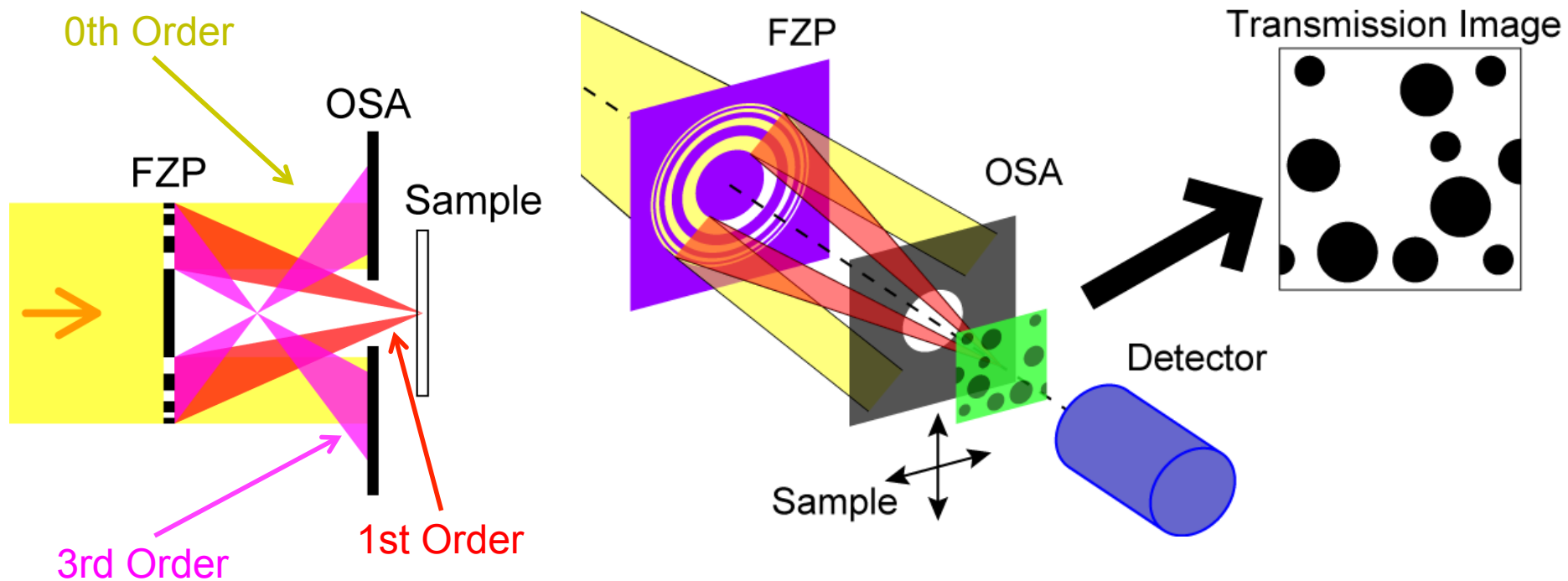






# 走査型透過X線顕微鏡: STXM (scanning transmission X-ray microscopy)

- Fresnel zone plate (FZP) でX線を集光、Order sorting aperture (OSA) で1次回折のみを選択
- 試料位置をスキャンし、透過X線を検出することで像を得る
- 空間分解能は20~100 nm程度









