

BL-1B に於ける IP と CCD 型 X 線検出器の相補利用

大和田謙二、中尾裕則¹、伊藤和輝²
 SPring-8, ¹東北大学, ²スタンフォード大学

Complementary use of IP and CCD-based X-ray detector at BL-1B

Kenji OHWADA, Hironori NAKAO¹, Kazuki ITO²
 SPring-8, ¹Tohoku University, ²Stanford University

1 . BL-1B 事始め

多重極限環境下に在る微量粉末試料からの X 線回折実験を目的とした BL-1B の MPD (Micro Powder Diffractometer)[1]が建設されて 7 年目を迎えた。その間、PF 側の努力によるアクセサリーの充実には目を見張るものがあり、現時点において磁場以外の試料環境(温度、圧力)はほぼ自由に設定できるようになった。さらに、MPD のポテンシャルは我々が当初想像していたよりも遥かに高く、装置が冠している MPD という名前とは裏腹にその用途は粉末試料の X 線回折実験用にとどまらなかった。此処 3 年ほどの最適化により微小単結晶試料での実験が可能になり、MPD は 10K に於ける超格子反射を含めた単結晶構造解析[2]や低温高圧下での超格子反射の探索[3]などに絶大な威力を発揮している。多くのユーザーが使い込む事によって装置のバグ出しが進み、また、実験の方法論もほぼ確立されてきた感がある。これらの諸事情は MPD のホームページ(<http://pfwww.kek.jp/beamlines/bl-1b/>)に詳しい。しかしながら、MPD で採用している検出器、IP (Imaging Plate) [4]は読み取り/消去に 10 分程の時間がかかる為、温度変化などのデータ点を溜め込むことが難しかった。例えば、30K で現れる新たな超格子反射を発見し(この場合粉末試料でも単結晶試料でも良い) この超格子反射の温度変化を 10K から 40K まで 0.2K 刻みに測定するとした場合、現行のシステムのままでは最低でも 2 日程かかってしまい実験者にとっては誠に辛い。その様な状況の中、PF スタッフの有機的な相互作用[5]により最も現実的な解決策として、読み取り時間が IP に比べて格段に早い既存の CCD 型 X 線検出器[6]を MPD に搭載し IP と CCD 型 X 線検出器の相補利用により

格段に実験効率を上げよう、という案が持ち上がった。果たして結果は良好だった。本稿では、具体的に我々が行なった方法とそこから得られた結果を簡単に紹介していく事にする。

2 . IP と CCD 型 X 線検出器

表題にも挙げた IP と CCD 型 X 線検出器はあまりにも有名な 2 次元検出器なので説明は文献[4,6]に譲る事にして、此処では我々が用いた湾曲型 IP と CCD 型 X 線検出器の性能を比較してみることにする(表 1 参照)。分解能に関しては IP の方が良いようである。各々の検出器に於いて際立った長短所は、IP はその読み取りに時間がかかるが信用できる逆空間情報が得られるのに対し、CCD 型 X 線検出器は画像が歪む為に[7]逆空間情報は信用できないが読み取りが早く限られたエリアのピンポイント撮

表 1 我々が用いた湾曲型 IP と CCD 型 X 線検出器の性能比較

	IP	CCD 型 X 線検出器
測定可能な最大強度	10 ⁶ [counts]	10 ⁴ [counts]
読み取り時間	約 10 分(含:消去時間)	約 4 秒
分解能(1B で利用したもの)	100μm × 100μm	350μm × 350μm
その他		画像の歪みの問題[7]
	安価	(超)高価

影に向いている、と言える。また、CCD 型 X 線検出器は大変高価で、壊した場合はもれなく残りの人生を CCD 型 X 線検出器に捧げなければならない事を付け加えておく。単結晶の実験に於いては IP から読み込まれた回折情報(振動写真法または疑似ワイゼンベルグ法によって得られる) は DENZO[8] という強力な解析ソフトの助けを借りて完全に指数を付けることが出来る。今回我々は、先ず IP で超格子探索を行いそれらに指数を完全につけた後、見つかった超格子反射群の中で最強反射の強度の温度変化を CCD 型 X 線検出器で追跡、測定することにした。[9]

3 . 実験

3-1. 装置の事

Fig.1 は MPD+CCD 型 X 線検出器の概念図である。MPD は検出器として湾曲型 IP を採用しているが[1]、後方にタンデムに CCD 型 X 線検出器を配置する事によって両方の検出器を使い分けた。湾曲型 IP は MPD 本体に収納可能であり、Fig.1 の如く下方に湾曲型 IP を退避させれば CCD 型 X 線検出器を使う事が出来る様になる仕掛けである。MPD にはダイレクトビームキャッチャーが付いているが、CCD 型 X 線検出器を用いる際はカメラ本体の受光面に厚

