

あいちシンクロトロン光センター成果発表会

2016年3月9日(水) ミッドランドホール

BL5S2

# 粉末回折ビームラインにおける 平面型二次元検出器の4連装化

井田 隆<sup>1,2,3</sup>, 尾野翔器<sup>1</sup>, 八反大貴<sup>1</sup>, 和智健人<sup>1</sup>,  
立木翔治<sup>2</sup>, 中西裕紀<sup>2</sup>, 佐久間靖博<sup>2</sup>, 和田明生<sup>2</sup>,  
砥綿真一<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター



<sup>2</sup> 科学技術交流財団 シンクロトロン光センター



<sup>3</sup> International Centre for Diffraction Data



# 内容

## 背景

放射光粉末回折計，装置スタディ，検出器  
測定誤差とデータ解析

## ピクセル型二次元検出器 4 連装化の概要

## 実験と解析の例

Sulyanov *et al.* (1994) の方法

PILATUS 強度データのマッピング

平均ピクセル強度とその標準偏差の算出

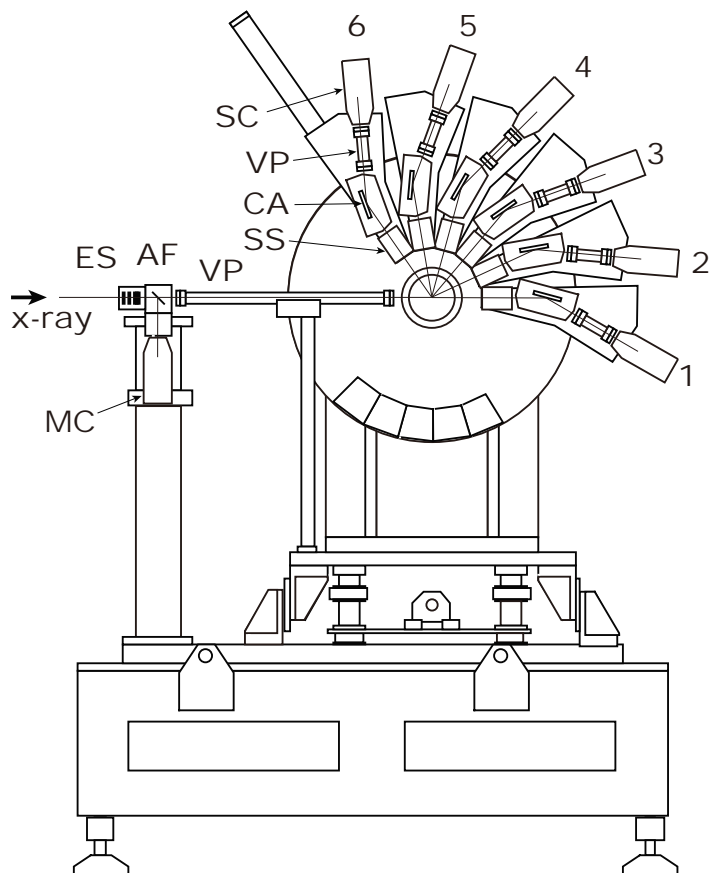
区分データの接続と重みつき最小二乗フィッティング

平面型検出器の位置と角度の調整

## まとめ

# 背景 1 放射光粉末回折計

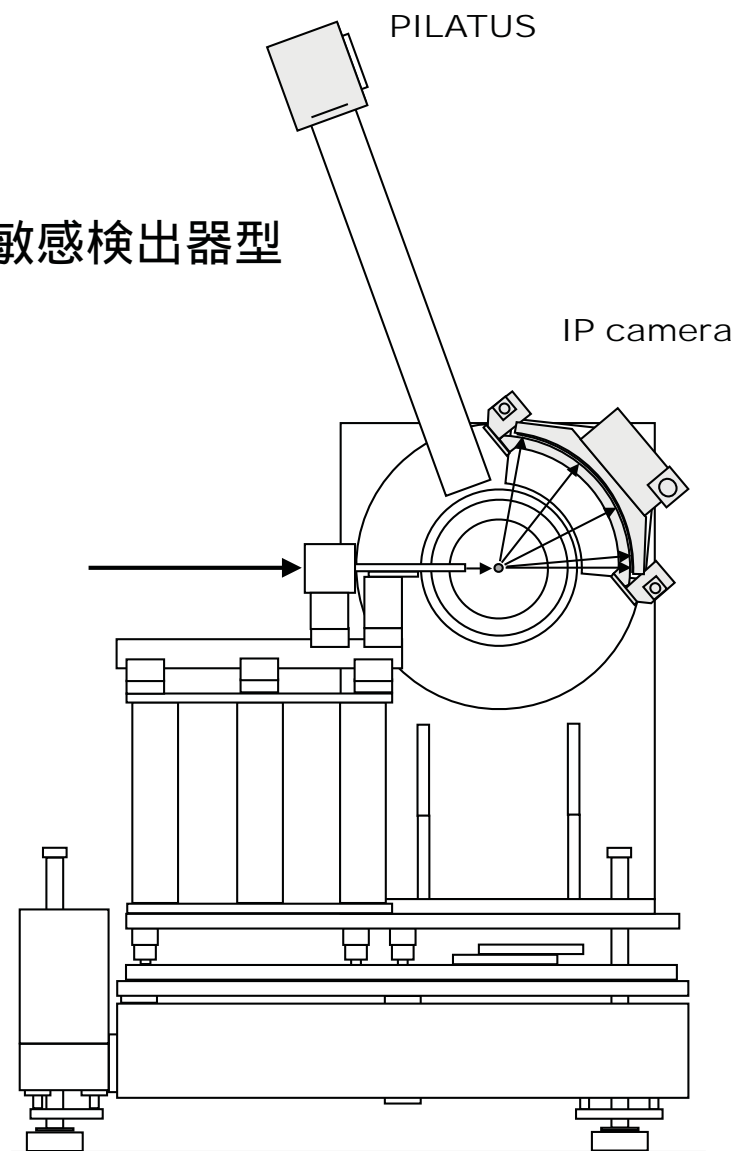