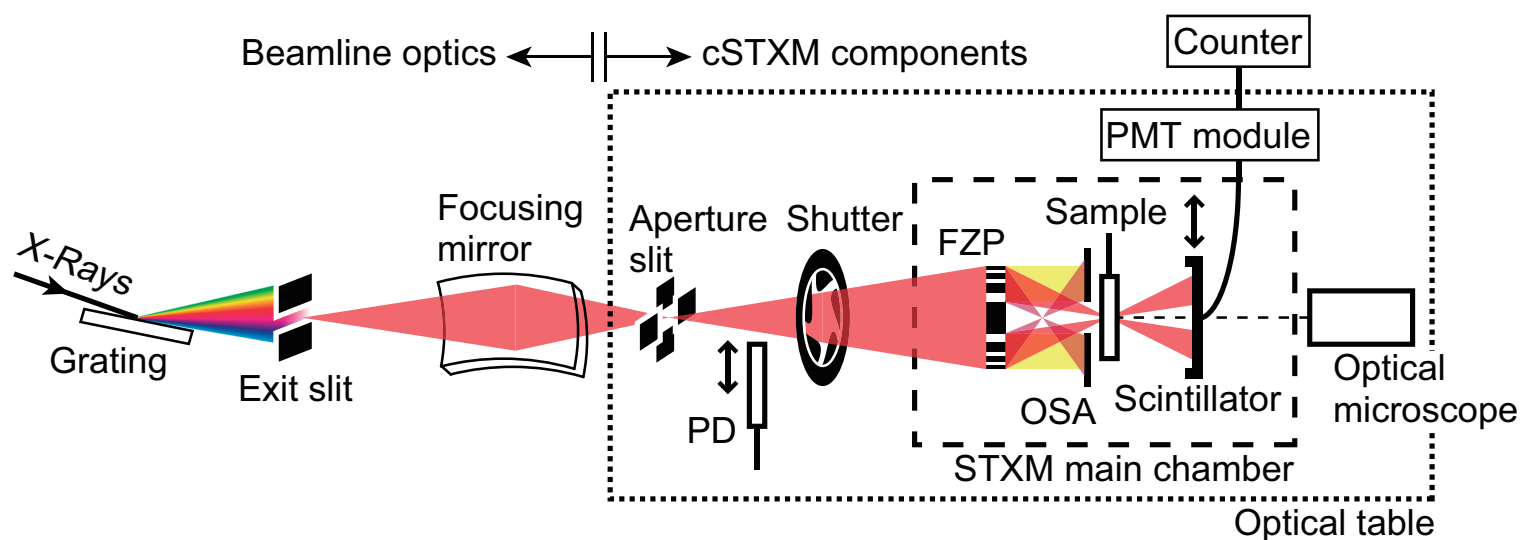


# cSTXMのデザイン (1)

## <光学系>

- ビームライン集光点にて四象限スリットを置いて仮想光源点とする
- FZP仮想光源点から検出器までを1枚の光学定盤に配置

➡ 光源点の振動の影響を低減し、STXMコンポーネントの相対振動を抑制

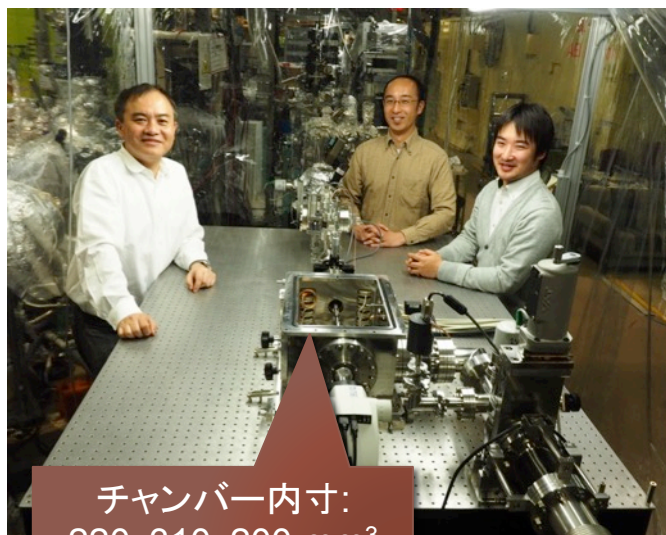


## cSTXMのデザイン (2)

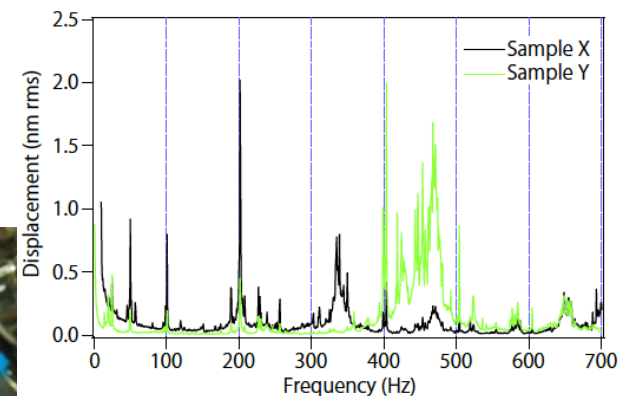
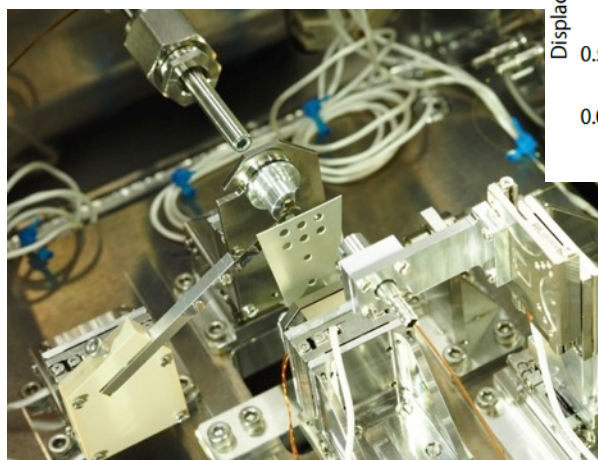
- STXMチャンバー内の駆動軸をすべてピエゾ駆動ステージに(小型・高精度)  
➡ A4紙サイズの超コンパクトなステージ構成
- レーザー干渉計による試料位置のモニタ:  
pmオーダー精度、読み出し 52 kHz

Takeichi, Rev. Sci. Instrum (2016).

### 試料位置の振動

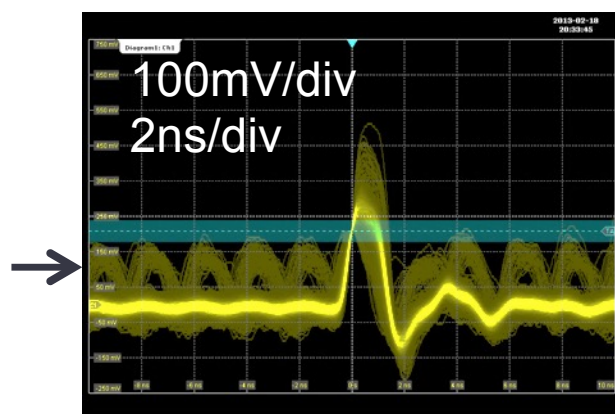


チャンバー内寸:  
220x310x200 mm<sup>3</sup>

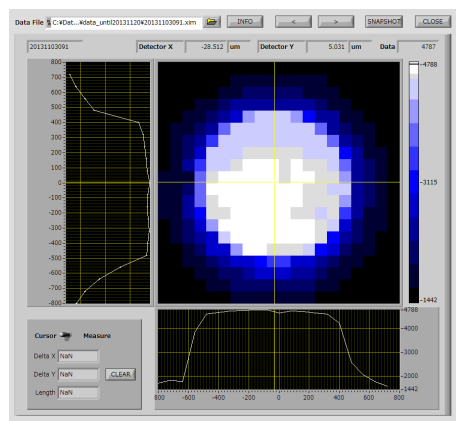


# 検出器: APD

- Avalanche photodiode  $\phi 1\text{mm}$ , パルス高 $140\text{mV}@800\text{eV}$
- 軟X線: 侵入長サブミクロン、保護層・カバー不可
- $500\text{ eV}$ 程度までは確実に使用可能
- 真空チャンバ内にプリアンプを置くような処理系が組めれば $200\text{ eV}$ から
- 検出器の「へたり」: 軟X線領域特有?



