

2012B1395

BL19B2

## MYTHEN を利用した新しい粉末回折装置のカメラ半径の検討 Determination of Reasonable Camera Radius for Developing Powder Diffractometer Using 1-D Detector MYTHEN

大坂 恵一<sup>a</sup>, 佐藤 眞直<sup>a</sup>, 松本 拓也<sup>b</sup>, 広野 等子<sup>c</sup>, 川瀬 守弘<sup>a</sup>, 豊川 秀訓<sup>a</sup>  
Keiichi Osaka<sup>a</sup>, Masugu Sato<sup>a</sup>, Takuya Matsumoto<sup>b</sup>, Toko Hirono<sup>c</sup>, Morihiko Kawase<sup>a</sup>,  
Hidenori Toyokawa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>(公財)高輝度光科学研究センター, <sup>b</sup>(株)スプリングエイトサービス, <sup>c</sup>ボン大学  
<sup>a</sup>JASRI, <sup>b</sup>SPring-8 Service Co., Ltd., <sup>c</sup>University of Bonn

産業利用ビームラインに導入を検討しているオンライン 1 次元検出器 MYTHEN を利用した新しい粉末回折装置の設計上、最も重要な要素のひとつである「カメラ半径」の最適化検討のためのデータ収集を行った。その結果、検出器形状の影響を抑制し、良好なデータが取得できる条件を得ることができた。

キーワード： 粉末回折、新装置開発、自動化、高効率化、高度化

### 背景と研究目的：

SPring-8 の BL02B2 ならびに BL19B2 に設置されている粉末回折装置(大型デバイシェラーカメラ)は、数 mg 程度の極微量な試料でも電子レベルの精密構造解析が可能なデータが収集できる。そのため、学术界のみならず、産業界においても、新規材料開拓に必要な実験・解析技術として認知されている。我々は、BL19B2 の装置において、試料搬送・精密位置決めロボット「JukeBox」を開発し<sup>[1]</sup>、データ収集の高効率化・省力化を推進し、X 線を利用した実験に慣れていないユーザーでも高品質のデータを効率よく収集できる仕組みを作り上げた。我々は、利便性のさらなる向上を目指し、2012 年度より「オンライン検出器」を用いた新しい粉末回折装置(以下、新回折計)の開発をスタートした。検出器として導入を検討している MYTHEN<sup>[2, 3]</sup>は、Swiss Light Source の Materials Science ビームライン(MS-X04SA)の粉末回折用検出器として開発された 1 次元固体 Si 検出器である。我々は、この検出器の特徴である高速時分割測定を応用した新しい結晶粒度評価法を開発し<sup>[4]</sup>、新回折計実現に向けてより具体的な設計の段階を迎えている。

この設計において重要なパラメータの一つがカメラ半径である。MYTHEN を用いた回折計では、X 線検出部の形状は 7 mm×64 mm の平面であるため、検出器の配置は理想的な「円筒形」ではなく、いわゆる「多角形」様となる。この「円筒形」と「多角形」の形状差は、主に回折線が観測される角度 2θ の補正に影響するが、カメラ半径を大きくすることによってその影響を小さくできると同時に、角度分解能が向上する利点がある。しかしながら、1 個の MYTHEN で観測できる回折角の幅が狭くなるので、広角のデータを測定するためには、多数の MYTHEN が必要になる。それに伴う導入コスト増加は、新装置導入を検討する際の大きな障壁になってしまう。そこで本実験では、MYTHEN を用いた回折計において、カメラ半径が回折角補正および角度分解能に与える影響を明確にし、新回折計に最適なカメラ半径を検討するためのデータ収集を目的とした。

### 実験：

実験装置の概略図を図 1 に示す。実験は SPring-8 産業利用 I ビームライン BL19B2 第 2 実験ハッチに設置されている Huber 社製多軸回折計を用いて行った(図 1(a))。MYTHEN 検出器は、多軸回折計の 2θ 軸(以下、2θ<sub>H</sub> 軸)上に設置した。2θ<sub>H</sub> 軸上には MYTHEN の位置を変更してカメラ半径を調整するためのレールを設置した。X 線のエネルギーは 30 keV、ビームサイズは大型デバイシェラーカメラで用いるものと同じ鉛直 0.3 mm×水平 3 mm に設定し、MYTHEN の下流側直前にも水平幅可変スリットを設けて検出される回折 X 線の幅を制限し、大型デバイシェラーカメラで測定するデータと同等の幅にした。試料は NIST 標準試料 CeO<sub>2</sub> 粉末(結晶粒径：約 380 μm)で、ガラスキャピラリーに封入した。