## マルチアナライザー型



BL-4B2

分解能  
バックグラウンド  
× 測定時間

## 位置敏感検出器型

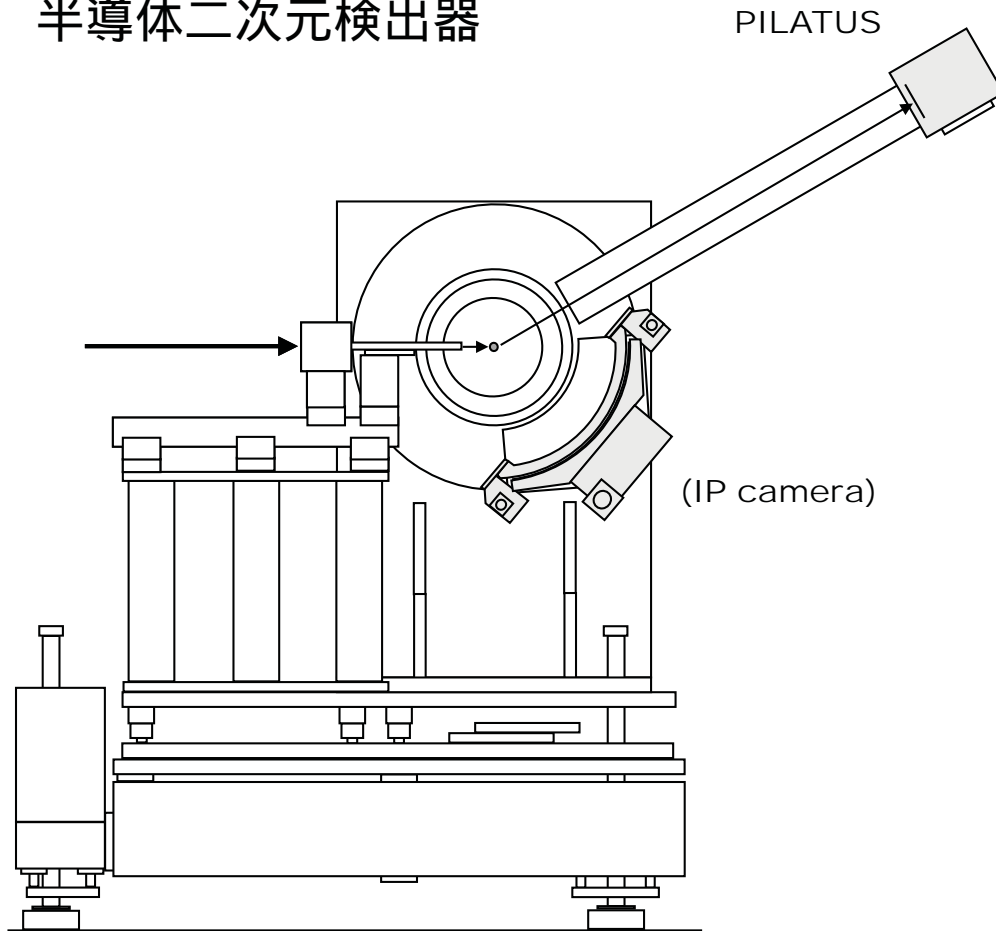


AichiSR  
BL5S2

分解能  
× バックグラウンド  
測定時間

# 背景 1 AichiSR BL5S2 装置スタディ

半導体二次元検出器

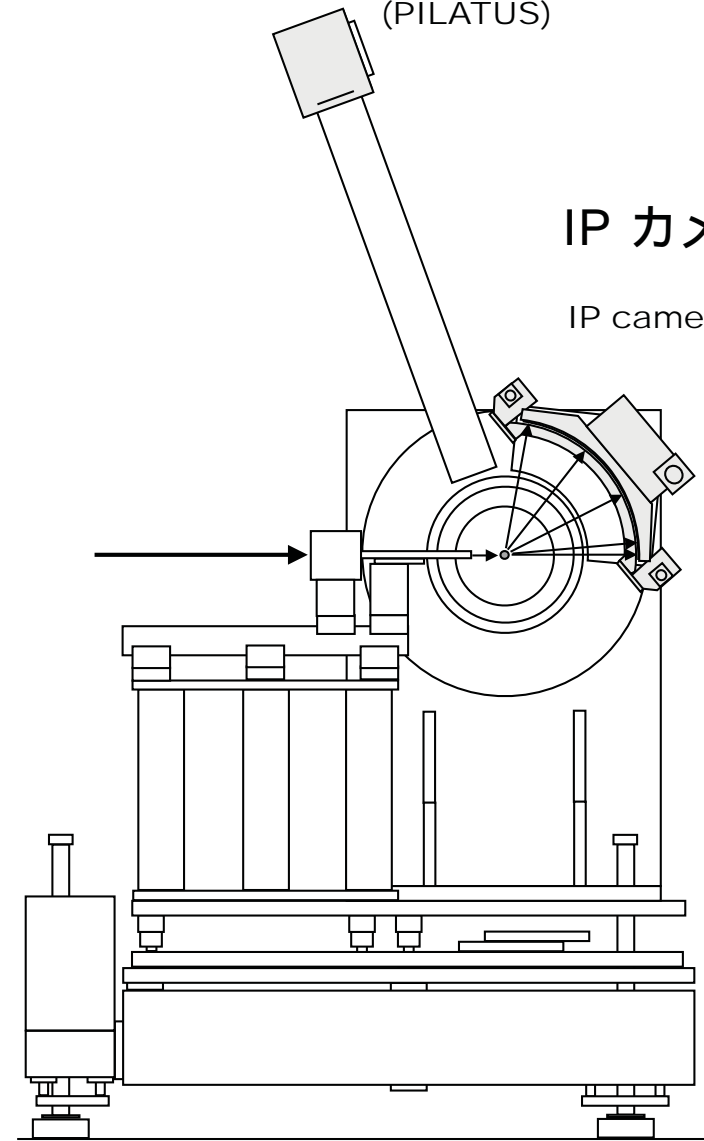


- ~ 分解能
- × ~ バックグラウンド
- ~ 測定時間
- 将来性・信頼性

(PILATUS)

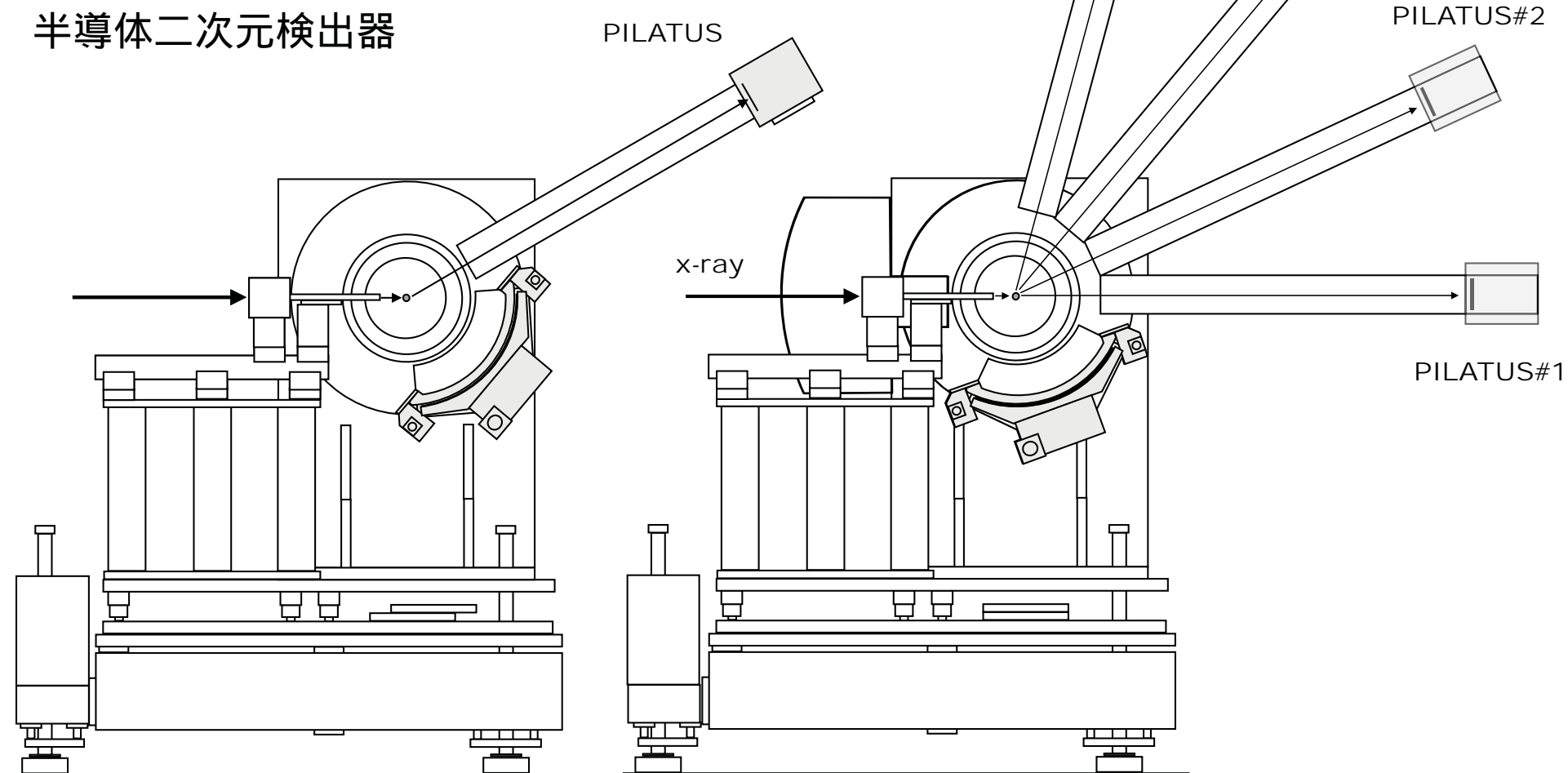
IP カメラ

IP camera



- 分解能
- × バックグラウンド
- 測定時間
- × 将来性・信頼性

# 背景 1 半導体二次元検出器四連装化



AichiSR  
BL5S2

分解能  
バックグラウンド  
測定時間  
信頼性



AichiSR  
BL5S2

分解能  
バックグラウンド  
測定時間  
信頼性

## 背景 2 測定誤差とデータ解析

粉末回折測定 of 系統誤差

概ね解決されてきた。

粉末回折測定 of 統計誤差

大強度，高分解能，微量試料測定ほど誤差評価が困難

---

最小二乗法の粉末回折データ解析への応用 [Rietveld, 1969] :

放射光粉末回折データでは構造パラメータの誤差が過小評価される傾向

さいゆう

最尤推定法の粉末回折データ解析への応用 [Ida & Izumi, 2011] :

