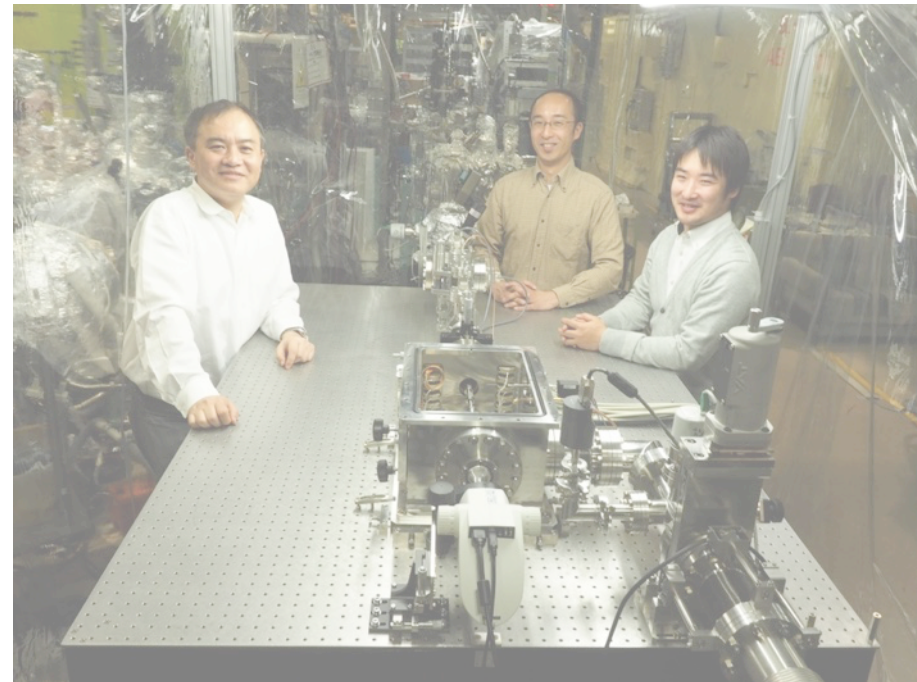




# PFにおける 走査型透過X線顕微鏡の開発と 将来展望

高エネルギー加速器研究機構  
放射光科学研究施設  
武市 泰男

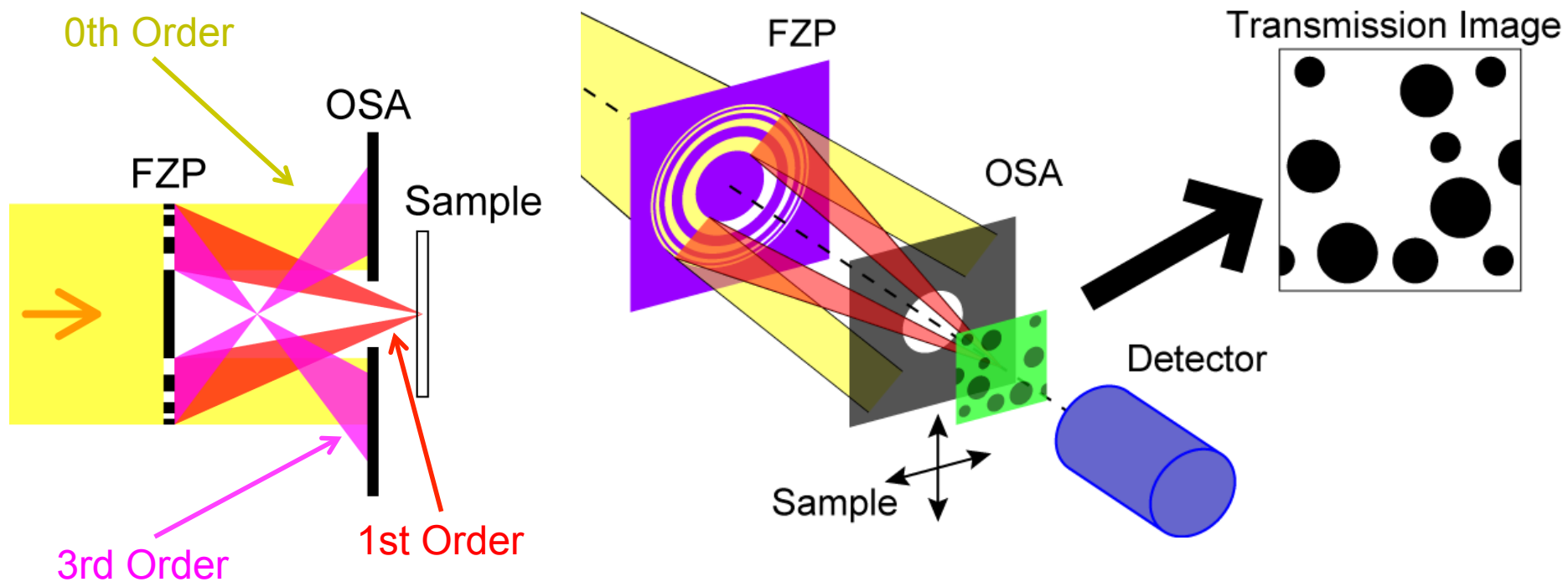


# Outline

- STXMの説明
- cSTXMの開発と現状
  - ✓ PF BL-13A/B
  - ✓ cSTXMのデザイン
  - ✓ 検出・制御・処理系
  - ✓ 試料環境と性能評価
  - ✓ 応用研究: 有機薄膜太陽電池
- PFでのSTXM・X線顕微法の将来展望
  - ✓ Tomography (XAFS-CT)
  - ✓ Ptychography

# 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



# 集光のしくみ

- FZPの集光特性を決めるパラメータ:

Diameter  $D$ , Outermost zone width  $\Delta r$

- 焦点距離  $f = \frac{D\Delta r}{\lambda} = \frac{D\Delta r}{2\pi\hbar c} E$  (エネルギーに比例)

- $n$ 番目のゾーン半径  $r_n^2 = n\lambda f + \frac{n^2 f^2}{4}$

- 焦点深度 Depth of focus (DoF)  $\text{DoF} = \pm \frac{2(\Delta r)^2}{\lambda}$

(例)  $\Delta r = 30 \text{ nm}$ ,  $E = 400 \text{ eV}$ で  $\text{DoF} = 0.4 \text{ um}$

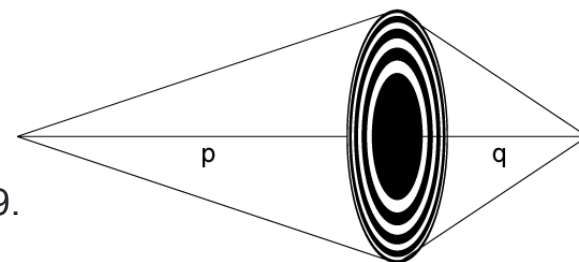
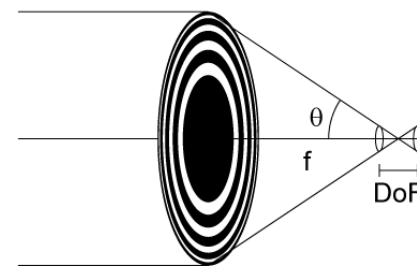
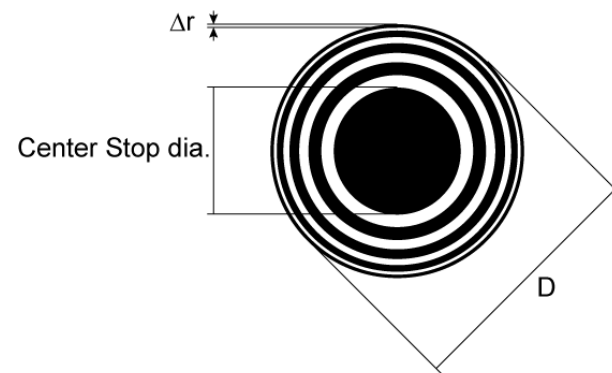
- 集光比 (光源点サイズと集光サイズの比)  $M = p/q$

