TES measurements. We confirmed that the effect of damage on the spectral measurements is negligibly small as far as the measurements were done within usual measurement time. We also investigated the stability of detector calibration data and the response function on time scale of a few days. We established the calibration strategy based on the results.

研究分野：宇宙物理学

キーワード：宇宙物質 元素微量分析 透過型電子顕微鏡 EDS 超高エネルギー分解能 X線マイクロカロリメータ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1 研究開始当初の背景

走査透過型電子顕微鏡 (STEM) に X 線分光検出器を組み合わせた X 線マイクロ分析は、隕石などの物質中の構成要素毎の元素組成を調べる有力な手段である。例えば、Le Guillou and Brearley (2014)[1] は、CR3 コンドライト隕石の非晶質珪酸塩の TEM EDS 分析によるケイ素 (Si) $K\alpha$ 線と酸素 (O) $K\alpha$ 線の強度比から陽イオンに対する酸素の過剰を示し、それは水和による H_2O 由来の酸素の過剰であると主張した。しかし O $K\alpha$ 線 (524.9 eV) 付近には試料由来の鉄や TEM グリッド由来の銅などの L 線 (705.0 eV, 929.7 eV)、試料やコンタミネーション由来の炭素の $K\alpha$ 線などの線スペクトル、さらに制動放射による連続 X 線が存在する。従来の EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, エネルギー分散型 X 線分光器) の半値幅 100eV 程度のエネルギー分解能では、これらのピークの裾が重なるため、連続成分の強度をユニークに決定できず、線スペクトルの強度を一意的に解くことができない。従って酸素:シリコン比の決定精度は上記の結論を導くには不十分の可能性が高い。一方、10 eV 程度のエネルギー分解能を持つ波長分散型検出器 (WDS) を用いた電子線マイクロプローブ (EPMA) では、多くの元素の K 線および L 線を考慮した最適な連続 X 線の引き取り、試料表面のコンタミネーションの低減、補正計算法の改良によって、高精度の O の定量分析が可能である。しかし、WDS のエネルギー分解能 (ΔE) は E^2 に比例するので O $K\alpha$ 線に最適化すると、Si $K\alpha$ (1739.4 と 1740.0 eV) ではエネルギー分解能は半導体検出器と同等の 100eV 程度に下がる。非晶質珪酸塩はアルミニウム (Al, 1486.3 と 1486.7eV) を含有する可能性が高く、Si ピークとの重なりにより連続 X 線決定が困難になる。研究代表者の満田らが研究開発してきた、広いエネルギー範囲で $\Delta E < 10\text{eV}$ の優れたエネルギー分解能を持つ TES (Transition Edge Sensor, 超伝導転移端) 型 X 線マイクロカロリメータを EDS とする STEM (STEM-TES) は、この問題を一気に解決する可能性がある。

TES 型 X 線マイクロカロリメータは、約 100mK の極低温で動作させる必要があるため、現在 EDS の主流である SDD (Silicon Drift Detector) 検出器に比べると TEM 試料に近づけることができない。さらに検出器面積も小さい。キャピラリー集光光学系を用いているが、SDD に比べると検出器の立体角が小さい。同一の統計精度を得るには照射する電子ビームの総量を大きくする必要がある。このため試料に与えるダメージを心配する必要がある。また、WDS ではエネルギー較正は決まっているが、マイクロカロリメータは約 100mK の熱浴や周辺の温度変化の影響を受けやすく、特性の時間変化も懸念される。

2 研究目的

本研究は、宇宙物質の元素の定量分析に STEM-TES が、どのような使えるかを実験的に明らかにし、その実験・解析手法を確立してゆくことを目的としている。また、TES はエネルギー分解能 ΔE が X 線エネルギー E にあまり依存しないことが特徴であるが、このことは、今後の物質分析で重要になると予想される低エネルギーでの分析を不利にする側面もある。そこで、低いエネルギーでの ΔE の改善も行う。

3 研究方法

TES 型 X 線マイクロカロリメータのエネルギー分解能 ΔE は、素子の熱容量 C の 1/2 乗に比例する。したがって、薄い X 線吸収体を用いることによって ΔE を小さくすることができるが、これは同時に、高いエネルギーでの X 線検出効率を下げ、また信号の飽和現象を招くため、高いエネルギーでの性能を低下させる。これまでの素子は鉄やニッケルの $K\alpha$ 線検出の必要性から上限エネルギーを 10keV に設定しておりこれは変更すべきでない。一方、検出面積を大きくするために 8×8 フォーマットでアレイ化をしている。従って、ピクセルの中のいくつかの熱容量を小さくして、低エネルギーでよりよいエネルギー分解能を持つピクセルを設置することは原理的に可能である。STEM-TES システムで用いているキャピラリー光学系の焦点面スポットサイズは高いエネルギーの X 線のほうが小さいので、アレイの周辺部に低エネルギー用のピクセルを配置すれば、高エネルギー帯の有効面積減少を抑えることができる。このような素子を製作する手法は自明ではなく、これまでの先行研究もなく、新規開発項目である。