統計誤差モデルが未知パラメータを含んでも

観測されたデータから統計モデルを最適化できる。

構造パラメータの誤差を正しく推定しうる。

誤差モデルが正しくなければ無意味かもしれない。

---

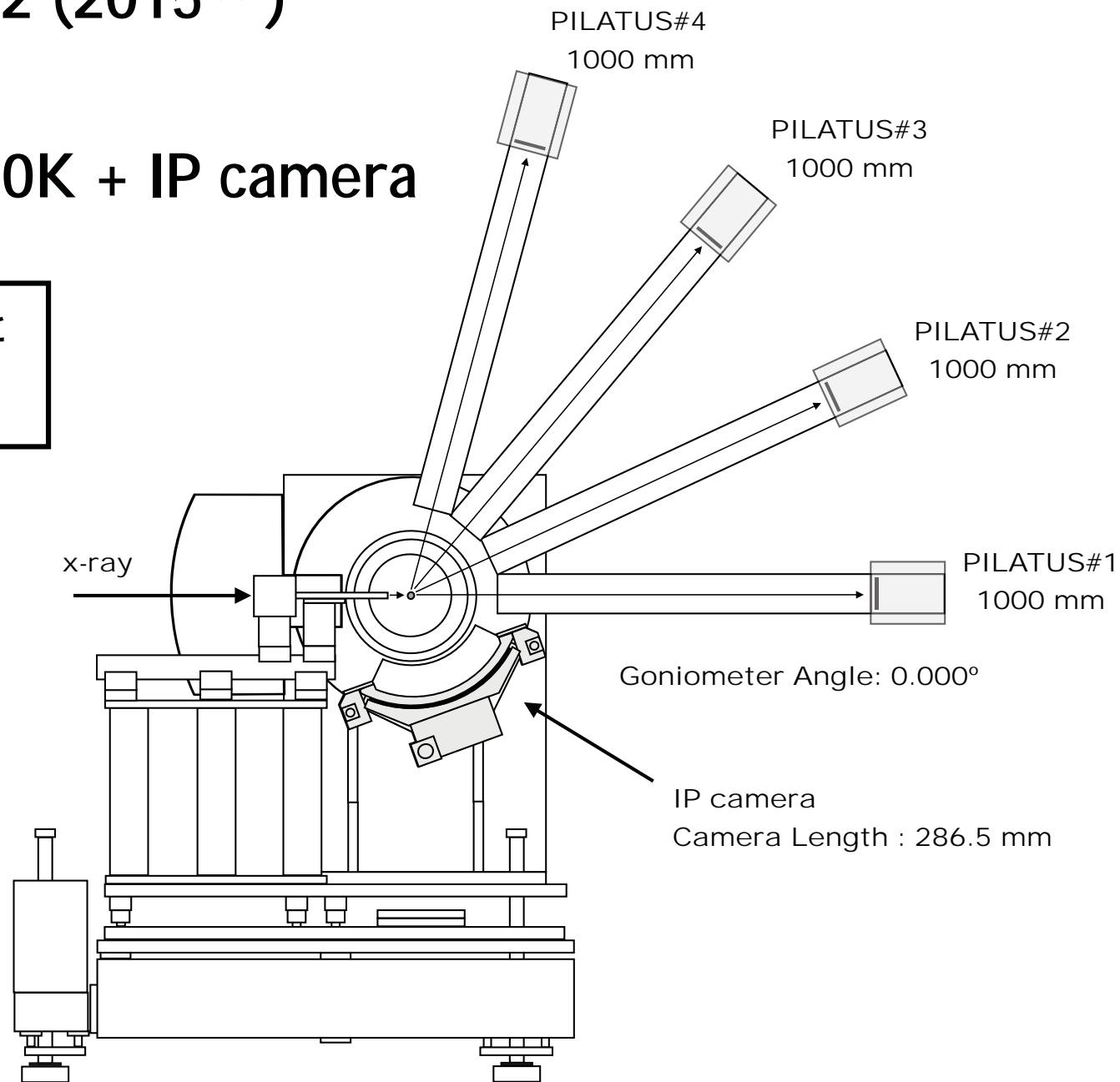
二次元検出器を使えば観測強度の統計的な変動を実測しうる。

最小二乗法でも最尤構造推定が可能

# AichiSR BL5S2 (2015 ~)

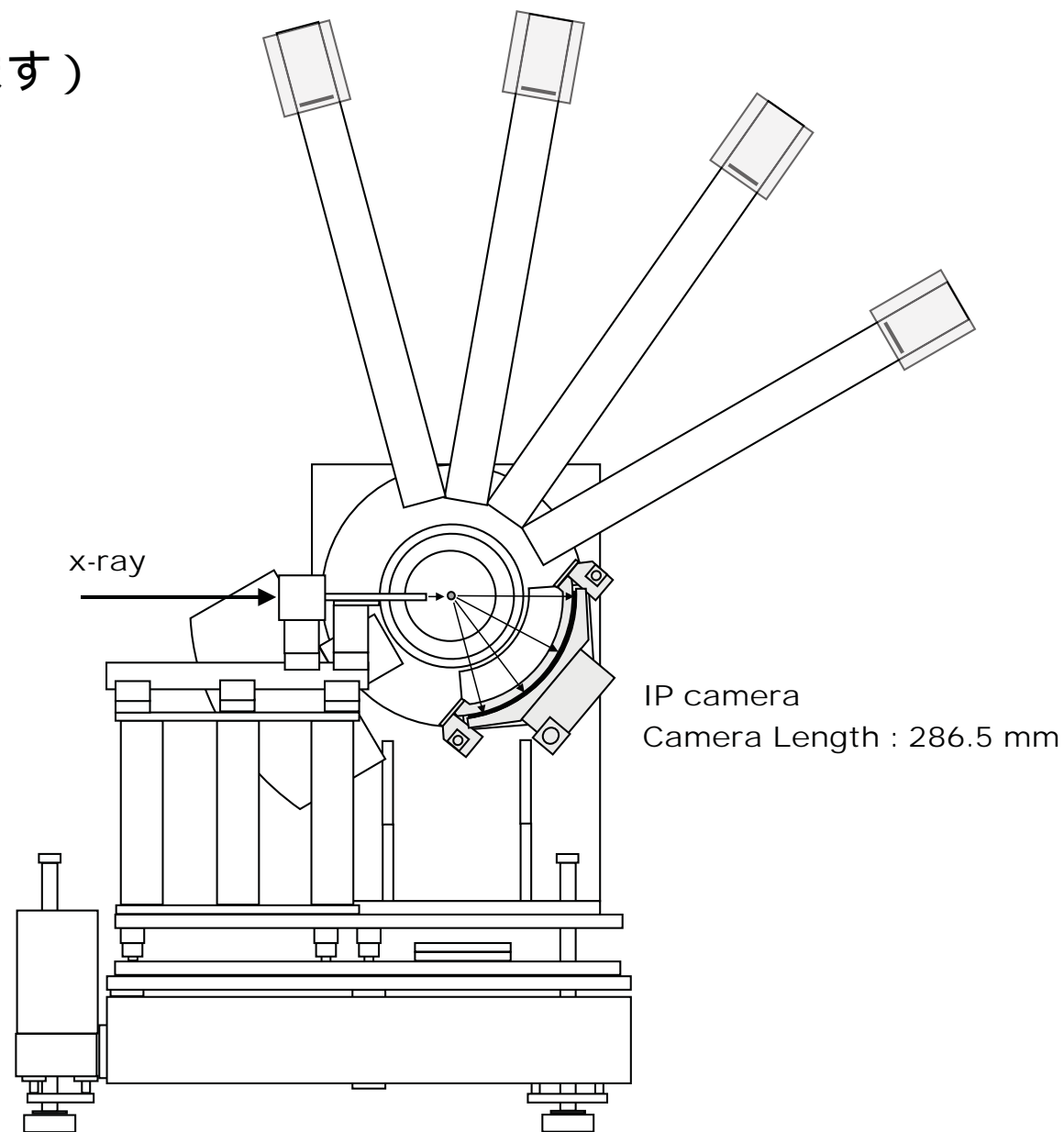
## 4-PILATUS100K + IP camera

PILATUS が主力と  
なりました。



# AichiSR BL5S2 の 4-PILATUS100K + 円筒型 IP カメラ

( IP カメラも使えます )