- Rayleigh分解能  $= 1.22\Delta r$

Reference:

D. Attwood, "Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications" (Cambridge University Press 1999), Chap. 9.

A. L. D. Kilcoyne et al., *J. Synchrotron Rad.* 10, 125 (2003).



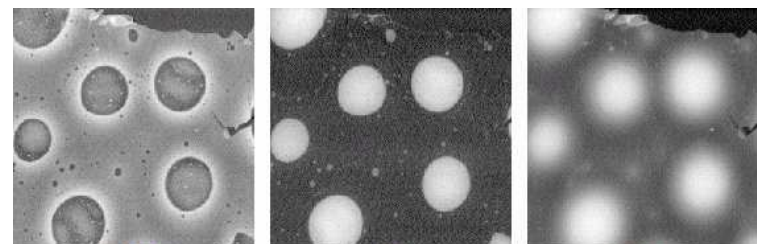
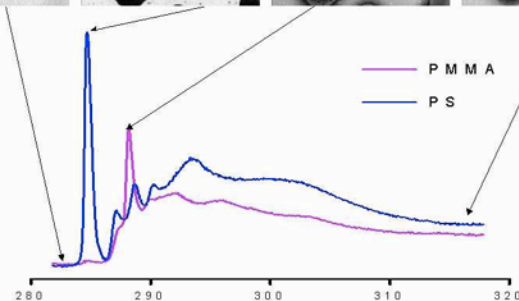
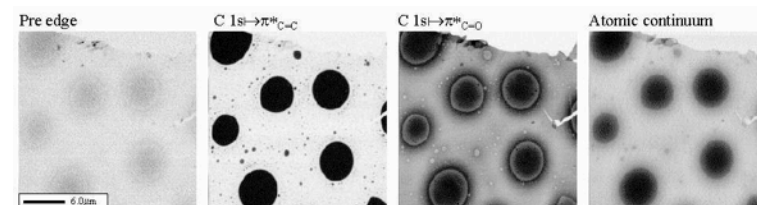
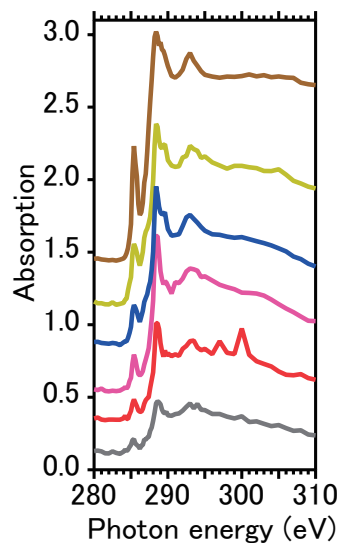
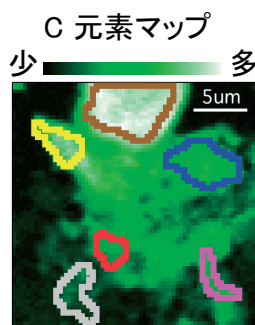
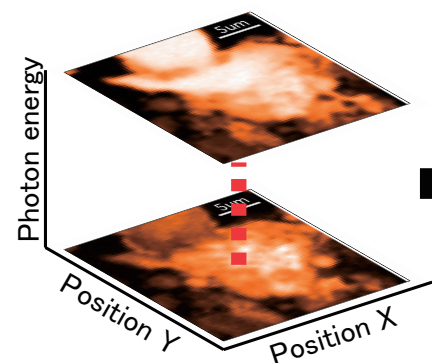
# 走査型透過X線顕微鏡: STXM (scanning transmission X-ray microscopy)

- 主な測定モード:

固定 $h\nu$ イメージ、点スペクトル、線スペクトル、イメージスタック

- 「画像を見る」というよりは「局所スペクトルを得る」「化学分析する」手法
- 空間2次元 + エネルギー1次元
- Singular value decomposition (SVD)
- Principal component analysis (PCA)

イメージスタック測定



PMMA

PS  
Compositional maps

Total

# ひとびと

## cSTXM開発

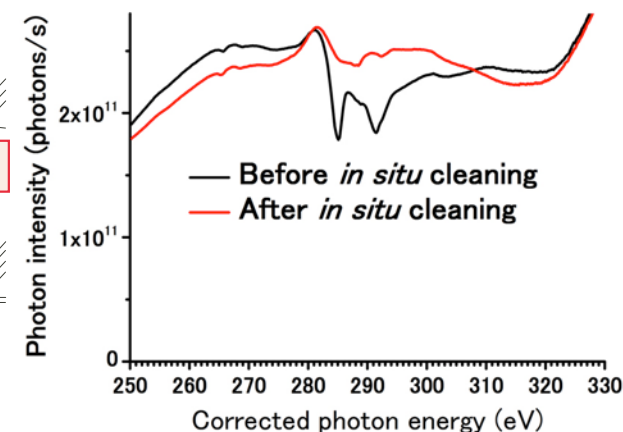
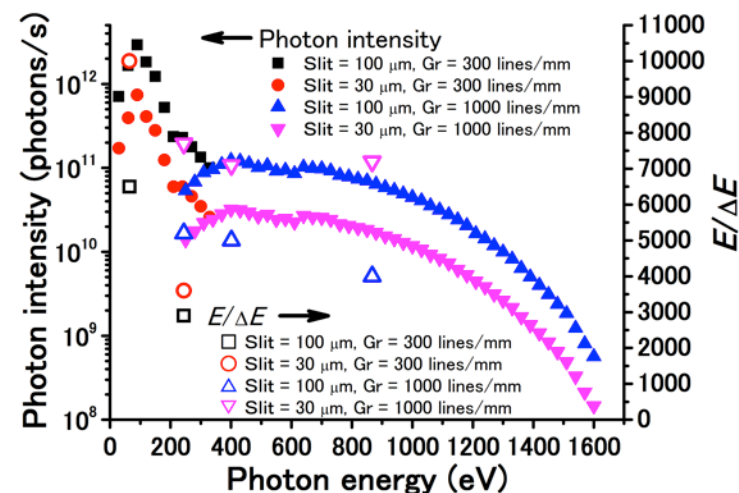
- 装置開発・運用:  
武市泰男、井波暢人、橋本愛、小野寛太(KEK)、高橋嘉夫(東大)、菅大暉(広大)、神農宗徹(トヤマ)
- FZP作成:C. David, I. Vartiainen (PSI-LMN)  
W. Chao (LBNL)
- B. Watts, J. Raabe (PSI-SLS)