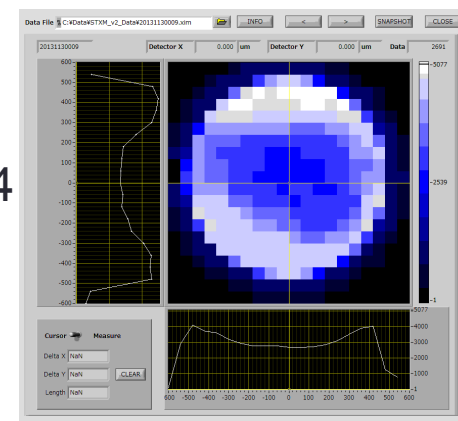
検出器位置スキャン像 (11/3)  
FOV:  $1.6\text{mm} \times 1.6\text{mm}$



暗電流  $\sim 0.5\text{nA}@340\text{V}$

(11/30)  
FOV:  $1.2\text{mm} \times 1.2\text{mm}$

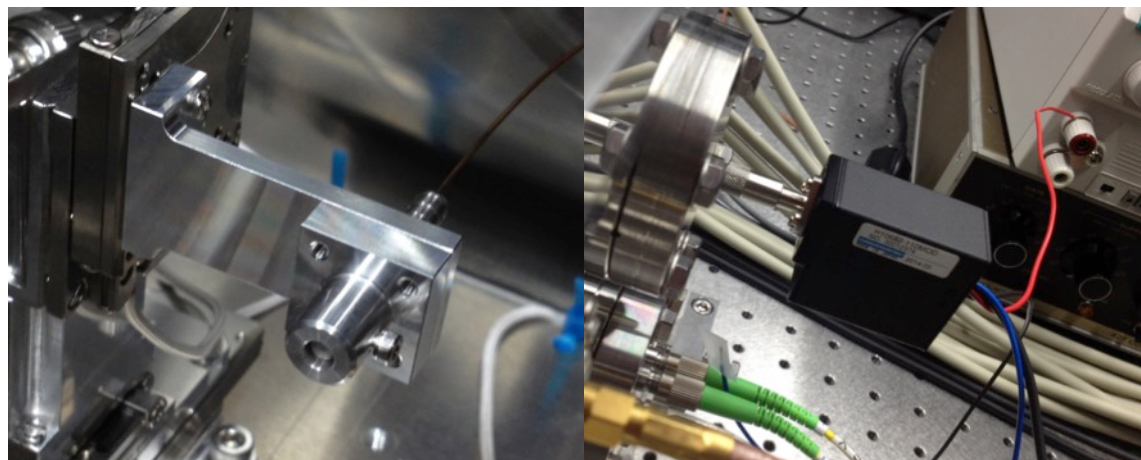
BT  
12h x 14



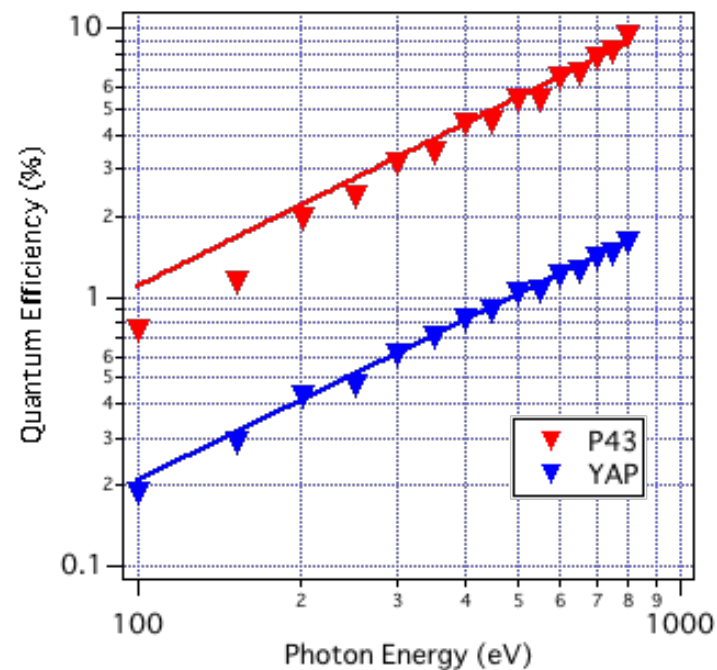
暗電流  $\sim 1.5\text{nA}@340\text{V}$

# 検出器：シンチレーション検出

- シンチ – ファイバー (チャンバ壁) – フォトマル
  - シンチ: P43粉末 ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ , 70000 phts/MeV)
  - ファイバ径 600 $\mu\text{m}$ ,  $\text{NA} = 0.22$   $\sin^{-1}(0.22)/\pi=0.07$
  - “フォトンカウンティングヘッド” 浜ホト H10682-110