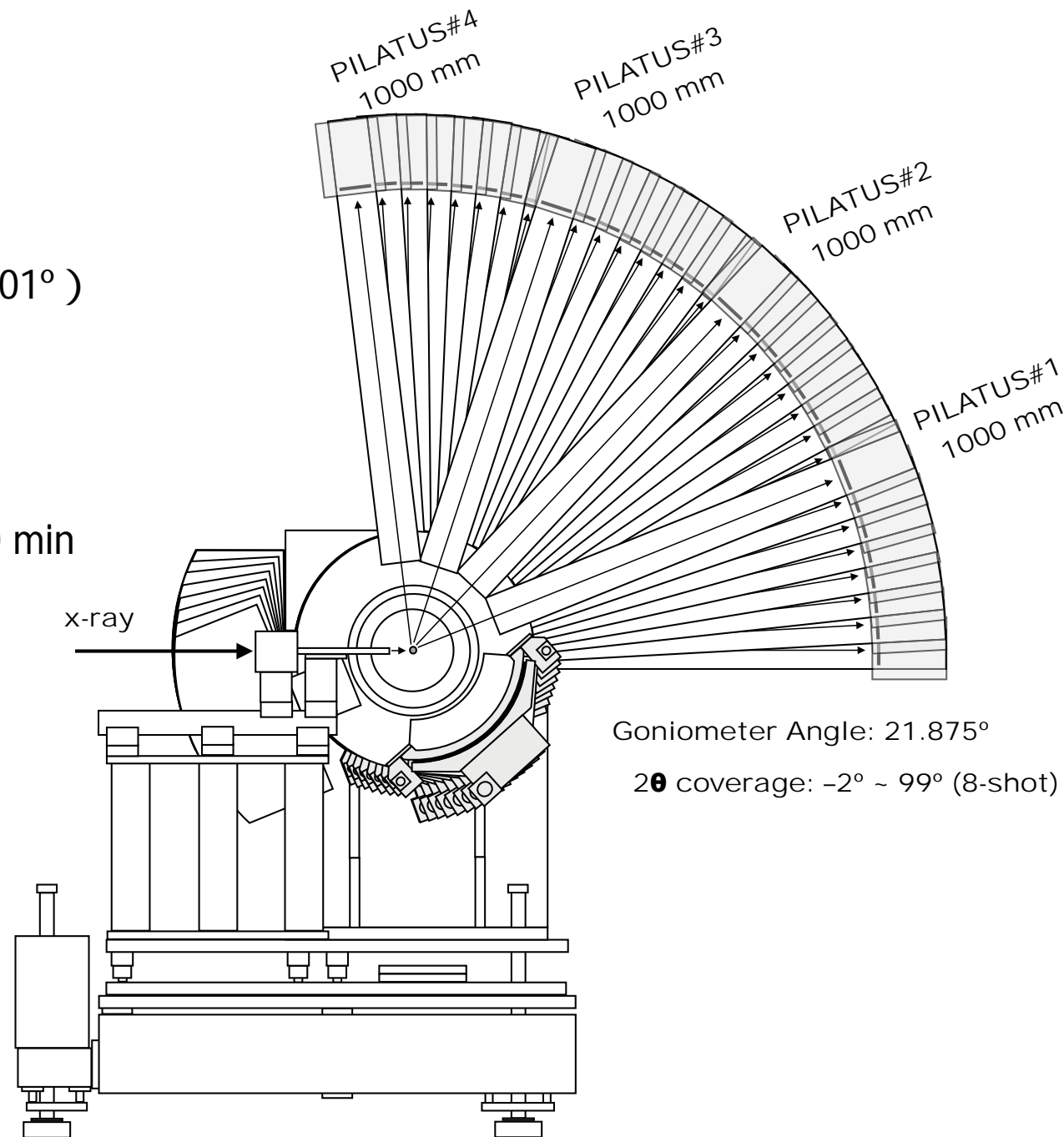




PILATUS を使った  
高分解能測定  
(ピクセル分解能  $0.01^\circ$ )

8 ショットで  
 $-2^\circ \sim 99^\circ$

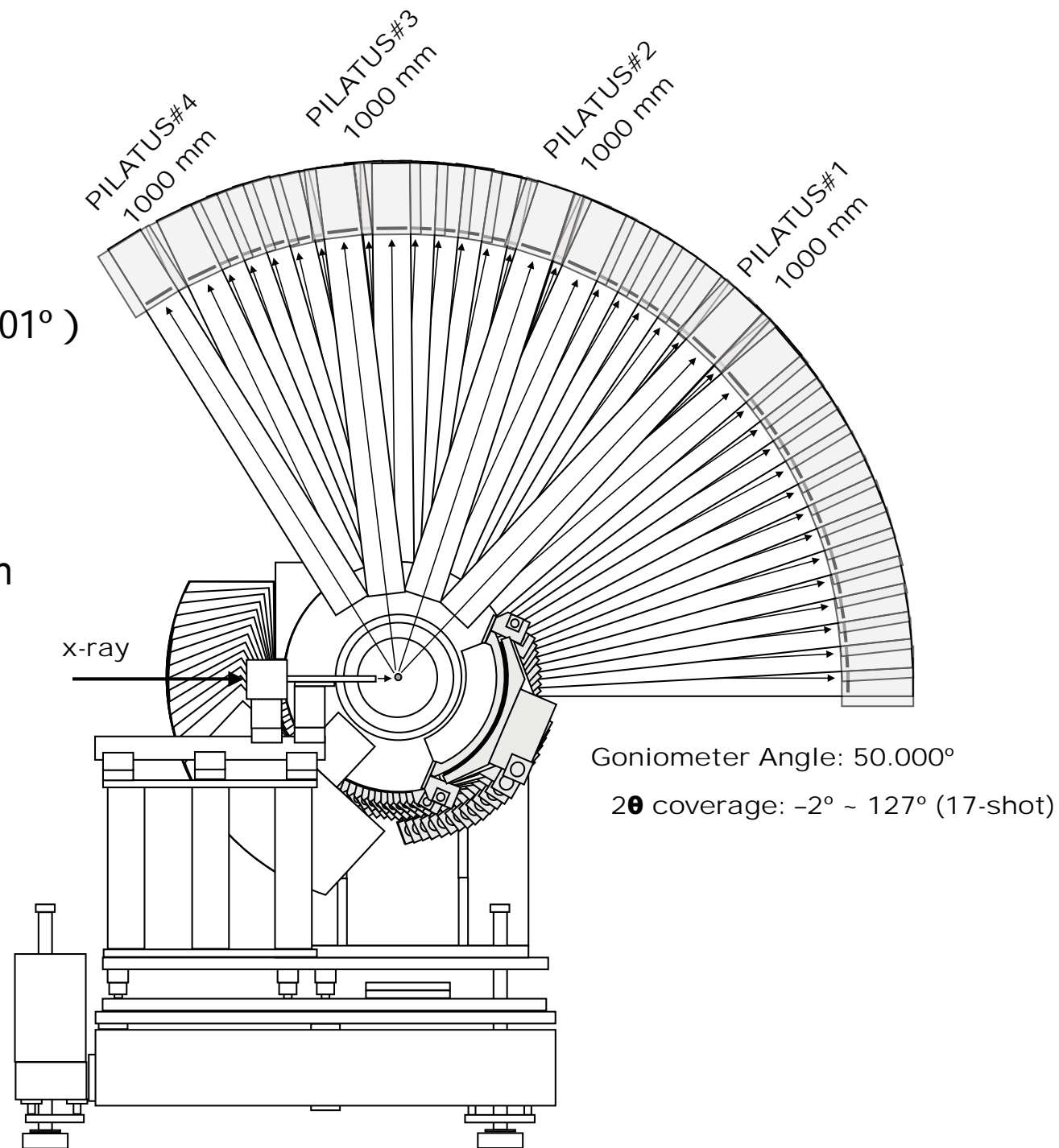
測定時間の目安 : 30 min



PILATUS を使った  
高分解能測定  
(ピクセル分解能  $0.01^\circ$ )