## cSTXM応用研究

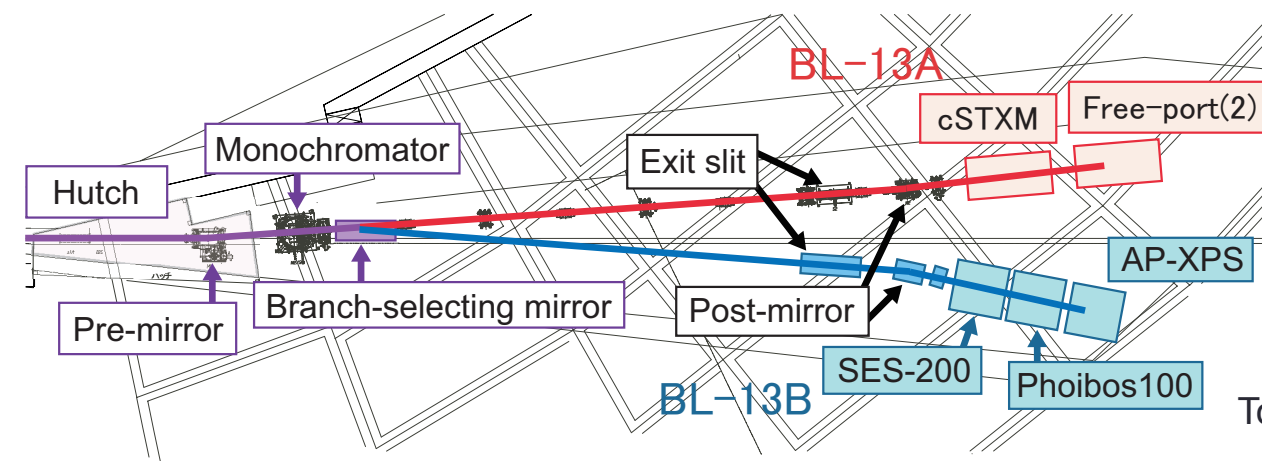
- 有機薄膜太陽電池:米澤宏平、櫻井岳暁、守友浩(筑波大)、安田剛(NIMS)、宮寺哲彦(AIST)
- 鉄酸化菌:光延聖、大橋優莉(静岡県立大)、諸野祐樹(JAMSTEC)
- エアロゾル:坂田昂平(広大)、宮本千尋、高橋嘉夫(東大)
- 土壌:山口紀子、和穎朗太(農環研)、浅野眞希(筑波大)
- 隕石:菅大暉(広大)、藪田ひかる(阪大)、癸生川陽子(横国大)、中藤亜衣子(JAXA)
- 植物茎:石川雅也(生物研)
- マンガン団塊:浦本豪一郎(JAMSTEC)
- 希土類磁石:小野寛太、井波暢人(KEK-PF)、上野哲朗(NIMS)、矢野正雄(トヨタ)
- LEC:武市泰男(KEK)、三輪一元、小野新平(電中研)
- 構造材料:木村正雄(KEK)
- 企業共同研究:宮田洋明、国須正洋(TRC)、村尾玲子、原野貴幸(新日鐵住金)

# PF BL-13A/B 軟X線分光ビームライン

- 2013年にブランチ化
- 表面*in-situ* ARPES/XPS, NEXAFS
- 2015年4月に直線アンジュレータ →  
APPLE-II型へ変更、30–1600 eV  
特にSX領域 (> 200 eV) で強化  
縦横直線、左右円・楕円偏光
- O<sub>2</sub>ガス導入による光学素子のC除去  
→ C K-edgeでの分光に強み



Toyoshima, J. Synchrotron Rad. (2012).

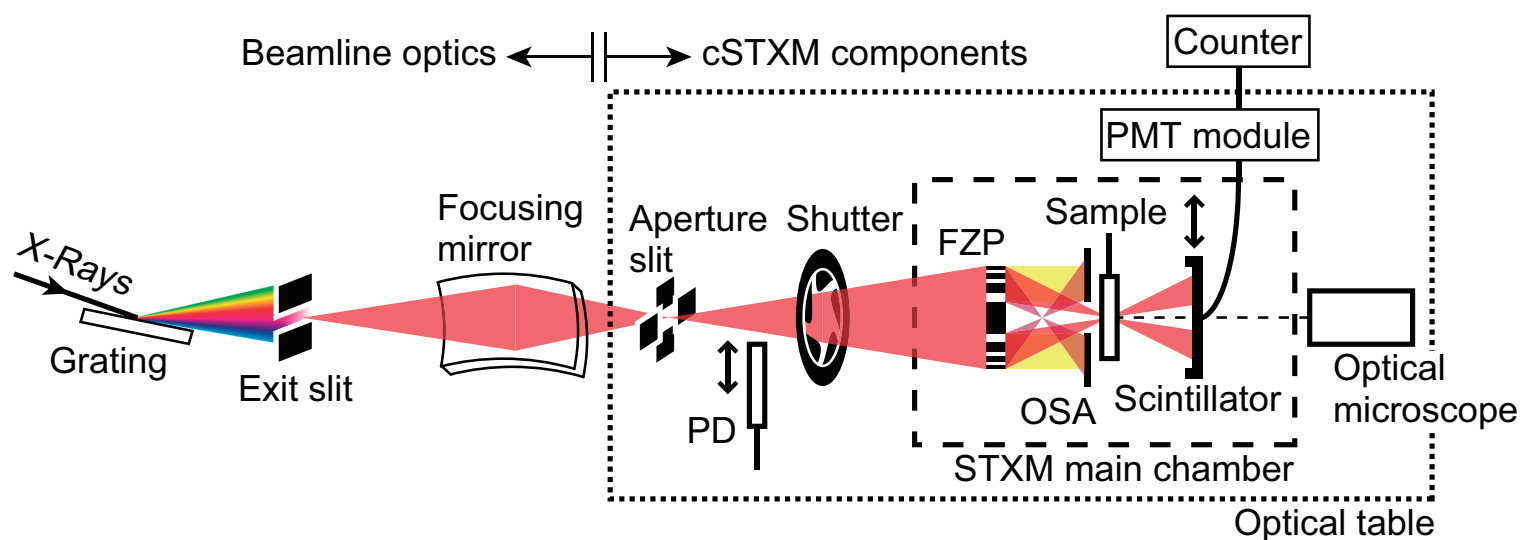


# cSTXMのデザイン (1)

## <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)

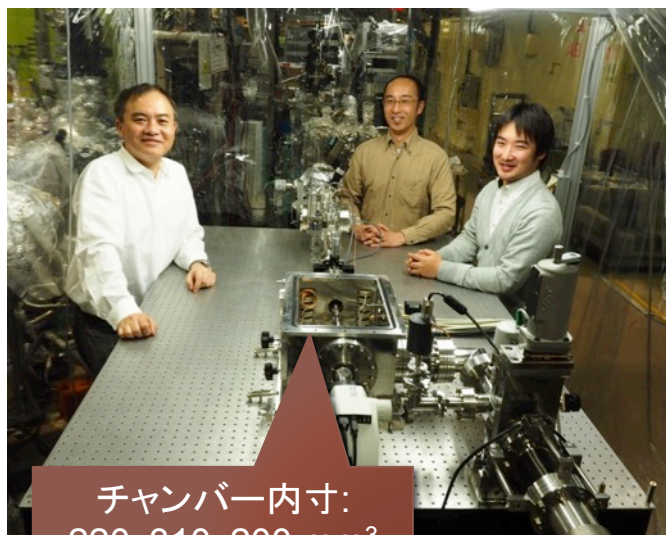
- STXMチャンバー内の駆動軸をすべてピエゾ駆動ステージに(小型・高精度)