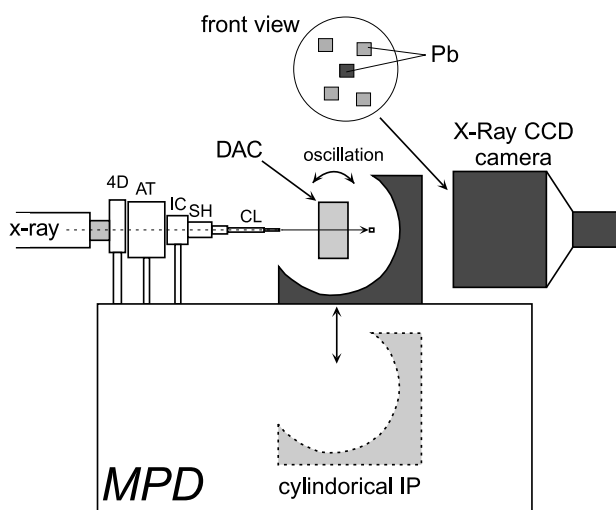


Figure 1. Schematic diagram of the side view of MPD loading DAC (Diamond Anvil Cell). SRX-ray (Synchrotron Radiation X-ray) is guided from the upper stream to the sample position through 4D-slit (4D), attenuation box (AT), ionization chamber (IC), shutter (SH) and collimator (CL). We tandem install the cylindrical IP and the CCD-based X-ray detector on the MPD and use them complementarily. The cylindrical IP can be conserved in the MPD body.

手の鉛を貼ってダイレクトビームがカメラに入る事の無いように細心の注意を払った (Fig.1 front view 参照)。さらに試料やダイヤモンドアンビルからの回折線によってもカメラ損傷の可能性があるために、まずアッテネーター(Fig.1 attenuation box: AT)を入れて簡単に露光しておいて、回折強度が強そうな所には片端からカメラの受光面に鉛を貼っていった(Fig.1 front view 参照)。これをしないと、CCD 型 X 線検出器に内蔵されている X 線蛍光体が焼けてしまい再生不能になってしまう。従って、これは始めに必ずやっておくべき事である。

3-2. 実験例 - NaV₂O₅ の「悪魔の階段」的相転移 -

NaV₂O₅ は低温高圧力下に於いて多数の相が現れる。これらすべての相は $2a \times 2b \times Zc$ 型の長周期構造を持ち、その c 軸方向に対する変調波数ベクトル $q_c = 1/Z$ のシーケンスは、Ising スピン系でよく知られた ANNNI モデルに代表される「悪魔の階段」的振る舞いを示していることが分かってきた[10]。今回、CCD 型 X 線検出器はその相図作成の為のデータ収集に投入された。本稿では結果として得られた相図の紹介は割愛させて頂いて、CCD 型 X 線検出器でどのような結果が得られたのかを見て頂く事にする。

Fig.2 は湾曲型 IP によって撮影された、圧力 1GPa、最低温度点 8K に於けるショットの一部切り出しである。DENZO による詳細な解析の結果、左側の反射は $(3/2, 1/2, 19/6)$ 、右側の反射は $(3/2, 1/2, 3)$ である事が確定した。何れも高圧力下において初めて現れる相に対応した超格子反射である。図左側に斜めに現れている粉末回折線は圧力校正用の NaCl からのものである。次に、我々はこの 2 つの反射の温度変化を一度に CCD 型 X 線検出器を用いて追跡した。精

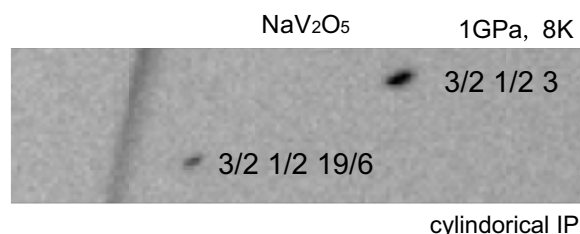


Figure 2. A selected region of the oscillation photograph taken by the cylindrical IP at 1 GPa and 8K. Left side spot is indexed as $(3/2, 1/2, 19/6)$, and the right one is also indexed as $(3/2, 1/2, 3)$.