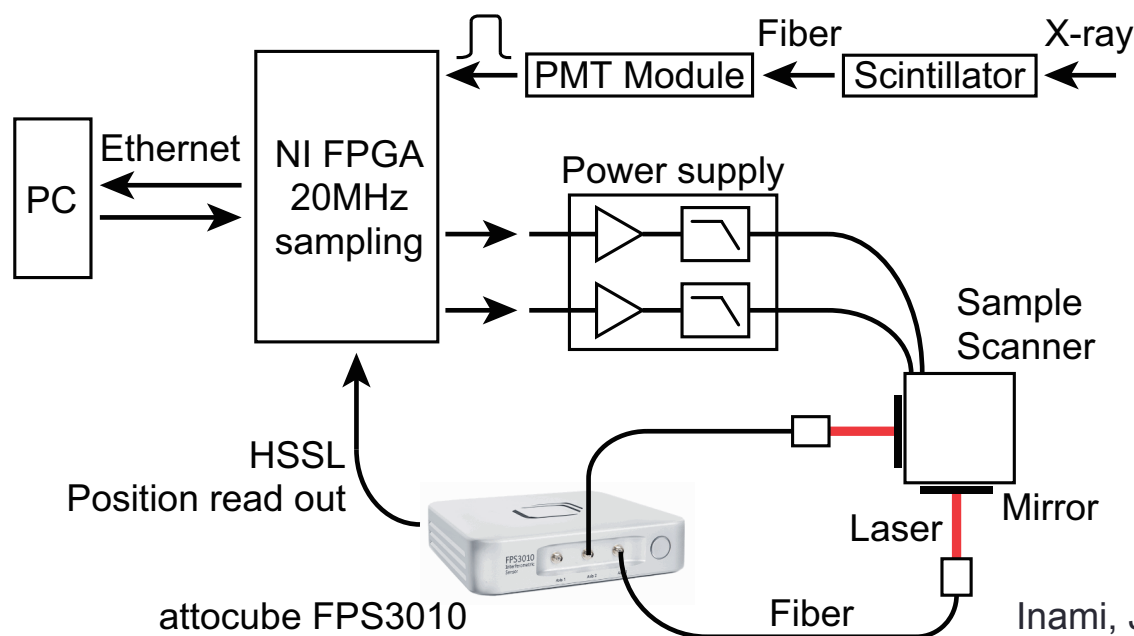
- ~3% @ 300eV
- 効率は良くないが、確実に数えられる
- レンズ系など、効率の向上



# 制御・処理系等

- ソフトウェアはすべてLabVIEWで製作
- X線検出パルスカウント
- ピエゾスキャナ駆動電圧出力
- レーザー干渉式位置センサ出力 (52kHz)

} FPGA (field-programmable gate array) 回路に実装、PCとは独立に動作

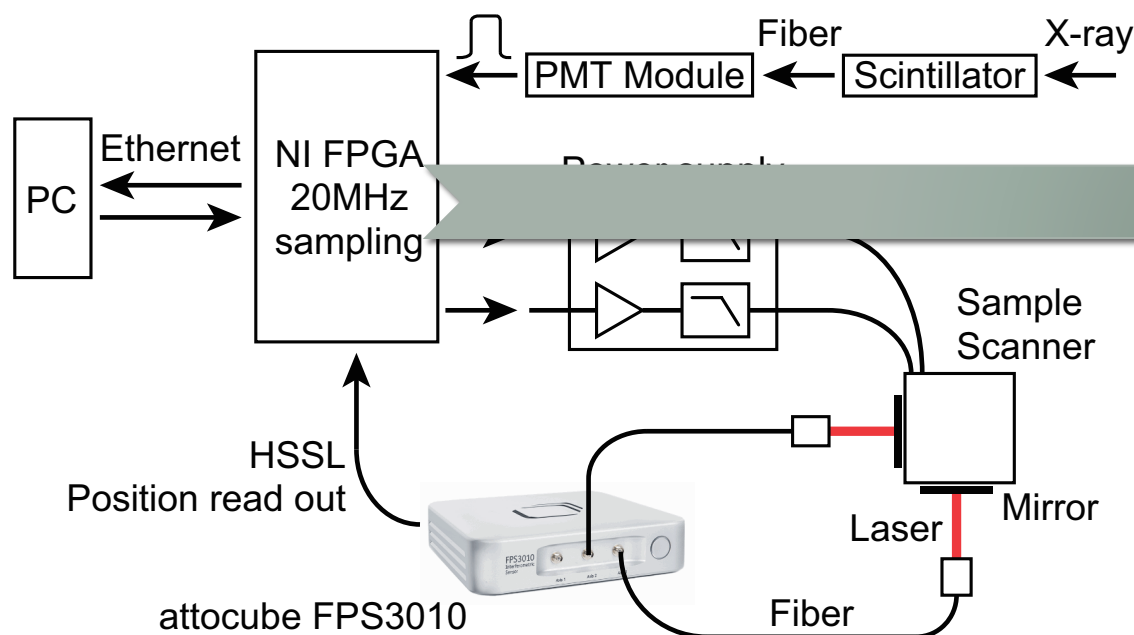


compactRIO  
RTコントローラ+FPGA

# 制御・処理系等

- ソフトウェアはすべてLabVIEWで製作
- X線検出パルスカウント
- ピエゾスキャナ駆動電圧出力
- レーザー干渉式位置センサ出力 (52kHz)