➡ A4紙サイズの超コンパクトなステージ構成

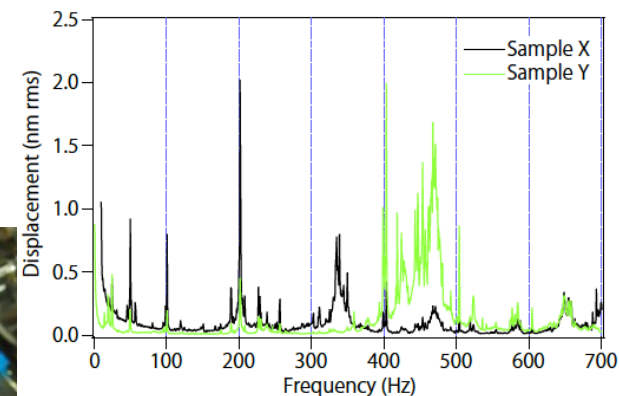
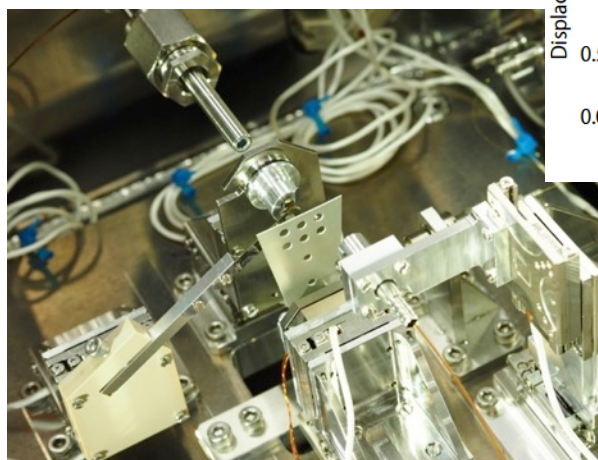
- レーザー干渉計による試料位置のモニタ:  
pmオーダー精度、読み出し 52 kHz

Takeichi, Rev. Sci. Instrum (2016).

試料位置の振動

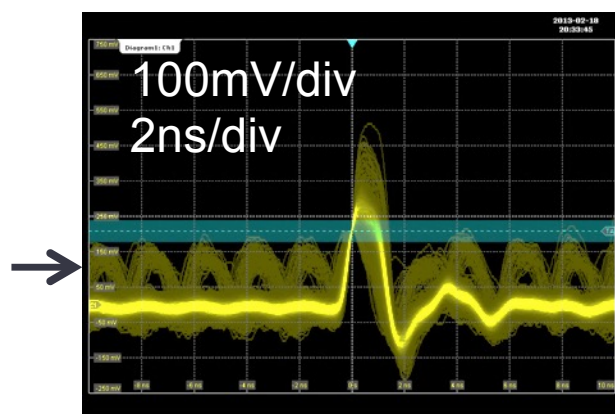


チャンバー内寸:  
220x310x200 mm<sup>3</sup>

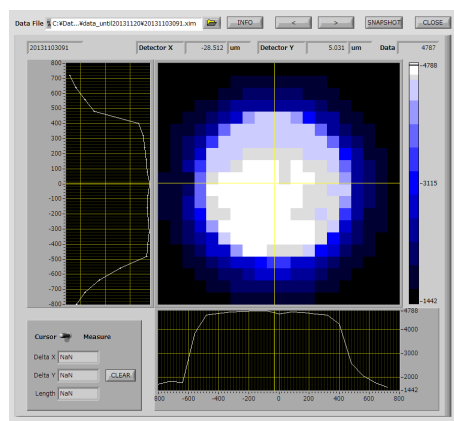


# 検出器: APD

- 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?



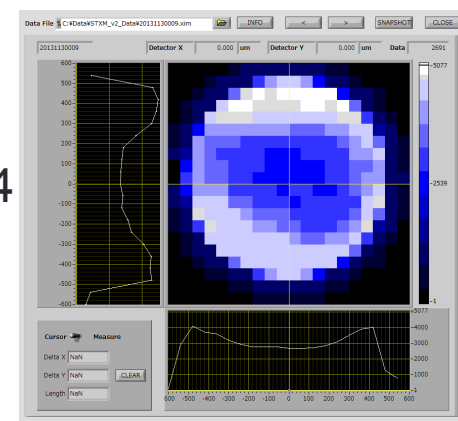
検出器位置スキャン像 (11/3)  
FOV:  $1.6\text{mm} \times 1.6\text{mm}$