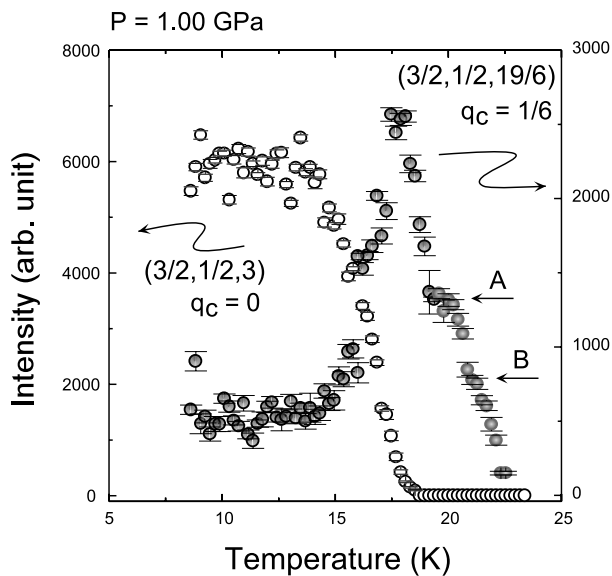


Figure 3.
Temperature dependence of the intensity of $(3/2, 1/2, 3)$ and $(3/2, 1/2, 19/6)$ reflections. There are two steps (A and B) on the $(3/2, 1/2, 9/16)$ reflection around 19.5 K (A) and 20.5 K (B). It is suggested that there are other intermediate phases with higher modulation wave numbers.

密な温度変化測定のために 70 点もの温度で測定を行なったが、わずか 3 時間で測定が完了した。結果は Fig.3 に示してある。 $(3/2, 1/2, 3)$ の強度が落ち始める辺りから $(3/2, 1/2, 19/6)$ の強度が増大し始め、 $(3/2, 1/2, 3)$ の強度が無くなった所で $(3/2, 1/2, 19/6)$ の強度が減少し始めた。さらに $(3/2, 1/2, 9/16)$ において、19.5K 付近 (A) と 20.5K 付近 (B) でその強度変化にステップ構造らしきものがあることが見て取れる。此处で何が起こっていたのかを知るために、一次元化したプロファイルの詳細に見直してみると、 $(3/2, 1/2, 19/6)$ 反射はより複雑な波数ベクトル q_c の位置へシフトしていている事が分かった (Fig.4 参照)。ピーク位置のシフトに関しては格子定数に変化して逆格子が動いていない事を確かめないとはいけないが、幸い NaV_2O_5 はこの温度領域では IP の分解能で検出できるほどの格子定数の大きな変化は無い事が分かっている。このようにデータ点を適度なため込めば、ここに挙げたような微妙な変化をも見落とさずに抽出する事が出来る。ここまで分かれば後は高い運動量分解能を誇る 4 軸回折計に載せれば良い[10]。ただしここで注意したいのは、転移点等で何が起きているのかが分かっしまえばシンチレーションカウンターを用いた 4 軸回折計での実験が最適であるのだが、ここで示した NaV_2O_5 の低温・高圧相のように波数ベクトル q_c が

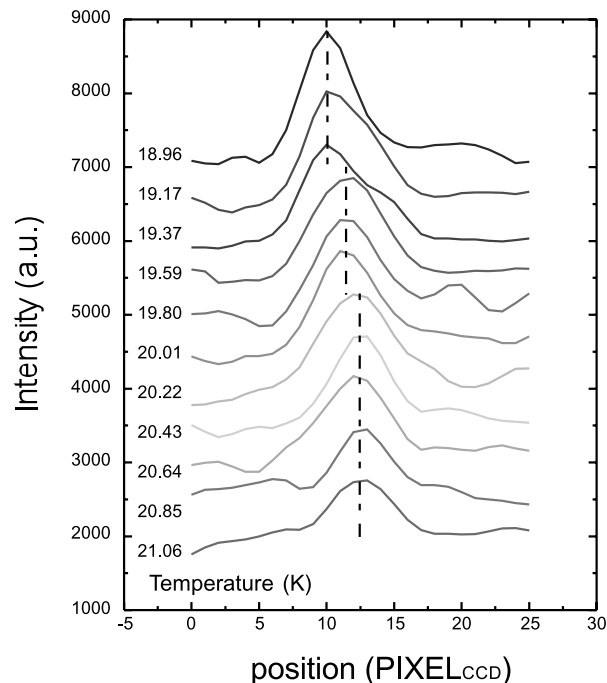


Figure 4.
Temperature dependence of peak profiles of $(3/2, 1/2, 19/6)$ reflection converted to a conventional one-dimensional pixel-intensity relation.