17 ショットで  
 $-2^\circ \sim 128^\circ$

測定時間の目安 : 1 h



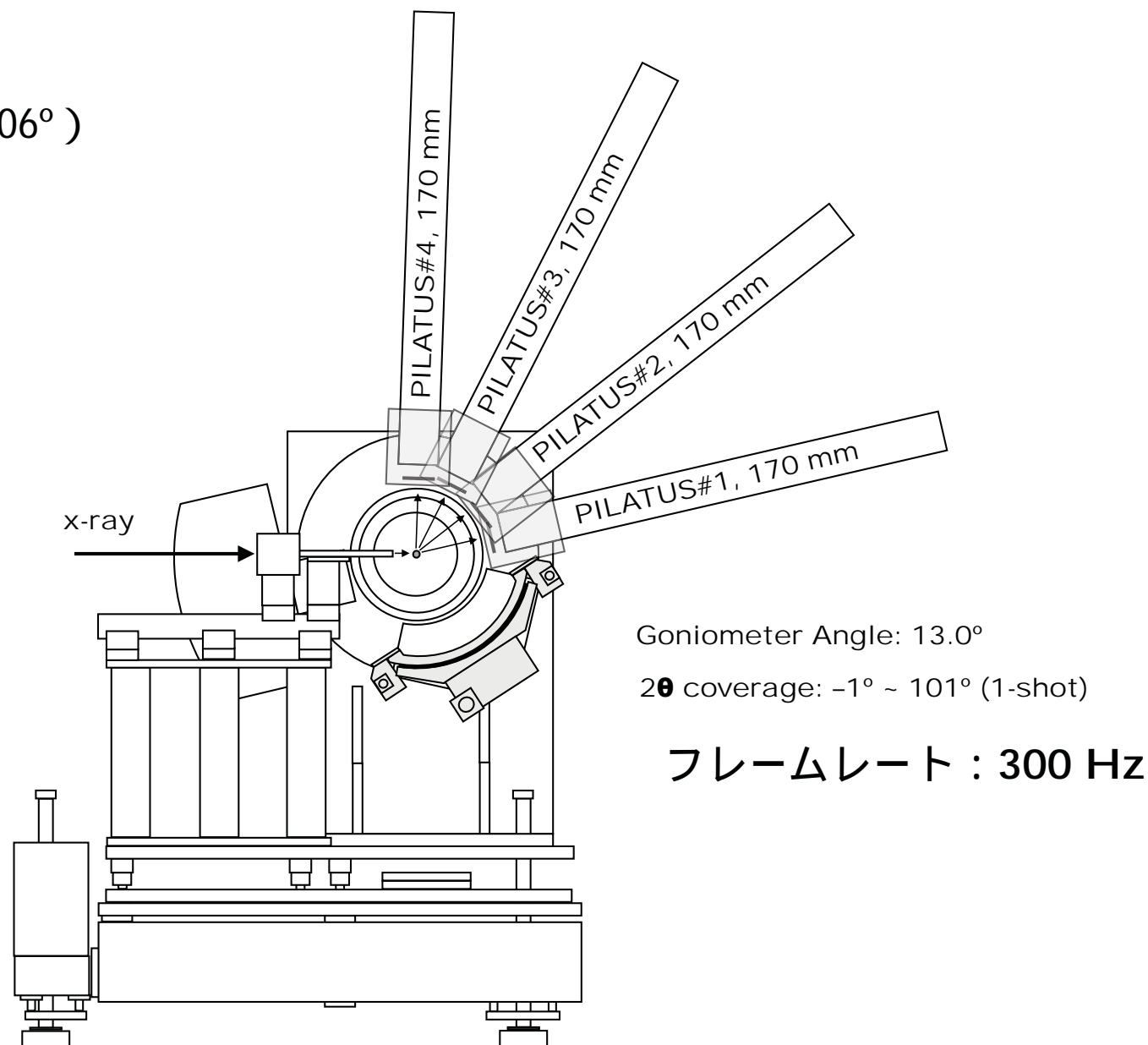
# AichiSR の 4-PILATUS 100K

ワンショット配置  
(ピクセル分解能  $0.06^\circ$ )

1ショットで  
 $-1^\circ \sim 101^\circ$

最大 100 試料連続  
自動測定可能  
になる予定

測定時間の目安：  
10-20 s

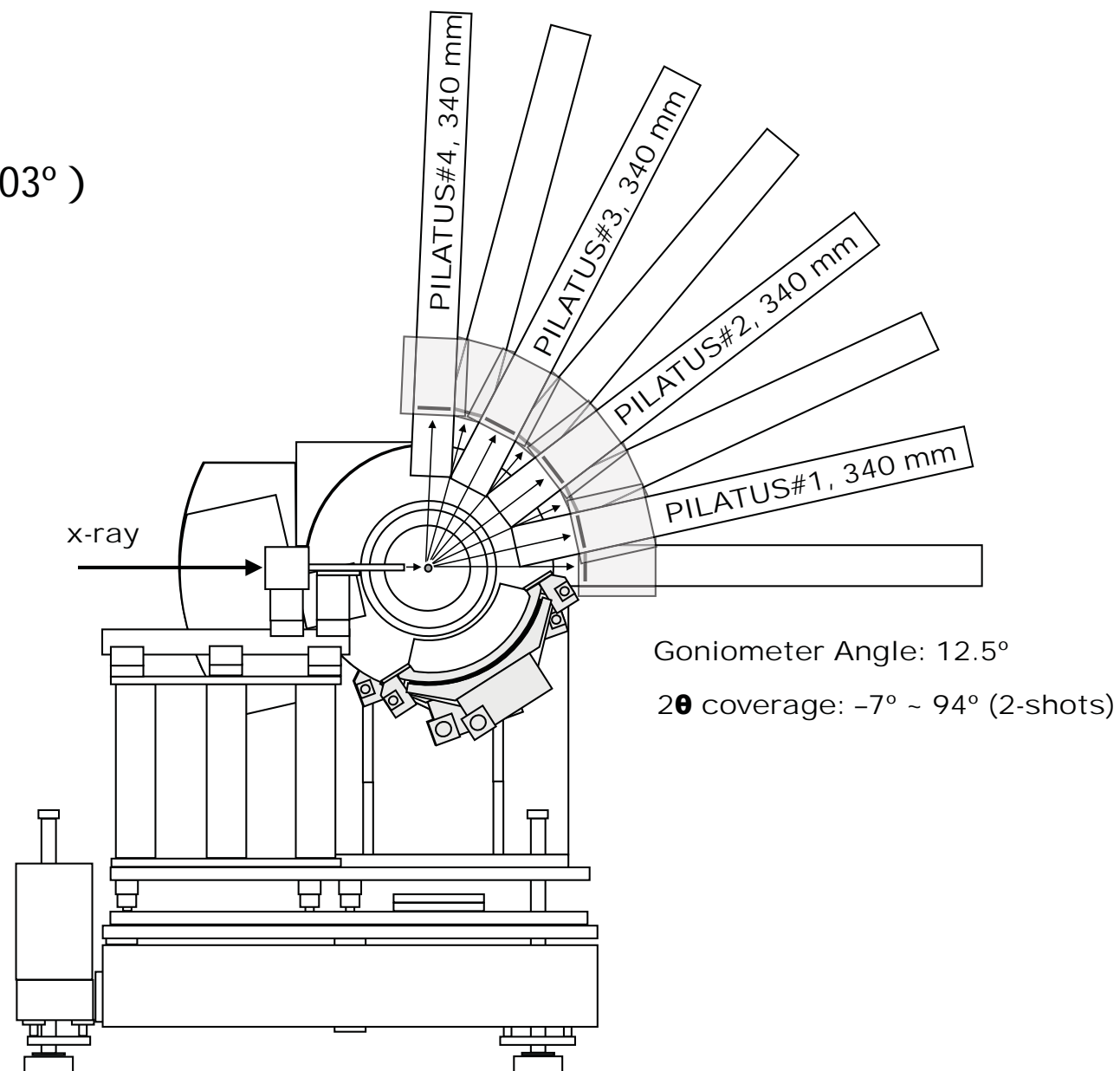


# AichiSR の 4-PILATUS 100K

オススメ配置  
中分解能測定  
(ピクセル分解能  $0.03^\circ$ )

2ショットで  
 $-7^\circ \sim 94^\circ$   
あるいは  
 $-1^\circ \sim 100^\circ$

測定時間の目安：  
3 min



# 二次元ピクセル強度データの処理

Sulyanov *et al.* (1994) の方法

すべてのピクセルの各ピクセル毎に中心位置の  $2\theta$  値を計算し、  
ピクセル強度に非球面（カメラ長）補正，斜入射補正，偏光補正をかけ，  
離散的な  $2\theta$  値で区切った「強度 bin」の該当する bin に足しこみ，  
同時に同じ区切りの「ピクセル数 bin」の該当する bin に 1 を足す。  
最後に bin ごとに積算強度を積算ピクセル数で割る  
子午線位置での仮想的な平均ピクセル強度が求まる。

平面型検出器のピクセル  $2\theta$  と補正因子（直線偏光を仮定）：

$$2\theta = \arccos \frac{R \cos 2\Theta - Y \sin 2\Theta}{\sqrt{R^2 + X^2 + Y^2}}$$