暗電流  $\sim 0.5\text{nA}@340\text{V}$

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

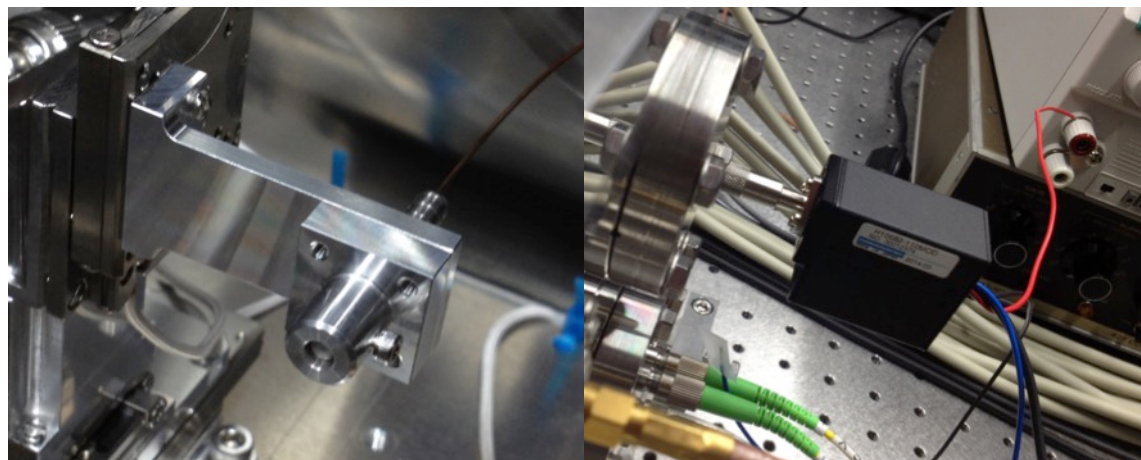
BT  
12h x 14



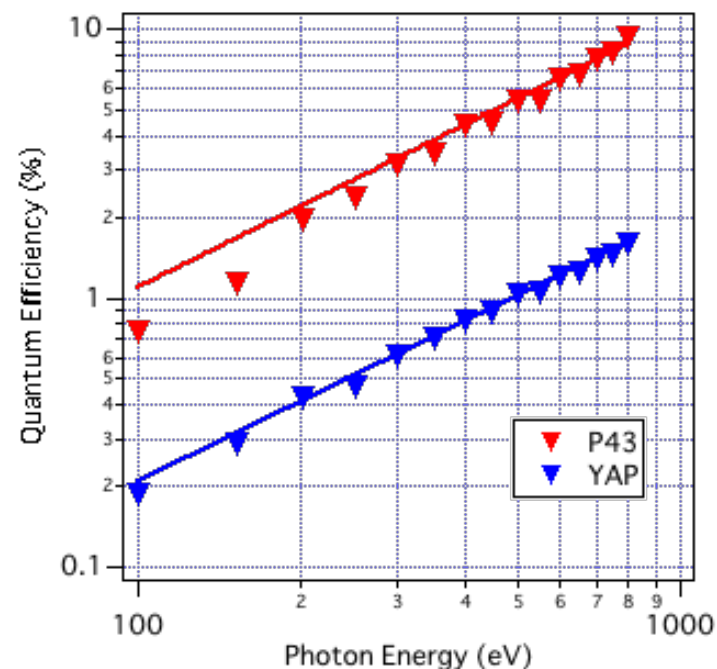
暗電流  $\sim 1.5\text{nA}@340\text{V}$

# 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



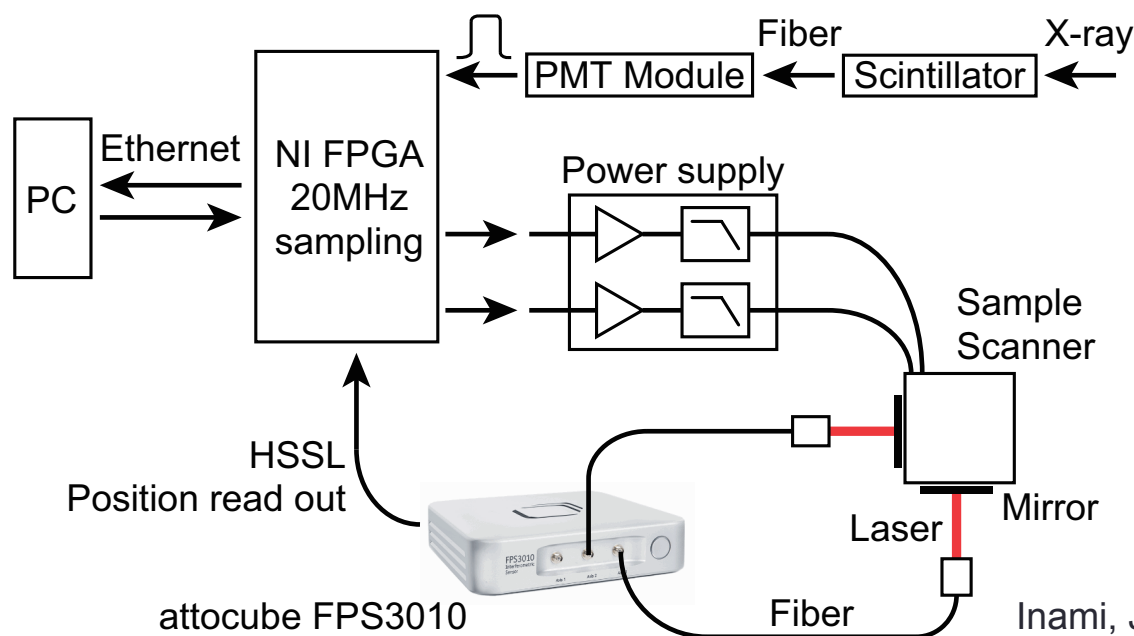
- ~3% @ 300eV
- 効率は良くないが、確実に数えられる
- レンズ系など、効率の向上