FPGA (field-programmable gate array) 回路に実装、PCとは独立に動作

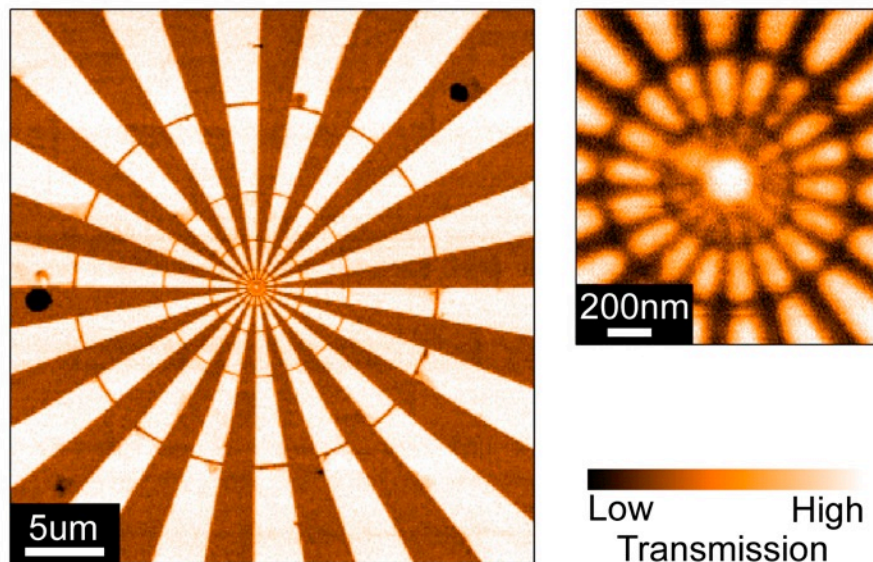


アップグレード予定:  
200MHz single-end  
FPGA – PXIe

# cSTXMの性能

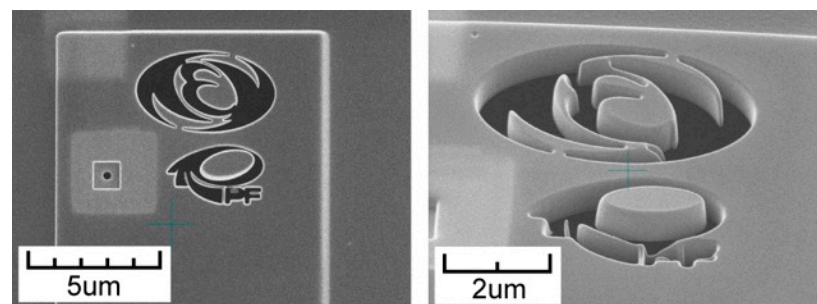
- FZP  $D = 150 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta r = 30 \text{ nm}$
- 試料位置で  $\sim 10^7 \text{ phots/s}$ の光量
- 40 nm程度の分解能(計算どおり)
- 1点あたり5~20 msecでのスキャン

HSQで製作したSiemens star @390 eV

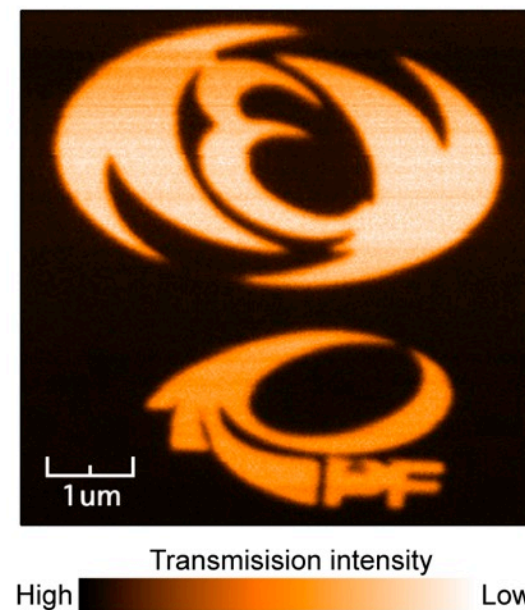


Takeichi, Rev. Sci. Instrum (2016).

CデポとFIB加工で製作したロゴマーク  
FIB-SIM像

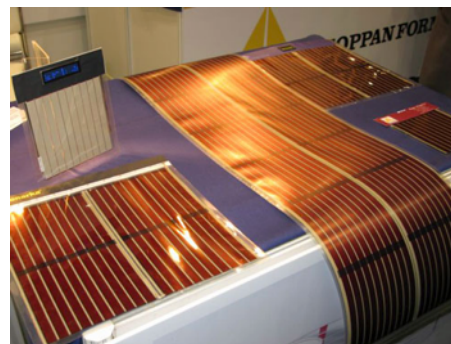


STXM像  
@300 eV  
300x300pts

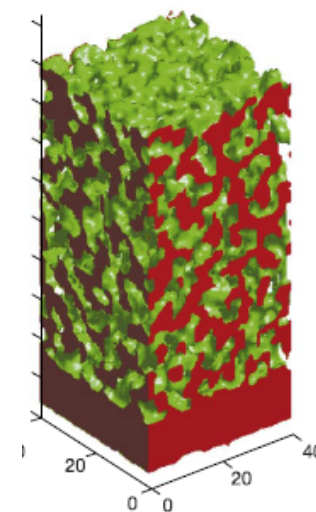


# 応用研究1: 有機薄膜太陽電池の分子混合状態

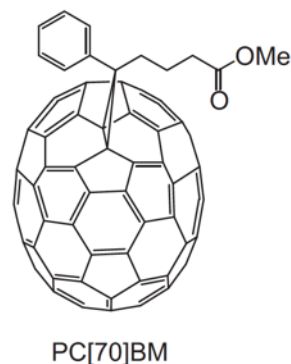
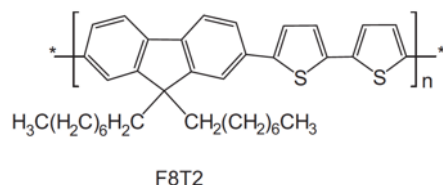
- 安価・折曲可・塗布/貼付で作成可
- 効率 (数%~10%程度) の向上が課題
- 鍵はバルクヘテロジャンクションにおける donor/acceptor の混合・界面制御
- 試料: F8T2/PC<sub>71</sub>BM (67/33 wt%)
- アニール温度依存性:  $T_{an} = 40 \sim 80^{\circ}\text{C}$  が optimum、高温で効率が低下



日経エレクトロニクスより

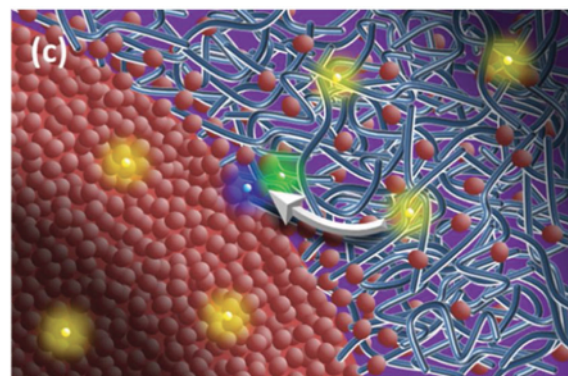


Donor:  
ポリマー (F8T2)



Acceptor:  
フラーレン (PC<sub>71</sub>BM)

Exciton励起 → 移送 → 分離 (キャリア生成)



Collins,  
Adv. Energy Mater. (2012).