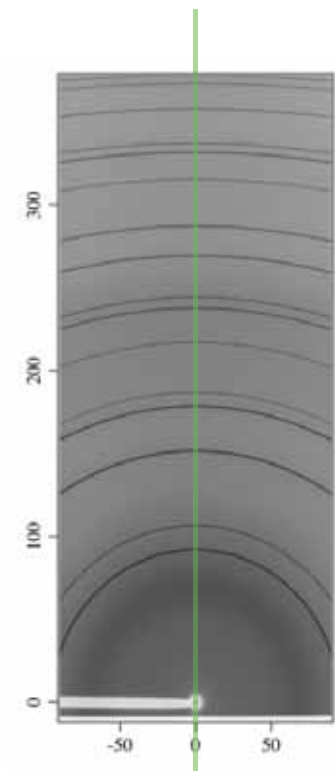
$$f_{\text{flat}}(X, Y) = \frac{(R^2 + X^2 + Y^2)^{3/2} (R^2 + Y^2)}{R^5}$$

$R$  : カメラ中心距離

$2\Theta$  : カメラ中心角度

$X$  : ピクセル横方向位置

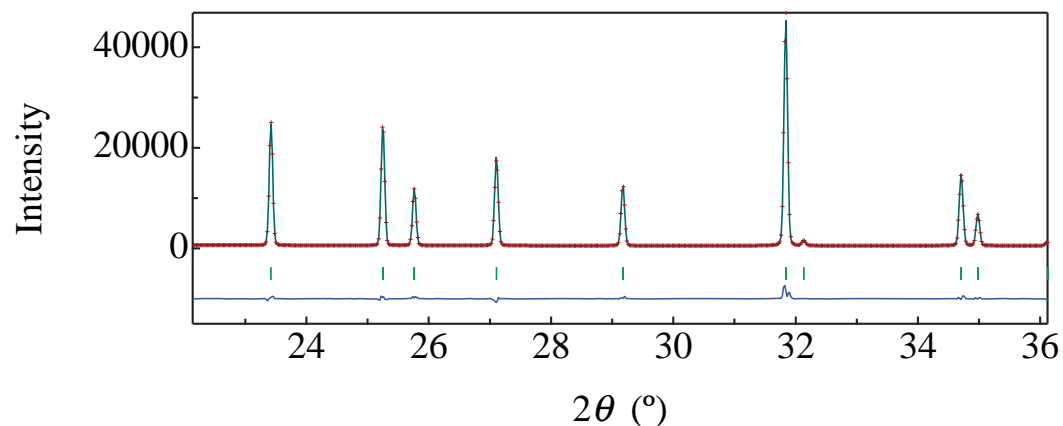
$Y$  : ピクセル縦方向位置



子午線

# 実験と解析

誤差の逆数の重みつきをつけた最小二乗法によるフィッティング



誤差	実験値	平均強度平方根
$R_{WP}$ (%)	0.86	2.81
$R_P$ (%)	2.93	1.88
$R_B$ (%)	3.61	3.14
S	2.98	1.08
$a$ (Å)	4.9307(4)	4.93026(9)
$c$ (Å)	5.4236(2)	5.42342(6)

RIETAN-FP (Izumi & Momma, 2007)

プロファイル : 対称擬 Voigt 関数

ピークシフト : 定数シフト

ピーク幅 : Caglioti *et al.* (1958)

バックグラウンド : 11 次多項式

石英, trigonal,  $P3_121$  (S.G. #152)

原子散乱因子 : 中性原子

分散補正 : Cromer & Liberman (1981)

等方性原子変位因子

← 有効数字少なめ

# PILATUS100K 四連装化の課題

検出器の調整と較正の高精度化・効率化

No.1 検出器の調整・較正は容易。

どこまで精度をあげられるか調査中。

No.2, No.3, No.4 検出器の較正は単純ではない。

ワンショット配置のデータ処理

複数の異なる手法を検討中

二次元データ 1次元データ化の効率化

検出器ごとの装置パラメータが決まれば後の処理は容易

検出器ごとに異なる感度の補正

データ接続の効率化

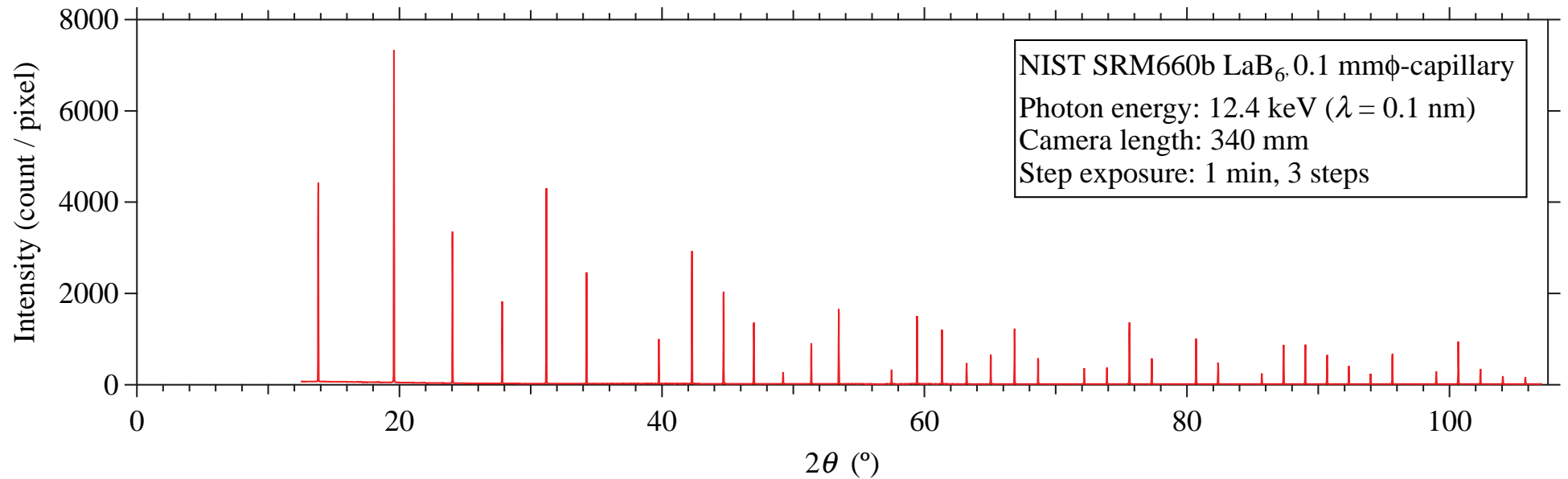
ずらして拡大縮小して平均化

ずれの原因          メカニズムの問題

将来はフーリエ変換を使った順逆フーリエ変換処理も？

# 実験と解析

## データの接続とピーク形状分析



実測回折強度図形

試料 LaB<sub>6</sub> @ RT

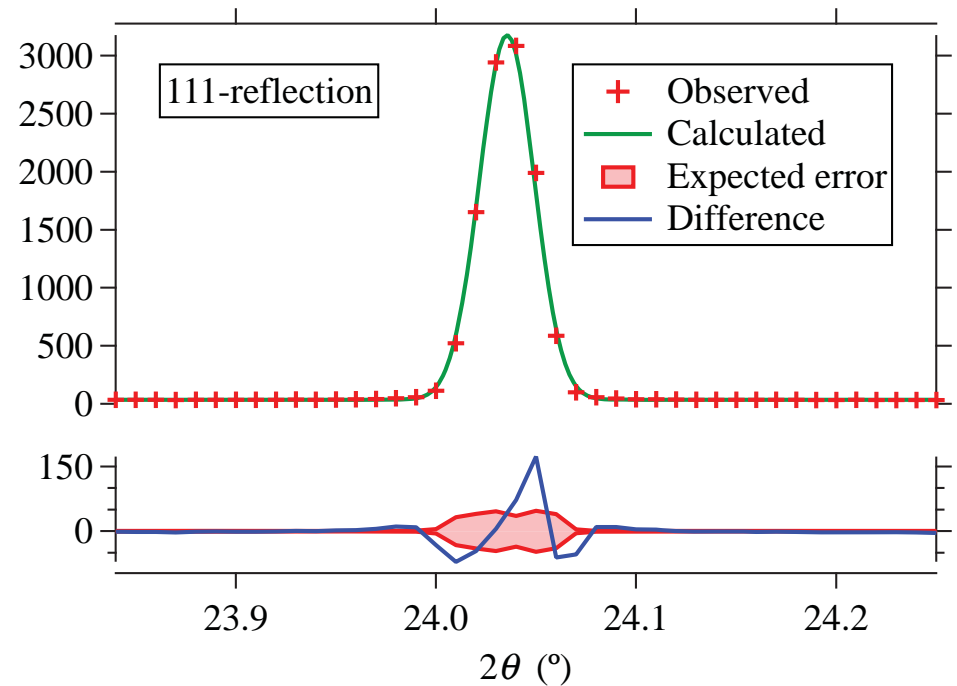
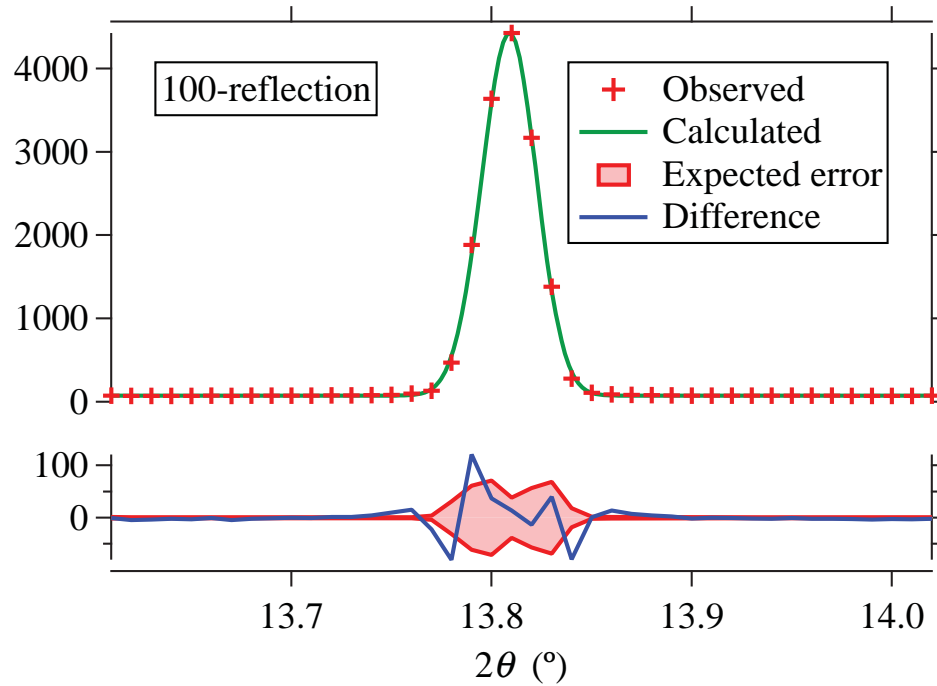
カメラ長 340 mm