本研究ではこの検出器の改良を行い、その新しい検出器を用いて、鉱物の標準サンプルを作成しその定量分析を行い、宇宙物質の元素定量分析をシミュレーションとすることにした。ここでは、STEM-TES による測定が標準サンプルに与える影響とそれが測定結果にどのような影響を与えるかを調べる。また、X 線スペクトル解析のために X 線集光系を含めた応答関数を既に作成してきたが、その解析における有効性を検証し、元素の定量分析手法についても検証する。

4 研究成果

(1) 低エネルギー領域の性能向上

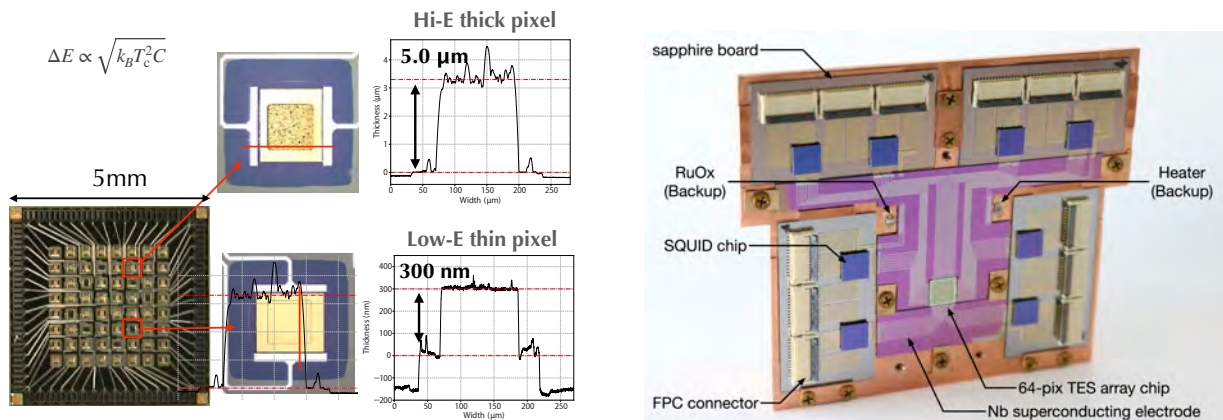


Figure 1: 新たに開発した TES 型 X 線マイクロカロリメータアレイ素子 (左) と、それを搭載した検出器ヘッド (右)。左図では、低エネルギー用と高エネルギー用ピクセルの拡大図とその断面形状測定結果を示す。右図では、TES 型 X 線マイクロカロリメータアレイ素子、超伝導量子干渉素子 (SQUID) を用いた初段増幅回路である SQUID array amplifier を搭載したチップ、室温への配線に接続するコネクタを超伝導配線で接続している。実際の使用時には、この上に、TES 型 X 線マイクロカロリメータアレイ用の X 線カロリメータを搭載する。

Figure 1 に本研究で開発した低エネルギー領域でのエネルギー分解能を改善した TES 型 X 線マイクロカロリメータアレイ素子とそれを搭載した検出器ヘッドを示す。左パネルに示すように、X 線吸収体の厚さは高エネルギー用ピクセルと低エネルギー用ピクセルで、それぞれ 5 μm と 300 nm である。この素子は X 線吸収体の膜付とリフトオフによる形成を二度行うことで実現した [3]。素子の作成プロセス設計、それを實現するためのフォトマスク設計、マイクロプロセスによる製作をインハウスで行なった。

Figure 2 にこの素子でえられた X 線スペクトルの例を示す。この図から、1 keV 以下の低エネルギー側において SSD に対する TES 型 X 線マイクロカロリメータの優位性がさらに高まったことがわかる。[4]

(2) 試料へのダメージと再現性

鉱物標準サンプルについて、X 線スペクトルと強度の時間変化を追いつつ、同時に、STEM 画像の変化もあわせて確認することで、STEM による測定によるサンプルへのダメージの可能性を調べた (Figure 3)。その結果、X 線スペクトルと強度の時間変化が見られない範囲で、元素組成比を十分な (例えば数%) 精度で得られることがわかった。しかし、X 線スペクトルと強度の時間変化が見られない場合でも STEM 画像には僅かな変化 (=ダメージ) が見られる場合があった。ダメージを与えてはいけないサンプルの場合には注意が必要である。この実験の範囲ではこの僅かなダメージは元素組成測定に影響はないと結論したが、より詳細な解析による確認が必要であろう。