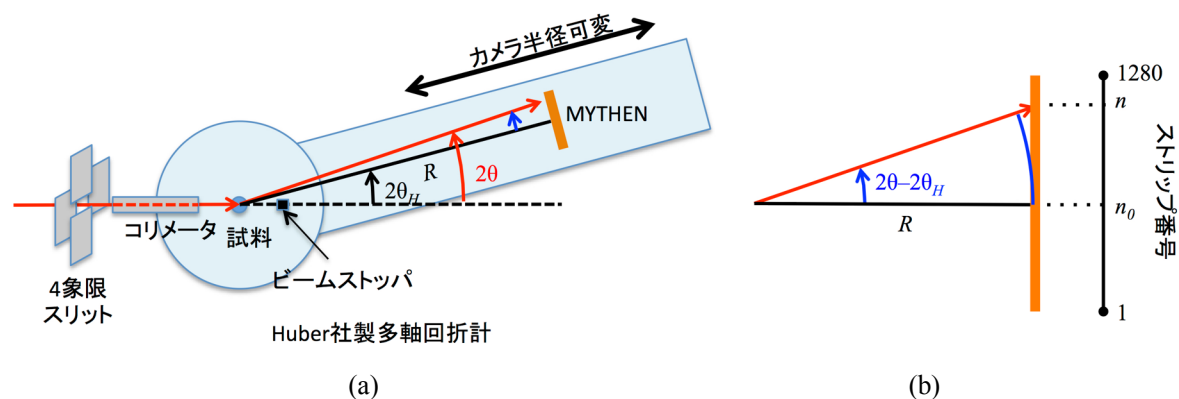


図1 実験装置の概略図. (a)実験ホール側から見た全体図, (b)検出器と回折 X 線の幾何学的関係を表す図.

MYTHEN で観測されるデータは、検出器上の位置を回折角  $2\theta$  に変換して評価する必要がある。MYTHEN では、X 線検出部の長辺 (64 mm) の方向に 0.05 mm 間隔で検出素子 (ストリップと呼ぶ) が 1280 個設けられ、1 次元検出器として機能する。1 ストリップあたりの回折角幅  $\Delta\phi$  は、図 1(b) で示した回折 X 線と MYTHEN 検出面の幾何学的な関係を用いて、以下の式で表される。

$$\Delta\phi = \tan^{-1}(d/R) \quad (1)$$

ここで  $d$  はストリップ間距離 (すなわち 0.05 mm) である。本研究では、ストリップ番号  $n$  に対応する回折角  $2\theta$  を以下の式で定義する。

$$2\theta = 2\theta_H + (n - n_0) \times \Delta\phi \quad (2)$$

ここで  $2\theta_H$  は多軸回折計の  $2\theta$  軸の角度位置、 $n_0$  は  $2\theta_H = 0$  としたときのダイレクトビーム位置で求めることができる。(1)式は MYTHEN の検出面が平面状であることを前提としているので、(2)式で求められる  $2\theta$  は、検出面の端に近づくにしたがって、本来の  $2\theta$  との差が顕著になる。本実験では、この差を、MYTHEN の形状に由来する回折角補正のカメラ半径依存性として議論する。

カメラ半径  $R$  は、ダイレクトビームの位置 ( $2\theta = 0$ ) を  $2\theta_H \neq 0$  以外の位置で受光した際のストリップ番号  $n$  がわかれば、(1)(2)式を用いて計算できる。本実験では、カメラ半径を、344.28 mm, 504.92 mm, 711.06 mm の 3 通りに設定し、 $2\theta_H$  軸を一定の角度間隔で移動させて、広角の粉末回折プロファイルを測定した。これは、上記光学条件と同等の条件で測定された大型デバイシェラーカメラ (同じ第 2 実験ハッチに設置。カメラ半径 286.48 mm) のデータと比較するためである。