露光時間 54 s x 3 times



# 実験と解析

## データの接続とピーク形状分析



ピーク形状モデル関数：

ベータ分布の確率密度関数

有界かつ連続

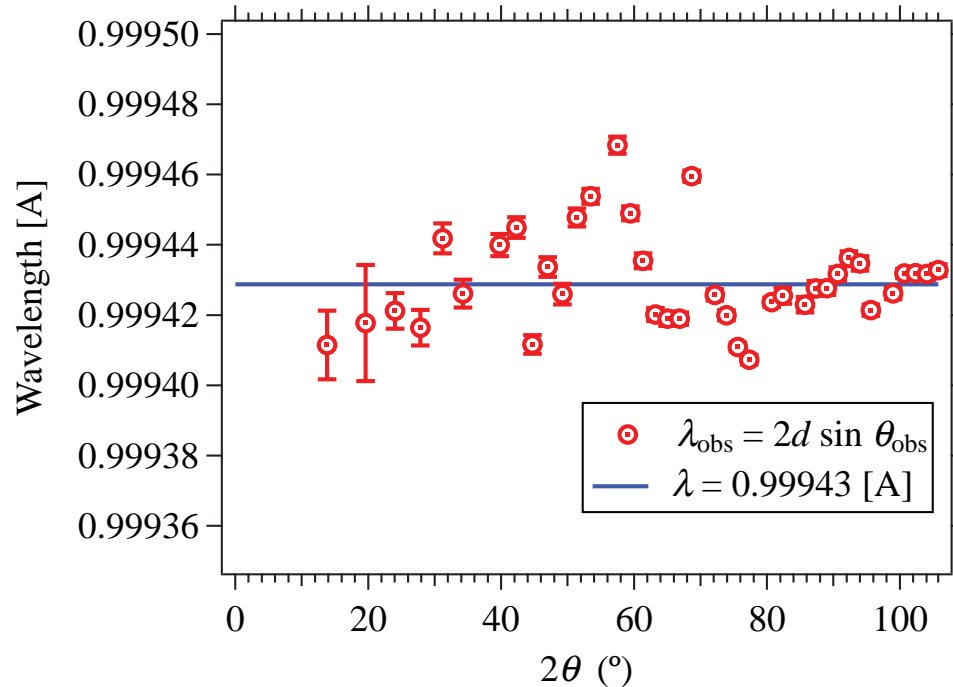
平均，標準偏差，歪度，尖度を定義可能

$$g_B(x; \alpha, \beta) = \begin{cases} 0 & [x \leq 0, 1 \leq x] \\ \frac{x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1}}{B(\alpha, \beta)} & [0 < x < 1] \end{cases}$$

# 実験と解析

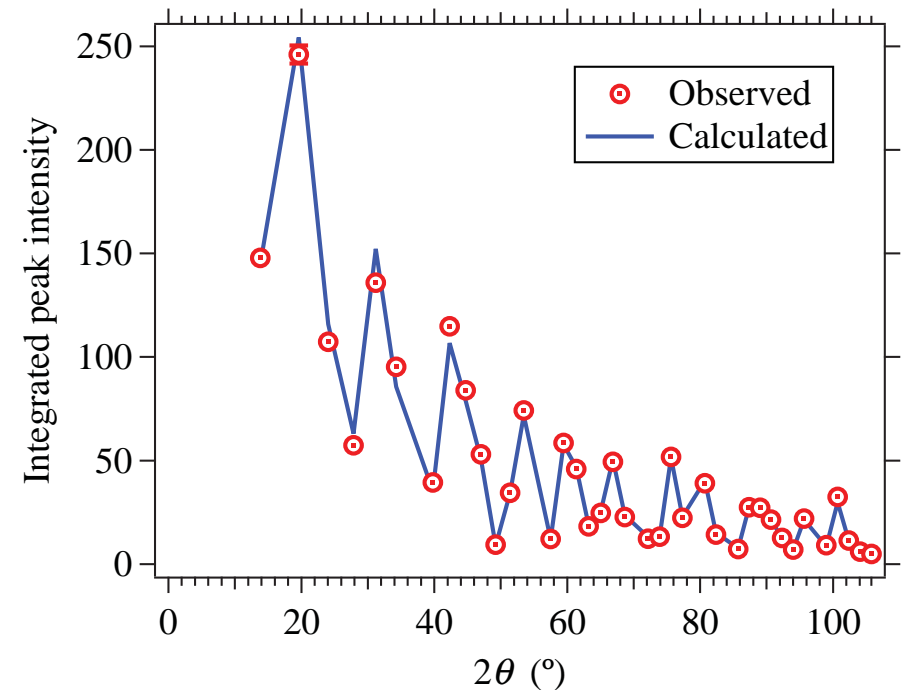
## データの接続とピーク形状分析

ピーク位置 (平均位置)



データ接続時にピークシフト調整  
偏荷重による角度誤差？  
→エンコーダ利用により改善のみこみ

ピーク強度 (積分強度)