(3) 応答関数を用いた定量分析

X 線マイクロカロリメータのデータ解析を行うには、予め取得しておいた検出器の校正データを用いて、X 線エネルギーと信号パルス高さの関係を補正した上で、X 線光学系と検出器の応答関数を用いたスペクトル解析が必要となる [2]。一つの X 線スペクトルを取得するのに必要な時間は 100 秒程度であり、その 100 秒の間の検出器の校正データと応答関数の時間変化は非常に小さく、全く問題にならない。しかし、より長い時間では、例えば 100 mK の熱浴のわずかな温度変化により、検出器の特性が変化している可能性がある。そこで、数分から数日の時間尺度での変動を調べた。その結果、半日以下では測定にかかるような時間変化は見られなかったが、1 日以上では特性の変化がみられた。このことは、1 日に一度、校正のためのデータを取得し、校正データベースと応答関数を再構成する必要があることを示している。これを効率よく行うために、校正に適した複数の X 線ピークを持つ校正用の STEM 試料を作成し、それを 1 日の初めに測定する方法をとること

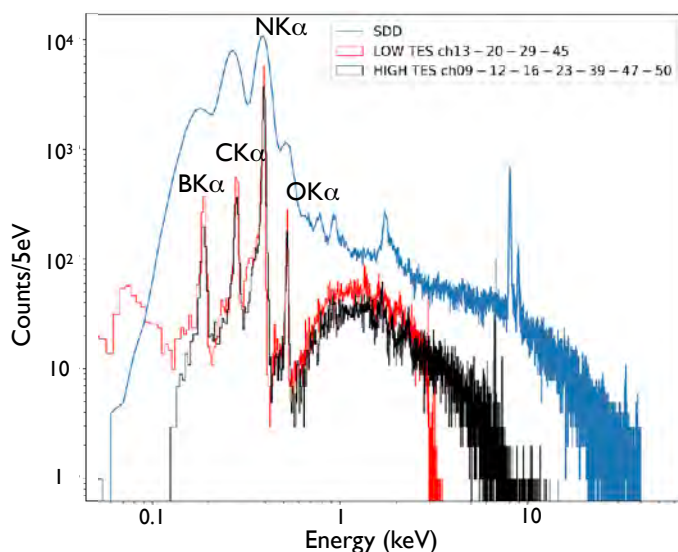


Figure 2: 低エネルギーピクセル, 高エネルギーピクセルのスペクトル比較。参考に SSD のスペクトルも重ねた。低エネルギーピクセルは高エネルギーピクセルに比べてエネルギー分解能が改善しているため, たとえばボロン B の $K\alpha$ では, スペクトルピークの高さが約 2 倍になっている。また, シリコンドリフト半導体検出器 (SDD) では B, C, N O のピークが重なり合っており, その下にある連続 X 線の強度決定は不可能であることがわかる。これはそのまま元素組成決定のシステムチック誤差となる。

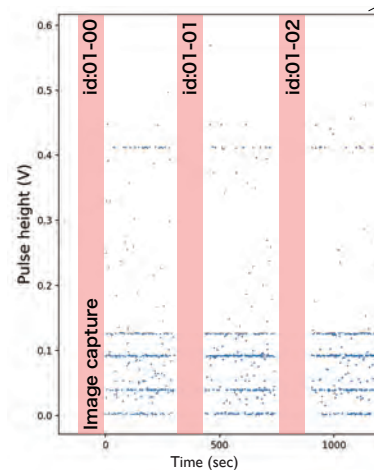
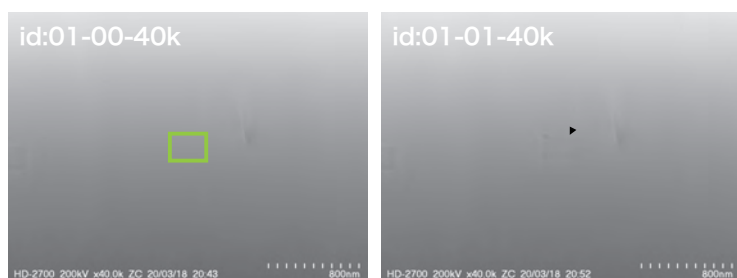