# 応用研究1: 有機薄膜太陽電池の分子混合状態

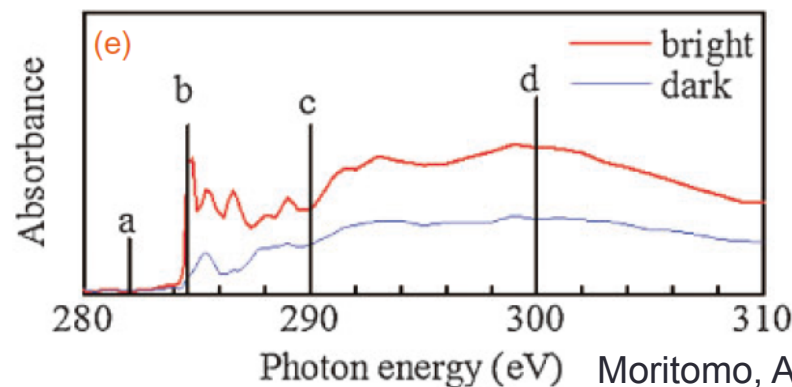
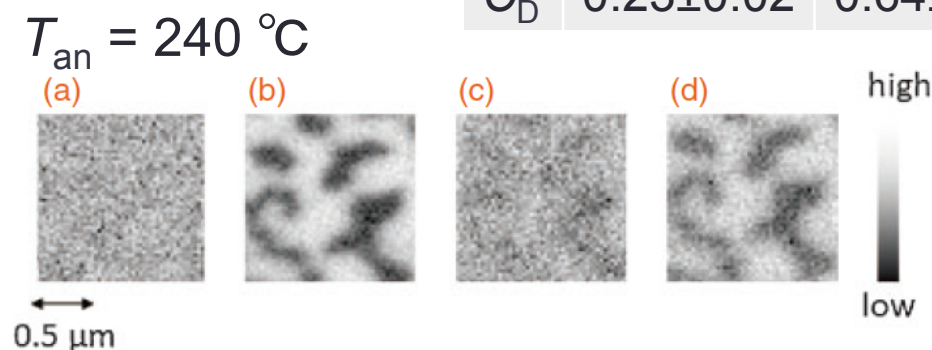
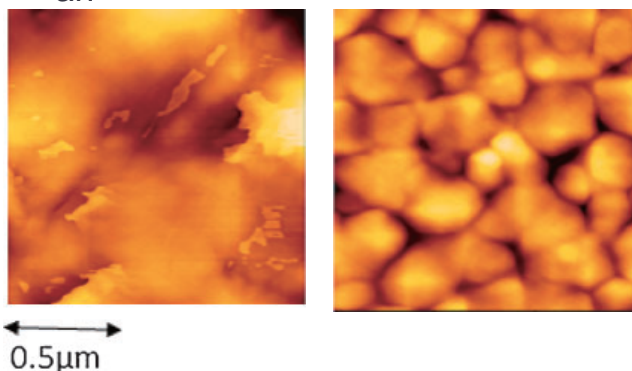
- STXM image stack測定  
(Image 50x50 pts,  
280–310 eV by 55 pts, ~1.5 h)
- フラーレン  $\pi^*$  のピークで  
コントラストがはっきり見える
- 分子混合比率の定量評価

$$\phi_{\text{cal}} = C_A \times \phi_A + C_D \times \phi_D$$

	Bright	Dark
$C_A$	$0.65 \pm 0.01$	$0.36 \pm 0.02$
$C_D$	$0.23 \pm 0.02$	$0.64 \pm 0.04$

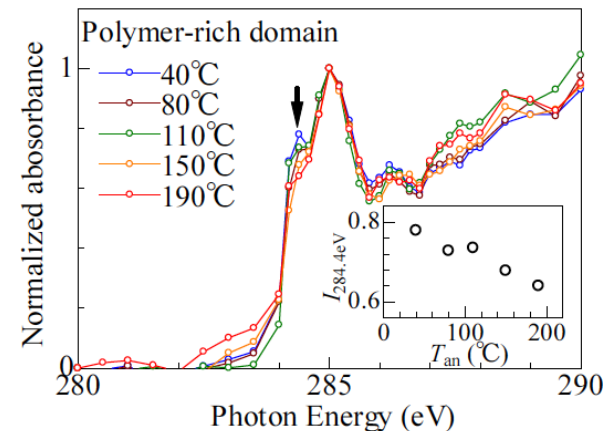
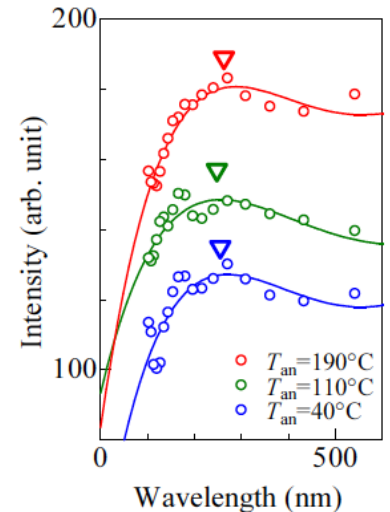
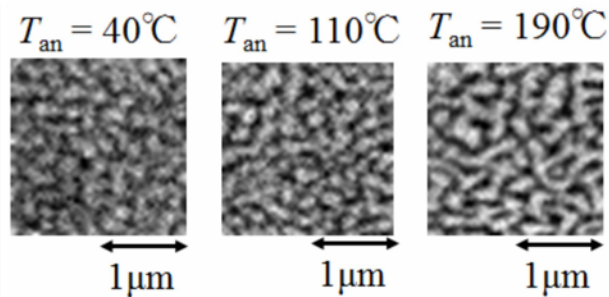
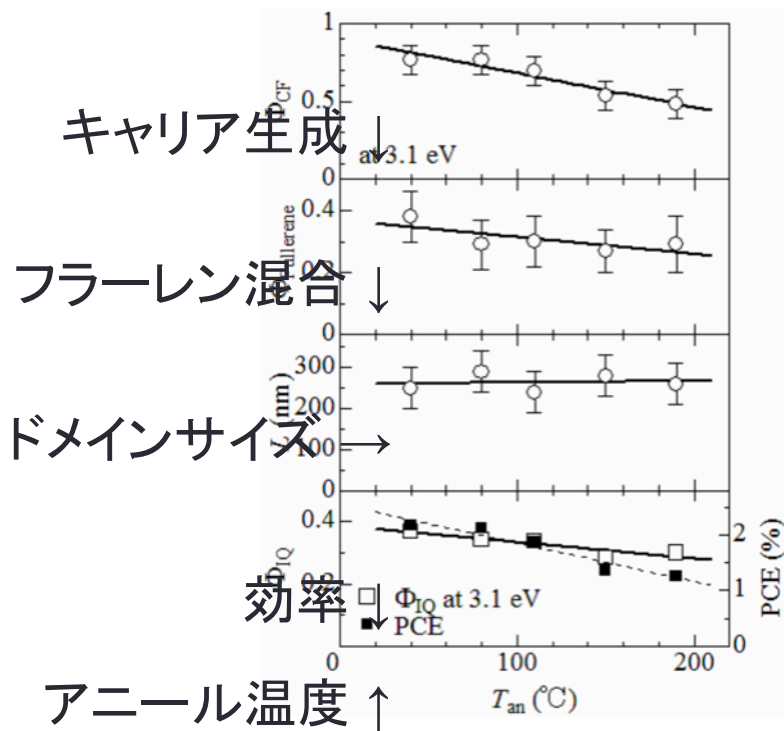
AFM像