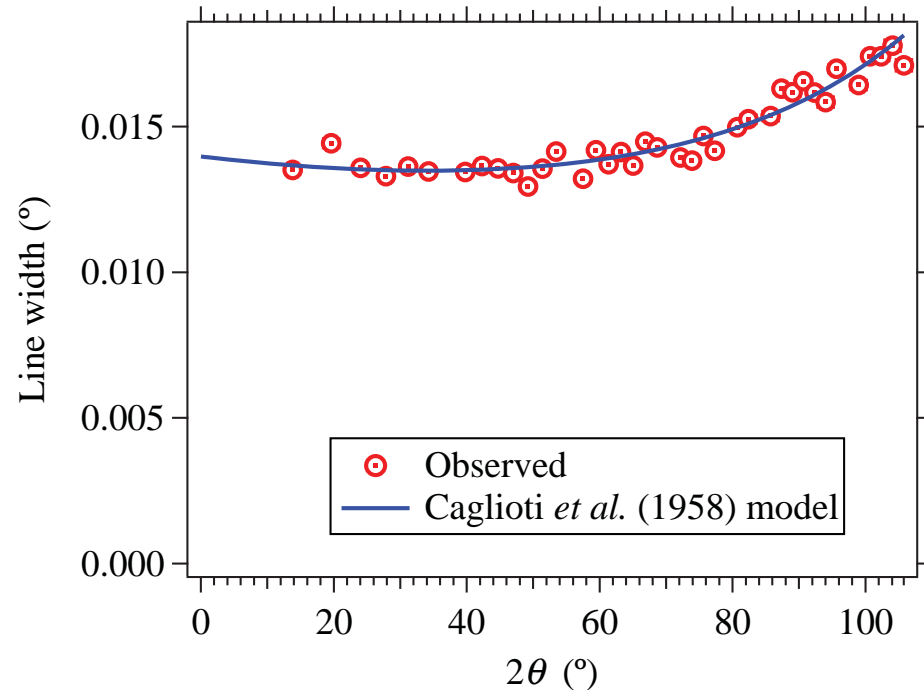


強度モデル：Pm-3m  
LaB<sub>6</sub> 化学量論比組成，中性原子  
等方性原子変位，無配向  
一様強度分布，円柱形状吸収補正

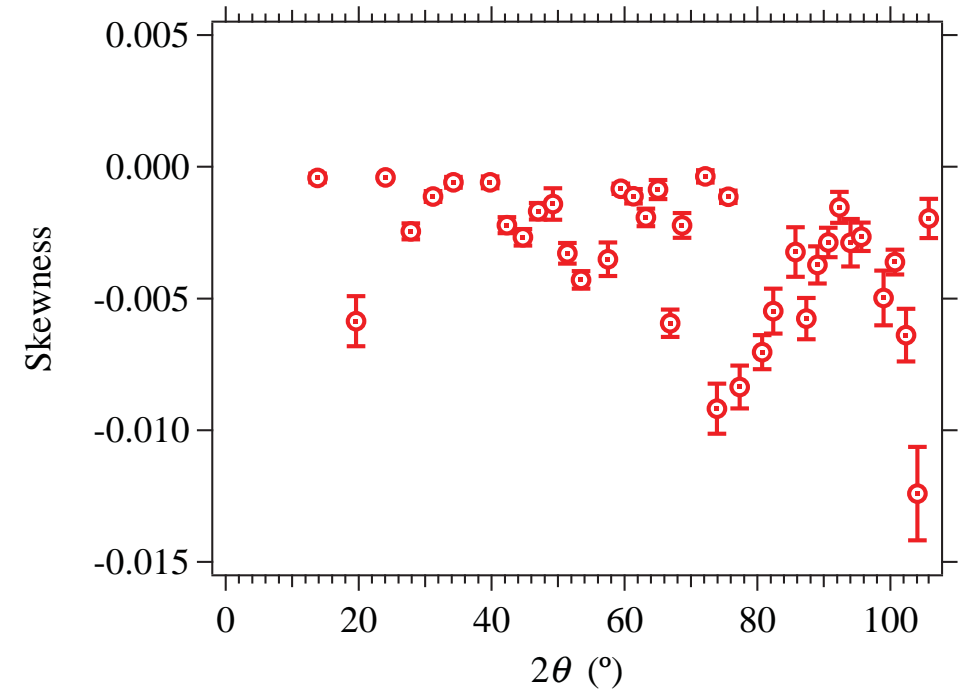
# 実験と解析

## データの接続とピーク形状分析

回折線幅（標準偏差）



ピーク形状の非対称性（歪度）

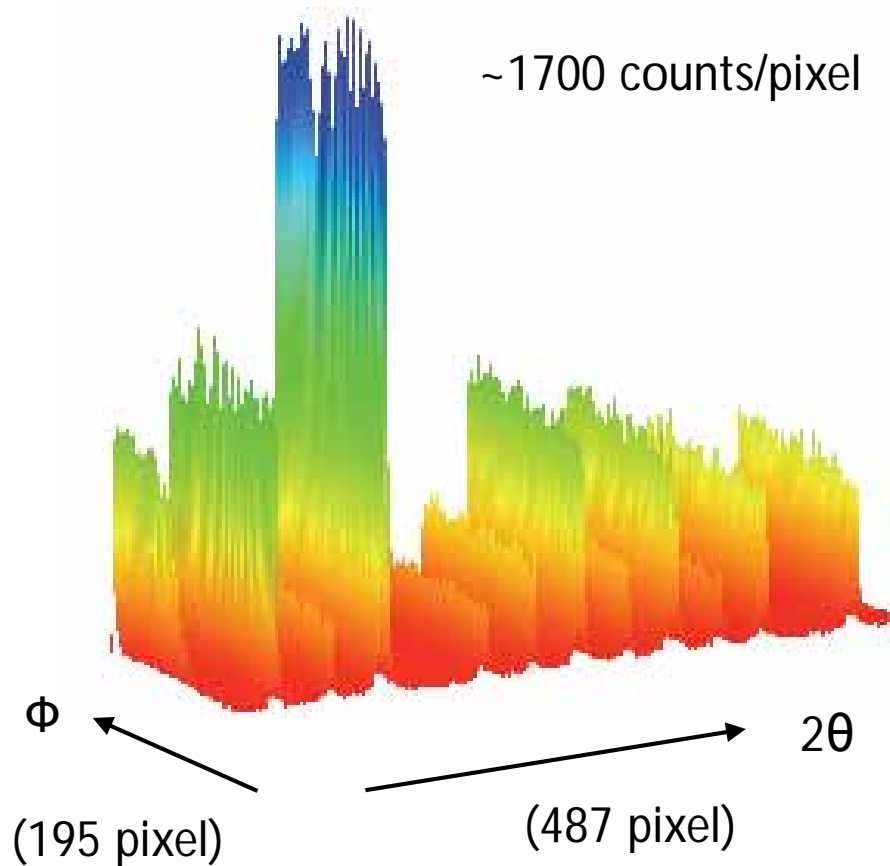


概ねカメラ長 340 mm での  
ピクセル分解能  $0.035^\circ$  相当  
分光幅  $\Delta\lambda / \lambda$  の影響は小さい

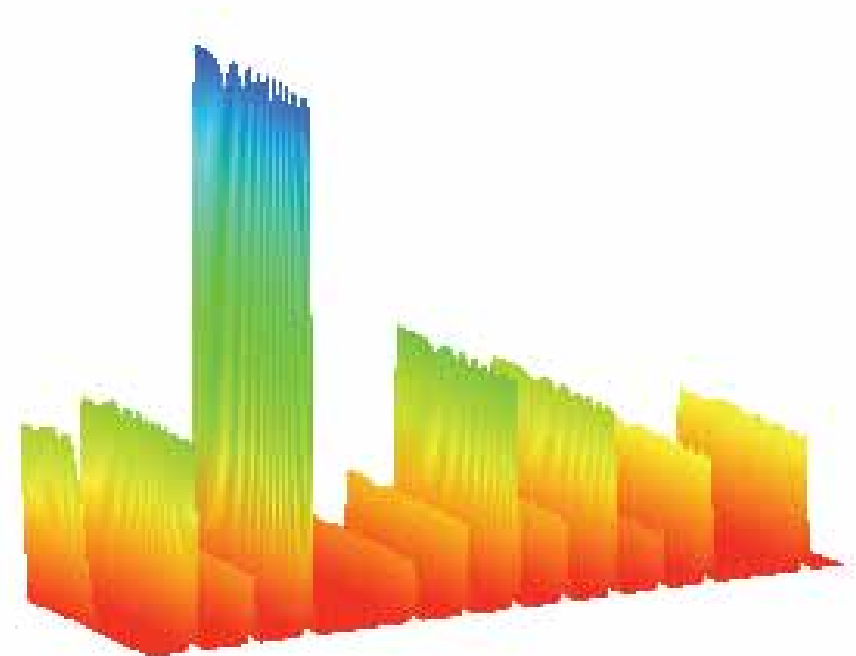
誤差範囲で左右対称？  
わずかに低角度側に裾を引く？

# 平面型検出器の位置と角度の調整

二次元回折図形に対する模擬曲面のカーブフィッティング



実測回折強度図形  
試料 BaTiO<sub>3</sub> @ 151°C  
カメラ長 170 mm  
露光時間 54 s



模擬曲面  
等幅 Gauss 型関数の線形結合  
強度の二次元マッピング  
検出器の位置と角度を最適化

# まとめ

AichiSR BL5S2 粉末回折ビームラインにおいて，二次元検出器 PILATUS を四連装化した。

通常目的では一試料測定の所要時間は約 3 分。

誤差評価が可能。リートベルト法でも最尤推定構造解析可能。

実測回折ピーク形状は，有界な変数域で定義されるベータ分布の確率密度関数で良くモデル化される。

→リートベルト解析で伝統的に用いられてきた「不連続なピーク形状関数（打ち切り型 Gaussian, Lorentzian, Voigt, 擬 Voigt 関数...）モデル」の不都合を解消しうる？

平面型検出器の位置と角度の微調整（較正）の全自動化が進行中。