# 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

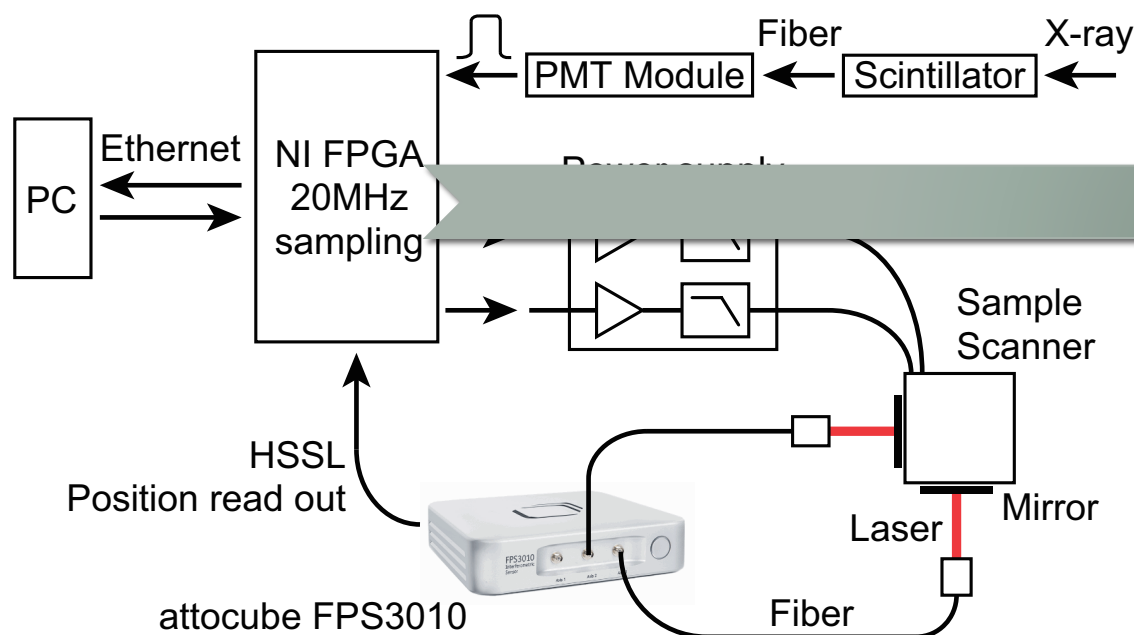


compactRIO  
RTコントローラ+FPGA

# 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

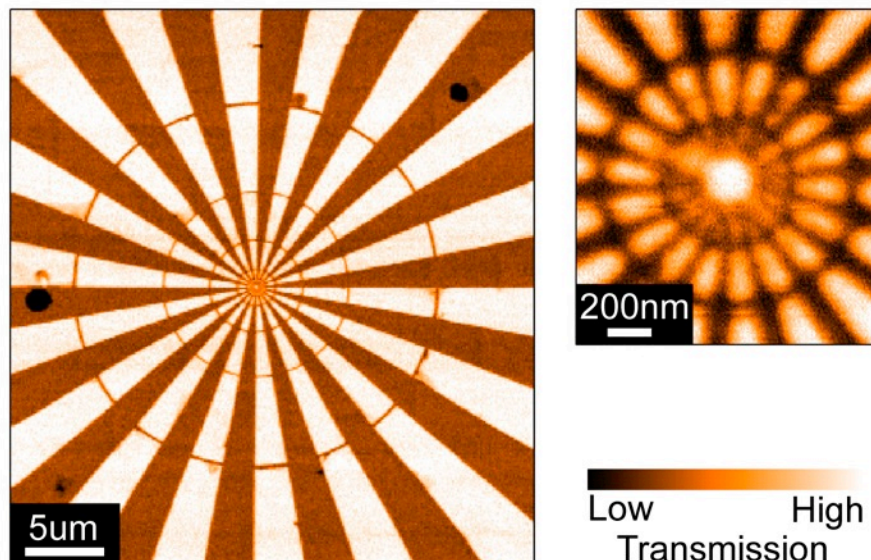


アップグレード予定：  
200MHz single-end  
FPGA – PXIe

# cSTXMの性能

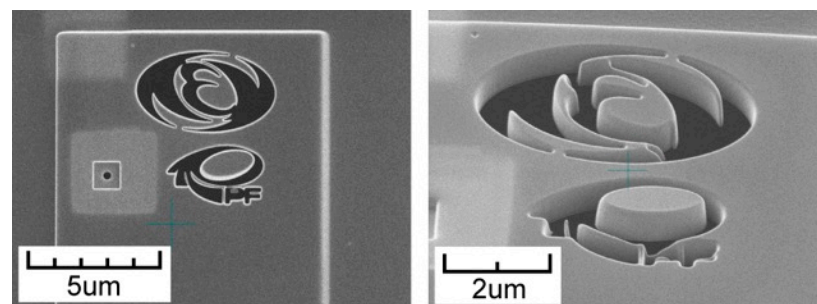
- FZP  $D = 150 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\Delta r = 30 \text{ nm}$
- 試料位置で  $\sim 10^7 \text{ phts/s}$ の光量
- 40 nm程度の分解能(計算どおり)
- 1点あたり5~20 msecでのスキャン

HSQで製作したSiemens star @390 eV

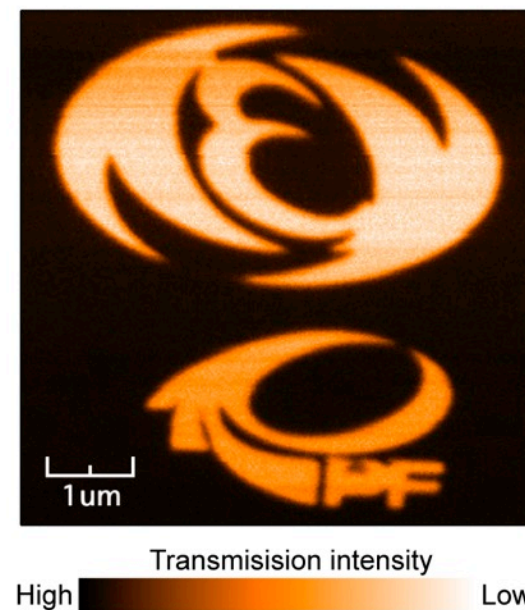


Takeichi, Rev. Sci. Instrum (2016).

CデポとFIB加工で製作したロゴマーク  
FIB-SIM像

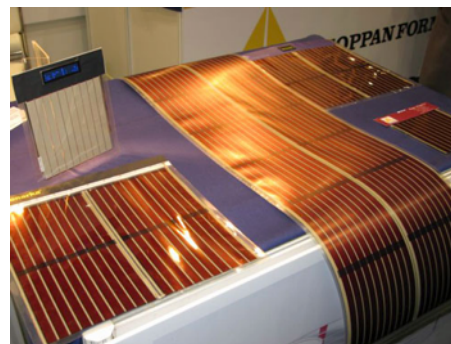


STXM像  
@300 eV  
300x300pts

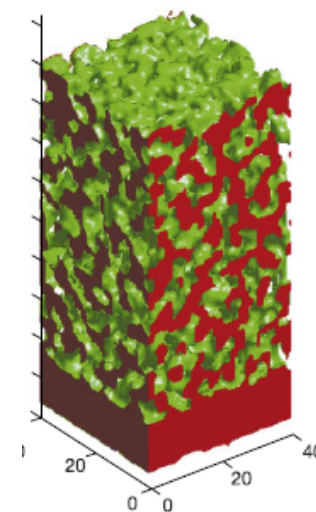


# 応用研究1: 有機薄膜太陽電池の分子混合状態

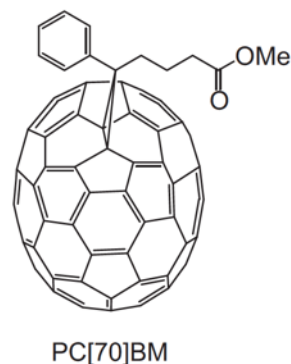
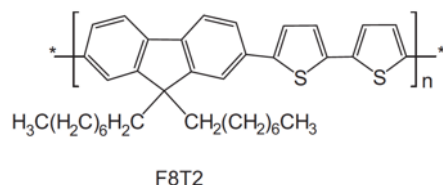
- 安価・折曲可・塗布/貼付で作成可
- 効率 (数%~10%程度) の向上が課題
- 鍵はバルクヘテロジャンクションにおける donor/acceptor の混合・界面制御
- 試料: F8T2/PC<sub>71</sub>BM (67/33 wt%)
- アニール温度依存性:  $T_{an} = 40 \sim 80^{\circ}\text{C}$  が optimum、高温で効率が低下



日経エレクトロニクスより

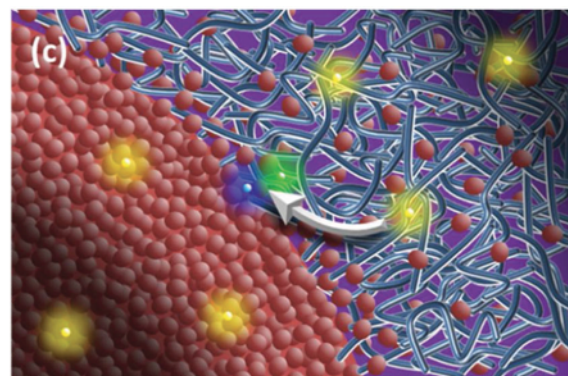


Donor:  
ポリマー (F8T2)



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

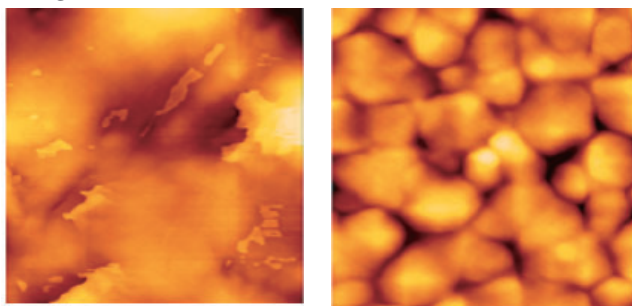
- STXM image stack測定  
(Image 50x50 pts,  
280–310 eV by 55 pts, ~1.5 h)
- フラーレン  $\pi^*$  のピークで  
コントラストがはっきり見える
- 分子混合比率の定量評価