$T_{\text{an}} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$        $80 \text{ }^\circ\text{C}$



# 応用研究1: 有機薄膜太陽電池の分子混合状態

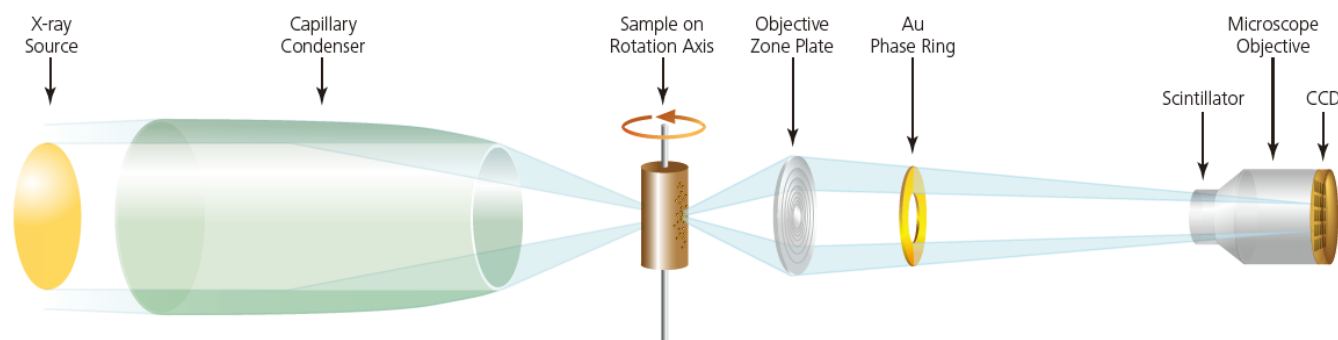
- ドメインサイズ (FFTにより得られるスケール) は変わらない
- ポリマーリッチ相のフラーレン混合比が低下



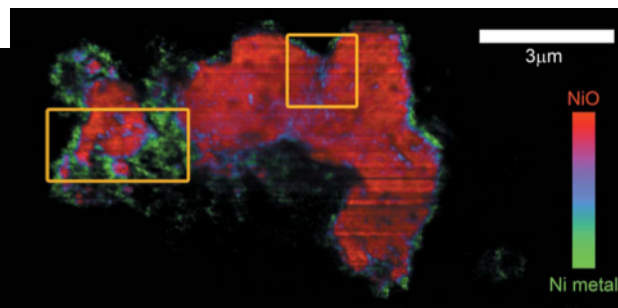
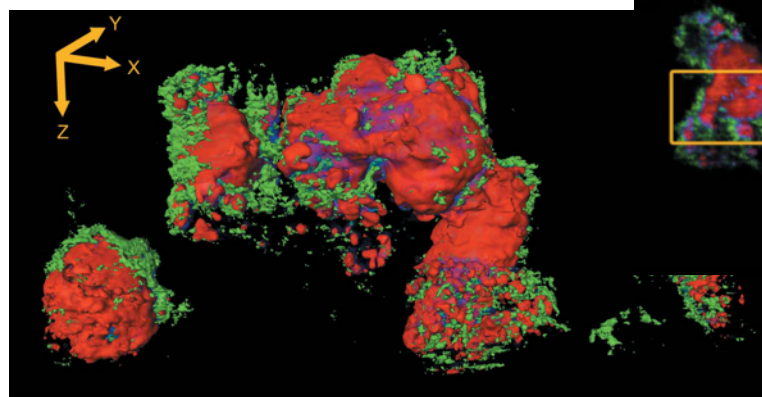
- 低温では相分離は完全には起こっておらず、「混ぜている」方が太陽電池としての効率が高い

# 将来展望1: 硬X線XAFS-CT

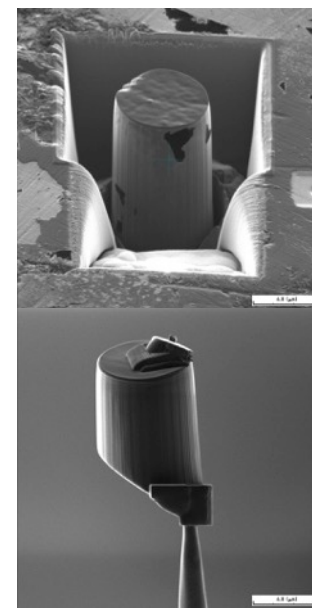
- 試料を回してCT → 3D chemical mapping (XAFS-CT)
- FZP投影型顕微鏡、シンチレータ・ズーム光学系・CMOSカメラ
- 5–11keV領域のXAFS-CTをPF-AR NW2Aに導入予定



CT用FIB試料加工  
Φ10 μm cylinder  
mounted on a W tip

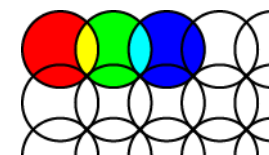


SSRL 6-2c  
Meirer, J. Synchrotron Rad. (2011).