### 結果および考察：

測定された粉末回折プロファイルは、(1)(2)式を用いて回折角  $2\theta$  における回折強度に変換した後、観測されたすべての回折ピークに対してプロファイルフィッティングを行った上で、回折角補正および角度分解能の評価を行った。

まず、プロファイルフィッティングで得られたピーク位置と、本実験の実験条件において理論計算で得られるピーク位置との差を「回折角補正」 $\Delta 2\theta$  と定義して、図 2 を用いて議論する。図 2(a) は、3 通りのカメラ半径に対する  $\Delta 2\theta$  を回折角  $2\theta$  に対してプロットしたものである。これを見ると、カメラ半径が大きくなるほど、 $\Delta 2\theta$  の分布は相対的に小さくなっている。このような  $\Delta 2\theta$  の分布の特徴から、検出器の形状に由来する回折角のずれが支配的であることが推測できる。ここで、回折角補正の大きさが  $|\Delta 2\theta|$  よりも小さい回折ピーク数の百分率を  $P(|\Delta 2\theta|)$  と定義し、図 2(b) としてプロットした。例えば、カメラ半径が 504.92 mm の場合、回折角補正が  $\pm 0.005^\circ$  以内である回折ピークは、全体の約 45% という意味である。カメラ半径が大きくなるにつれて、回折角補正値は小さくなる傾向が見られる。特に、カメラ半径が概ね 500 mm を超えると、回折角補正はすべての回折ピークに対して  $\pm 0.01^\circ$  以内となる

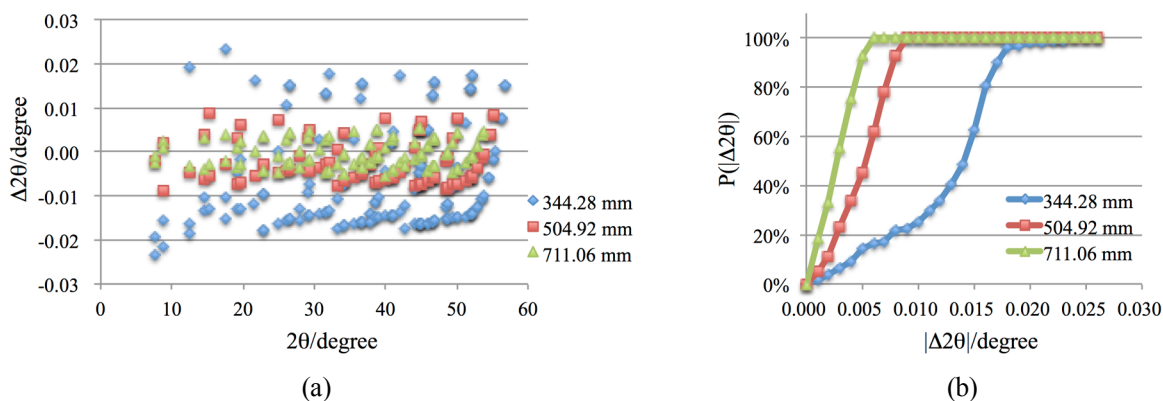


図2 MYTHEN を用いて測定した粉末回折プロファイルの回折角補正. (a)回折角依存性, (b)回折角補正の大きさが $|\Delta 2\theta|$ よりも小さい回折ピーク数の百分率  $P(|\Delta 2\theta|)$ .

ことがわかる。しかし、カメラ半径が小さい 344.28 mm の場合、 $\pm 0.01^\circ$  以内の補正で収まるピークの割合は約 25% しかなく、すべてのピークを補正するには  $\pm 0.02^\circ$  より大きい補正が必要である。一方で、700 mm 程度まで大きくしても、回折角補正值が小さくなる傾向は鈍化するように見える。前述の通り、カメラ半径を大きくすることは、検出器の導入コストを増やすことに直結する。したがって、実験データの質（ここでは、回折角補正を小さくすること）に対する費用対効果の観点から見れば、カメラ半径は 500–700 mm の間で検討すべきである。