Figure 3: TEM 画像 (左) と X 線強度・スペクトル変化 (右) による標準サンプルのダメージの推定。左の画像の緑色の枠内に STEM の電子ビームを照射した。照射後の TEM イメージ (左から 2 番目) には僅かに, 照射跡が見られるが, X 線強度・スペクトルには変化が見られなかった。右図では検出された個々の X 線光子のエネルギー (より正確にはパルス高さ) を時間の関数としてプロットしている。

とした。校正用の STEM 試料は TES 型マイクロカロリメータ作成と同様のプロセスで作成することとし、その基本的な設計を行った。

定量的な元素組成測定を行うためには、元素組成のわかった標準試料をあわせて測定し、そのスペクトル解析結果を用いて定量化する。その方法として、従来は K factor ファクター法を用いてきたが、本研究では ζ ファクター法 [5] による分析の検証をすすめた。試料の自己吸収を考慮する必要があるが、いくつかの元素については連続成分に吸収エッジが見えており、それを用いた定量化が可能であると予測される。本研究課題の終了後も、これまでに取得したデータを用いて、自己吸収を取り込んだ解析方法の検討を継続する。

References

- [1] Le Guillou, C. & Brearley, A.J., 2014. Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3.0 chondrite MET 00426. *Geochim. Cosmochim. Acta* 131, 344–367, <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.024>.
- [2] Tasuku Hayashi, Haruka Muramatsu, Keisei Maehisa, Noriko Y. Yamasaki, Kazuhisa Mitsuda, Keisuke Maehata & Toru Hara, 2019, "Construction of response function of TES X-ray microcalorimeter for STEM-EDS", *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 29, DOI 10.1109/TASC.2019.2902304
- [3] Hayashi, T, Muramatsu, H., Konno, R., Yamasaki, NY., Mitsuda, K., Takano, A., Maehata, K., & Hara, T., 2020, "A Concept Design of TES X-ray Microcalorimeter Array with Different Thickness Absorber Toward the Observation from 50 eV to 15 keV for STEM-EDS", *J. Low Temp. Phys.*, 199, 908–915, DOI 10.1007/s10909-019-02326-z
- [4] T. Hayashi, N. Y. Yamasaki, K. Mitsuda, K. Maehata, & T. Hara, 2020, "Development of a 64-pixel TES-EDS system towards microanalysis of astromaterials". presented in *Applied Superconductivity Conference 2020*
- [5] Watanabe & Williams 2006, *J. of Microscopy*, 221, 89

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hayashi, T, Muramatsu, H., Konno, R., Yamasaki, NY., Mitsuda, K., Takano, A., Maehata, K., Hara, T.	4. 巻 199
2. 論文標題 A Concept Design of TES X-ray Microcalorimeter Array with Different Thickness Absorber Toward the Observation from 50 eV to 15 keV for STEM-EDS	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JOURNAL OF LOW TEMPERATURE PHYSICS	6. 最初と最後の頁 908-915
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10909-019-02326-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Tasuku Hayashi, Haruka Muramatsu, Keisei Maehisa, Noriko Y. Yamasaki, Kazuhisa Mitsuda, Keisuke Maehata and Toru Hara	4. 巻 Vol.29 Issue 5
2. 論文標題 Construction of response function of TES X-ray microcalorimeter for STEM-EDS	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TASC.2019.2902304	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hayashi, T, Muramatsu, H., Konno, R., Yamasaki, NY., Mitsuda, K., Takano, A., Maehata, K., Hara, T.
2. 発表標題 A Concept Design of TES X-ray Microcalorimeter Array with Different Thickness Absorber Toward the Observation from 50 eV to 15 keV for STEM-EDS
3. 学会等名 International Workshop on Low Temperature Detectors 18（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林佑, 村松はるか, 満田和久, 山崎典子, 前畑京介, 原徹
2. 発表標題 X線高分光分析に向けたTESカロリメータの応答関数の構築
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会（2019年）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Mitsuda
2. 発表標題 Development of TES X-ray Microcalorimeters for Material Analysis and Tests Towards Micro Analysis of Astromaterial
3. 学会等名 The 14th International Workshop of High-Temperature Superconductors in High Frequency Field (HTSHFF 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Hayashi, N. Y. Yamasaki, K. Mitsuda, K. Maehata, T. Hara
2. 発表標題 Development of a 64-pixel TES-EDS system towards microanalysis of astromaterials
3. 学会等名 Applied Superconductivity Conference 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林 佑, 八木 雄大, 山崎 典子, 満田 和久, 前畑 京介, 原 徹
2. 発表標題 サブマイクロスケールでの地球外物質分析を目指した広帯域での検出効率向上を可能とするTES型X線マイクロカロリメータの開発
3. 学会等名 第68回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	野口 高明 (Noguchi Takaaki) (40222195)	九州大学・基幹教育院・教授 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------