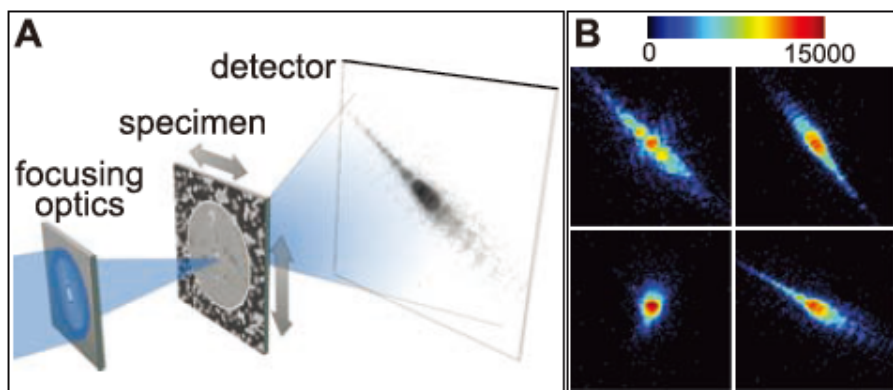


# 将来展望2: Ptychography

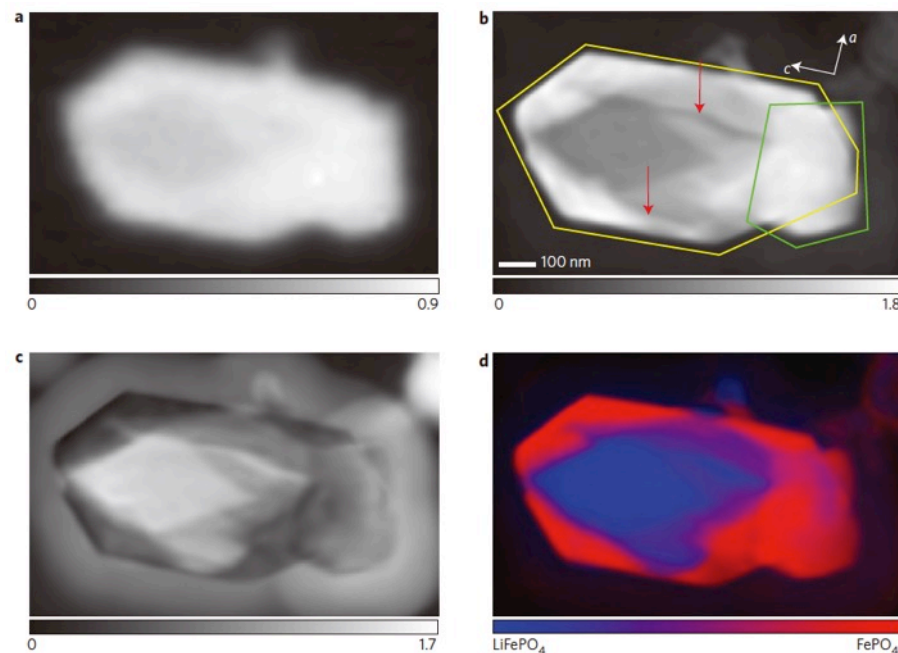
- STXM: 透過強度をsingle channelで検出
- Ptychography: 透過コヒーレント回折パターンを検出、のりしろスキャンして反復計算でconsistentになるよう位相回復
- 空間分解能: 軟X線 (700 eV) で5 nm、硬X線 (10.5 keV) で40 nm
- ハードウェア的にはSTXMの検出器を変えるだけ (ARコートなし背面照射CCDなど)



Shapiro, Nature Photon. (2014).



Thibault, Science (2008).



# 将来展望1&2: 求められる検出器とデータ処理

## XAFS-CT

- 生データ: 2k×2k, 16bit TIFF、1–10fps
- 100～1000枚程度の投影像を使ってCT再構成
- 最終データ: 1k×1k×1k (3D) ×エネルギー一点, 32bit

## Ptychography

- 生データ: 1k×1k, 16bit TIFF、1–100fps
- 1000～10000枚程度の回折像を使って位相回復
- 最終データ: 2k×2k (2D) ×エネルギー一点, 32bit
  
- どちらも、全ピクセル／ボクセルがもつスペクトルに対してバックグラウンド引きやフィッティング、SVDやPCAといった統計処理を行う
- GPGPUを使った処理が必須、現場でどこまで解析できるかが勝負
- 海外の実例: NVIDIA Quadro×16枚 or TESLA 2枚でほぼリアルタイム処理

## まとめ

- 非常にコンパクトなcSTXMを独自開発した
- シンチレーション検出とFPGA制御系を使って計測・処理系を構築した
- 可搬性・汎用性とFZP-limitedな分解能 (~40 nm) を両立した
- 250–1600 eVの広いエネルギー範囲と、APPLE-IIアンジュレータによる偏光可変性を使ってさまざまな応用研究を展開している

## 今後の展開

- (近い将来) XAFS-CT @NW2A
- (そこそこ遠い将来) Ptychography