次に、角度分解能を議論するにあたり、回折ピークの半値幅を指標にして議論する。図 3 は、3 通りのカメラ半径で測定した回折ピークの半値幅を  $2\theta$  に対してプロットしたものである。比較対象として、同一の光学条件および試料を大型デバイセラーカメラ（イメージングプレート（IP）を使用）を用いて測定したデータに対する結果も示した。回折角が高角になるにしたがって、半値幅が緩やかに大きくなる傾向は、すべてのデータに対して共通の特徴である。特筆すべきは、IP で観測されたものに比べて、MYTHEN で観測された回折ピークは半値幅が総じて格段に小さいことである。このことから、MYTHEN を導入することによって、IP を用いた大型デバイセラーカメラでは困難であった、回折角が近接したピークの分離が容易となることが期待できる。特に、SPring-8 の特徴である高エネルギー（=短波長）X 線を用いた粉末回折実験では、回折ピークの重畳がデータ解析を難しくしている場合があり、この問題を解決できるのはユーザーにとって大きな利点となる。なお、MYTHEN のカメラ半径を大きくすると、半値幅が小さくなる傾向があるが、検出器の違いによる差に比べれば、

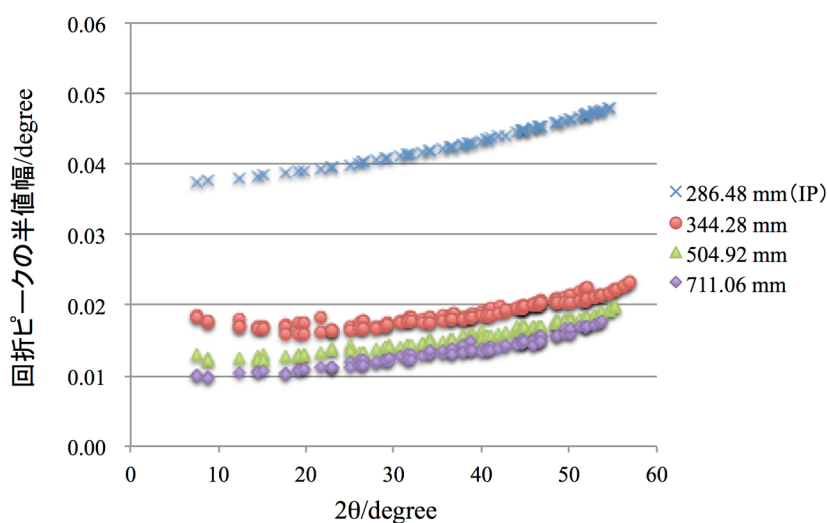


図3 粉末回折ピークの半値幅の回折角依存性.

その効果は小さい。したがって、角度分解能の観点から見れば、カメラ半径は 300–700 mm の間であれば IP を凌ぐ十分な性能を発揮すると言える。

以上の回折角補正および角度分解能の解析を踏まえて、新回折計のカメラ半径は 500–700 mm が適していると結論した。

**今後の課題：**

本実験の成果は、産業利用ビームラインに将来導入を計画しているオンライン検出器型粉末回折測定装置の開発にフィードバックされる。この装置の開発にあたって、今後は、「検出器のフォトン計数効率の検証」に関する実験が必要である。特に、SPring-8 の特徴である高エネルギー領域の X 線に対する計数効率を実測することは重要である。

**参考文献：**

- [1] K. Osaka, T. Matsumoto, K. Miura, M. Sato, I. Hirose and Y. Watanabe: *AIP Conference Proceedings*, **1234**, 9-12 (2010).
- [2] B. Schmitt, Ch. Brönnimann, E.F. Eikenberry, F. Gozzo, C. Hörmann, R. Horisberger, B. Patterson: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, **501**, 267–272 (2003).
- [3] <http://pilatus.web.psi.ch/mythen.htm>
- [4] 大坂 恵一, 佐藤 眞直, 松本 拓也, 広野 等子, 川瀬 守弘, 豊川 秀訓 : SPring-8/SACLA 利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report) , **4**, 75–78 (2016).

©JASRI

---

(Received: March 25, 2016; Early edition: May 25, 2016;  
Accepted: June 24, 2016; Published: July 25, 2016)