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

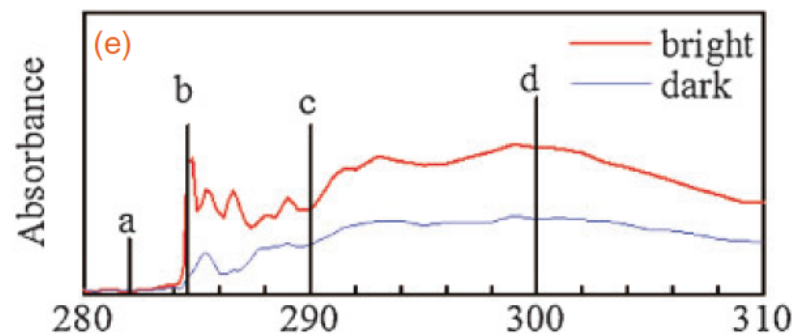
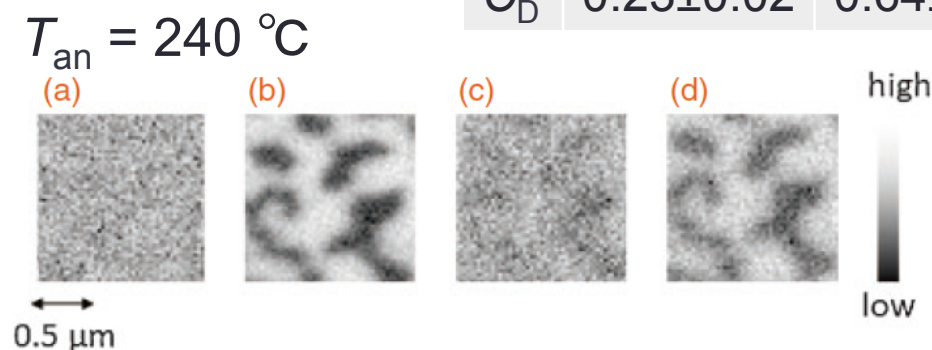
	Bright	Dark
$C_A$	$0.65 \pm 0.01$	$0.36 \pm 0.02$
$C_D$	$0.23 \pm 0.02$	$0.64 \pm 0.04$

AFM像

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



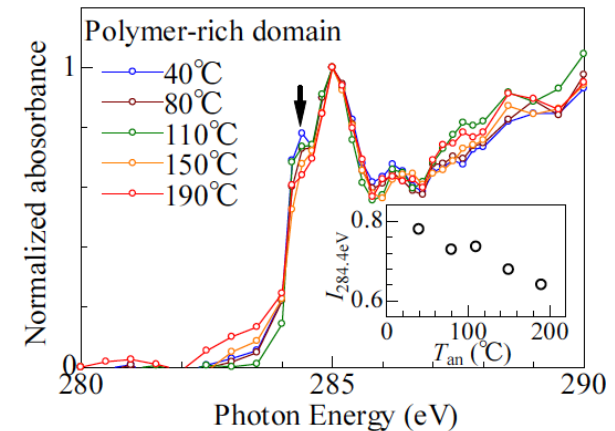
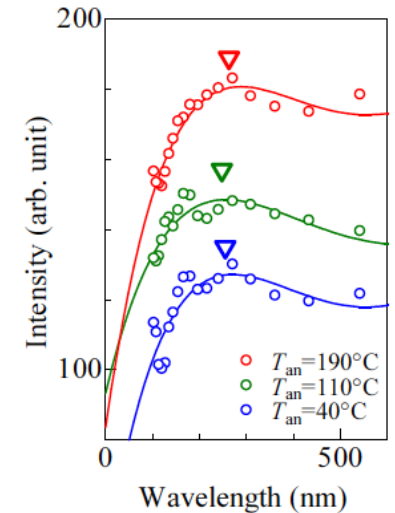
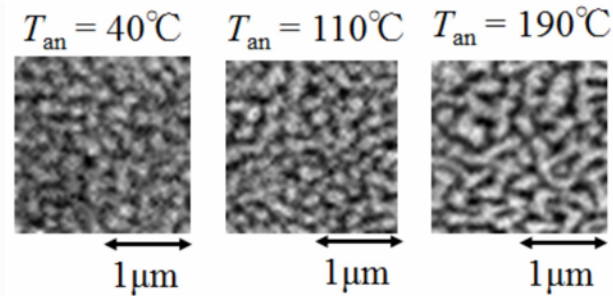
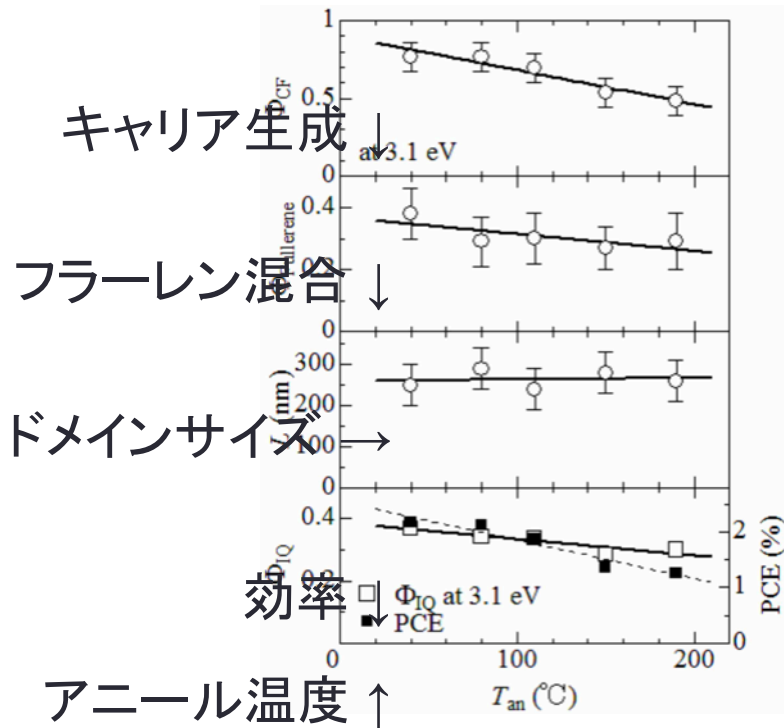
0.5 μm





# 応用研究1: 有機薄膜太陽電池の分子混合状態

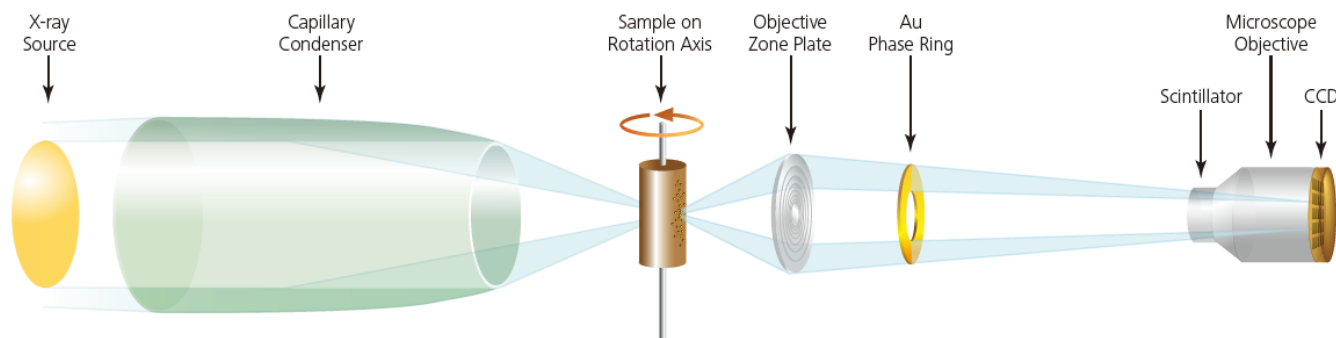
- ドメインサイズ (FFTにより得られるスケール) は変わらない
- ポリマーリッチ相のフラーレン混合比が低下