不連続に変化し、全く予想がつかない温度変化の測定を行なう際には 2 次元検出器の利用が非常に有効である。更に繰り返しになるが、細かい温度変化の議論ができたのは CCD 型 X 線検出器を用いることにより読み取り/消去の時間が格段に高速化でき、スムーズな温度変化の測定が可能になったことに尽きる。このように CCD 型 X 線検出器を用いた当実験手法は未知の現象の探索に対し絶大な威力を発揮することが明らかとなった。

なお、測定データのデータ形式変換、反射の一次元化、それによって得られたピークのフィッティングによる強度・ピーク位置の取り出しに至るまで、おおよそ自動で出来るように整備した。

4. 最後に

この様に、当初掲げた「超格子反射の温度変化を細かく短時間で」という目的は見事に達せられた。Fig.3 のような絵が 3 時間で得られた訳である。こののち、我々は圧力を色々変えて大雑把ではあるが相図を完成することができた[10]。その相図はその後の研究の礎になったが、その話はまた別の機会に譲りたい。今回の実験で、我々はピーク位置の微妙な変化までもを検出する事に成功している。この

ように、IP と CCD 型 X 線検出器の相補利用の新しい「かたち」はまだまだありそうである。放射光ユーザー諸賢の新たなチャレンジに期待して筆を置く事にする。

今回、これらのテーマをご発案いただきました中尾裕則氏（現：東北大、元：PF）及び伊藤和輝氏（現：スタンフォード大学、元：筑波大）には感謝いたします。表題にも挙げました「BL-1B に於ける IP と CCD 型 X 線検出器の相補利用」は両氏との共同プロジェクトでありました。本報告では名前を挙げておりませんが、本研究の遂行にあたり協力頂いた関係各位に心より感謝申し上げます。また、これらの実験は全て PF 共同利用課題 97G188、99G220 の下で行なわれました。

参考文献

- [1] A. Fujiwara *et al.*, J. Appl. Crstalgr. **33** (2000) 1241.
- [2] NaV₂O₅ の低温相の構造解析。 H. Sawa *et al.* to be published in J. Phys. Soc. Jpn. この内容は PF News の Vol. 20 No. 1 (2002) で紹介される予定である。
- [3] K. Ohwada *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **69** (2000) 639.
- [4] イメージングプレートの放射光 X 線回折実験への応用を解説したものに、雨宮慶幸、大隅一政、竹村謙一、村上洋一、川田 肇、固体物理 **29** (1994) 789. がある。また、実験室系で IP を低温 X 線回折実験に採用した話が、野田幸男、日本結晶学会誌 **38** (1996) 339. に出ている。後者では、2次元検出器が相転移に伴う超格子反射探索にいかにも有効であるかが著者自身の経験談と共に述べられており、我々の良い教訓となっている。
- [5] 「最後に」参照。
- [6] Y. Amemiya *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 2290. 日本語の総説として伊藤和輝, 雨宮慶幸, 放射光学会誌 **13** (2000) 372. がある。
- [7] 多少の画像の歪は補正プログラムにて修正することができるが、当実験のように広い逆格子空間を測定するためには試料位置にカメラを近づけないといけない。その場合に発生する画像歪はなかなか補正しきれない。ただし、定常的に同じ条件で実験を続ける場合には相対的な位置の情報が得られ、逆格子空間の情報として利用可能である。
- [8] Z. Otwinowski and W. Minor: "Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode", *methods in Enzymology* **276**, 1996. ed. C. W. Carter, Jr. R. M. Sweet, Academic Press. DENZO は 2次元検出器で集められた回折データを解析し最終的に指数と強度のテーブルを作り出してくれるソフトである。IP から読み込まれた生のデータは、次の大まかな 4 つのプロセスで解析されて行く。(1) 回折データの視覚化、(2) 指数付け、(3) すべてのパラメーターの精密化、(4) 強度データの採取。
- [9] CCD 型 X 線検出器の別な使い方として次の方法も考えられる。IP で振動写真を撮影して逆格子を決定し、超格子反射の出そうなエリアを選択し CCD 型 X 線検出器をセットする。しかる後に振動幅を出来るだけ細かくして(出来れば 0.5 度以下)振動写真を撮影する。この利点はバックグラウンドを徹底的に抑えて S/N を格段に上げる事ができる点にある。振動写真は振動幅 5~10 度程度を目安に撮影して行くが、実際にブラッグが光るのはその中のほんの 0.1 度程度の範囲でしかなく、残りの角度はバックグラウンド (BG) を貯め込むのに使われているだけである。特に DAC (Diamond Anvil Cell) 中に試料がある場合 BG レベルは深刻なほどに上昇する。
- [10] K. Ohwada *et al.*, Phys. Rev. Lett., **87** (2001) 086402-1.

著者紹介

大和田謙二 Kenji OHWADA

日本原子力研究所・関西研究所・

放射光科学研究センター (SPring-8 内)

構造物性研究グループ・博士研究員

〒679-5148

兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

TEL : 0791-58-2701

PHS : 0791-58-0802(-0-3133)

FAX : 0791-58-2740

e-mail : ohwada@spring8.or.jp

略歴 : 1996 年関西学院大学理学部卒業、2001 年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、同年より現職。理学博士。

最近の研究 : 放射光を用いた構造物性研究。

趣味・特技 : 藤井先生のものまね。