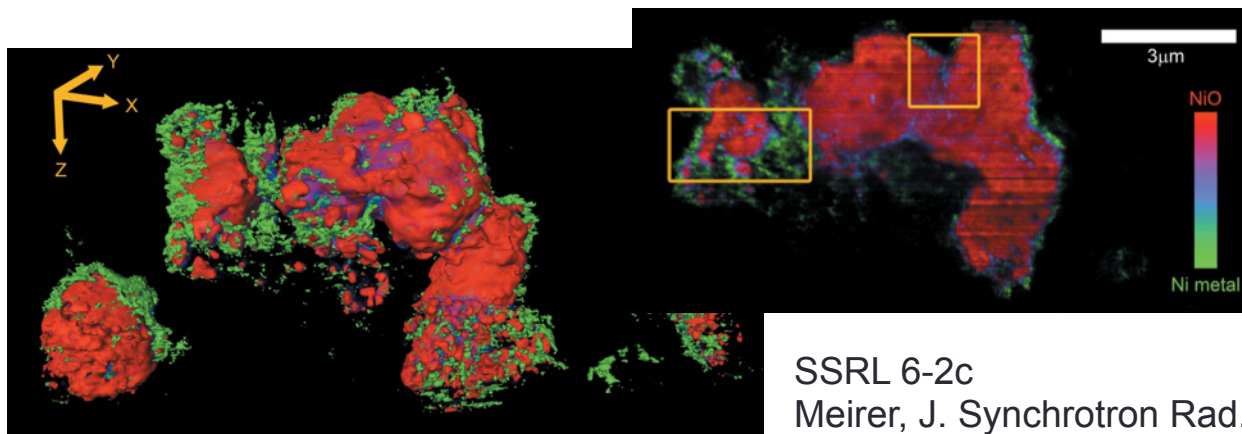
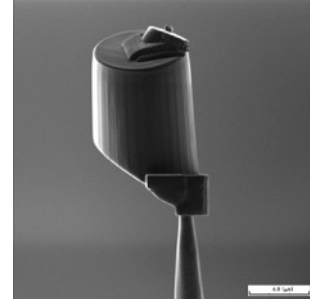
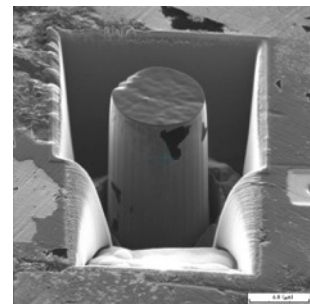
- 低温では相分離は完全には起こっておらず、「混ぜている」方が太陽電池としての効率が高い

# 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



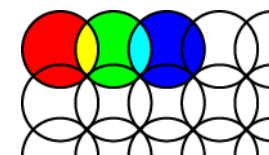
CT用FIB試料加工  
Φ10 μm cylinder  
mounted on a W tip



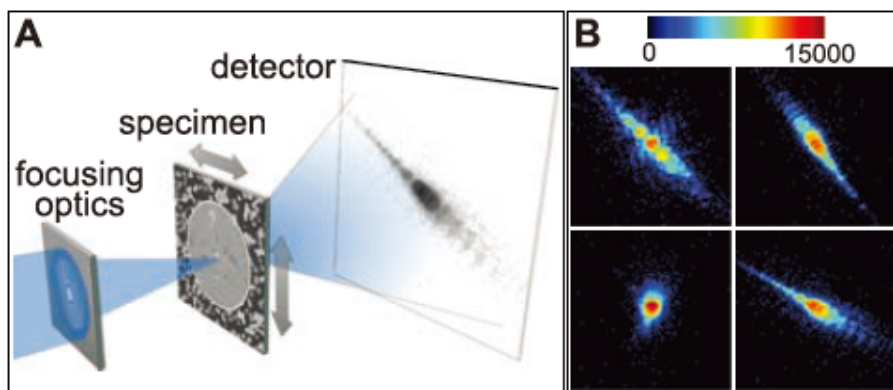
SSRL 6-2c  
Meirer, J. Synchrotron Rad. (2011).

# 将来展望2: Ptychography

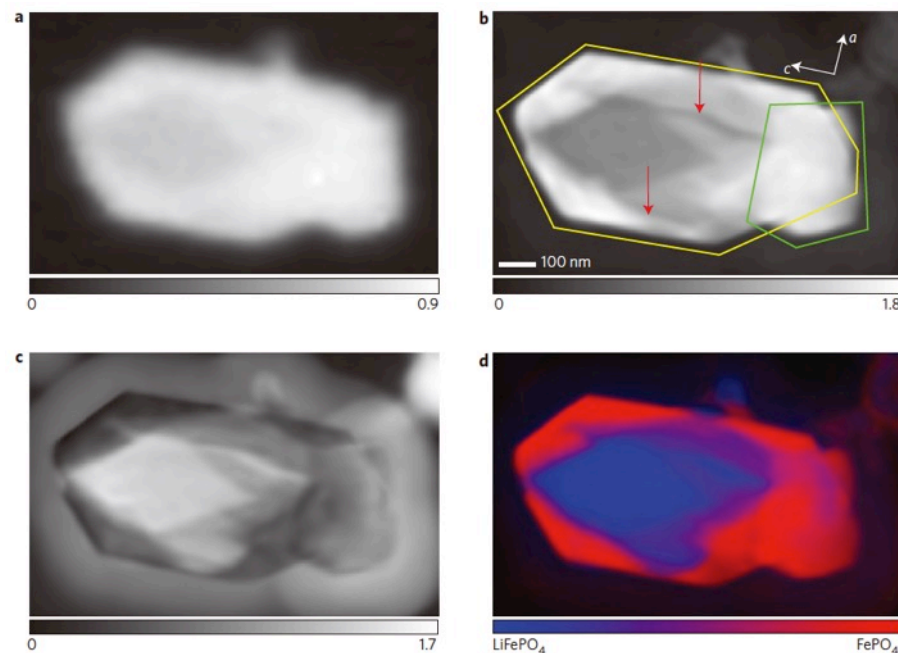
- STXM: 透過強度をsingle channelで検出
- Ptychography: 透過コヒーレント回折パターンを検出、のりしろスキャンして反復計算でconsistentになるよう位相回復
- 空間分解能: 軟X線 (700 eV) で5 nm、硬X線 (10.5 keV) で40 nm
- ハードウェア的にはSTXMの検出器を変えるだけ (ARコートなし背面照射CCDなど)



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