

X線光子計数型2次元検出器PILATUSによる 材料評価技術の新展開

財団法人高輝度光科学研究センター

制御・情報部門

豊川秀訓, 川瀬守弘, 広野等子, 増永啓康, 古川行人, 大端通

産業利用推進室

佐藤真直, 小金澤智之, 松本拓也, 梶原堅太郎, 高垣昌史, 廣沢一郎

利用研究促進部門

宇留賀朋哉, 谷田肇, 寺田靖子

講演の内容

- PILATUS検出器
 - 特徴のX線光子計数型のメリット
- 応用例
 - 短時間の現象の時分割観察
 - 溶接凝固過程のin-situ観察
 - (広視野測定、大面積化)
 - パルス強磁場下における時分割X線回折
 - 広ダイナミックレンジ測定
 - 小角X線散乱、極小角X線散乱
 - 溶液界面回折・反射率計
 - その他の応用
 - 深さ分解XAFS
 - 2008Aで実施された課題の一覧
 - 補足
- まとめと展望

PILATUS: Pixel Apparatus for the SLS

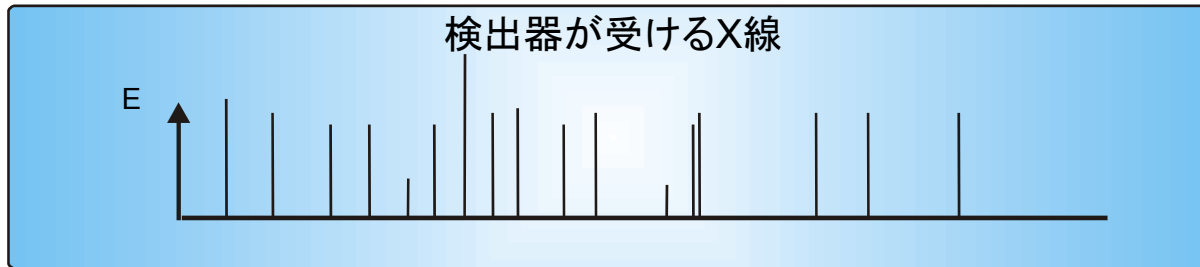
PILATUS-100K



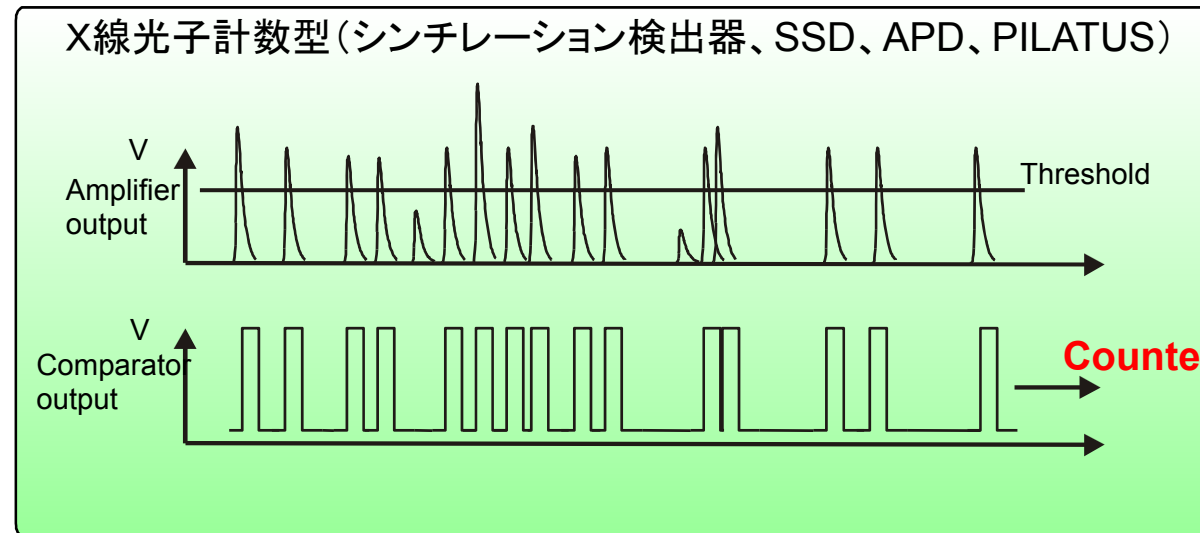
Number of modules	1
Sensor	Silicon diode array (320 μm)
Pixel size	172 x 172 μm^2
Format	487 x 195 = 94,965 pixels
Area	83.8 x 33.5 mm^2
Dynamic range	20 bit (1:1,046,576)
Counting rate	> 2 x 10 ⁶ X-rays/s per pixel
Quantum efficiency	8 keV:99%, 15 keV:55%
Readout time	2.7 ms
Framing rate	200 Hz
Point-spread function	1 pixel
Data format	32 bit TIFF, 375 kB
External trigger	5V TTL
Software interface	Socket connection
Cooling	Air-cooled
Power consumption	15 W
Dimension	275 x 146 x 85 mm
Weight	4 kg

Swiss Light Sourceとの国際協力により世界に先駆けて開発された放射光実験用の大面積X線光子計数型2次元検出器

積分型と光子計数型



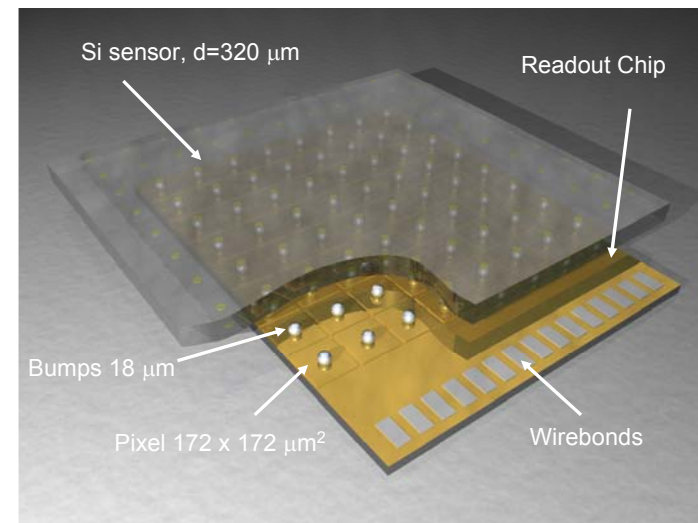
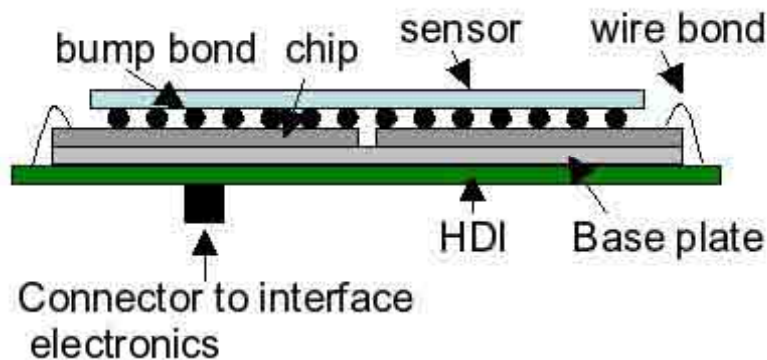
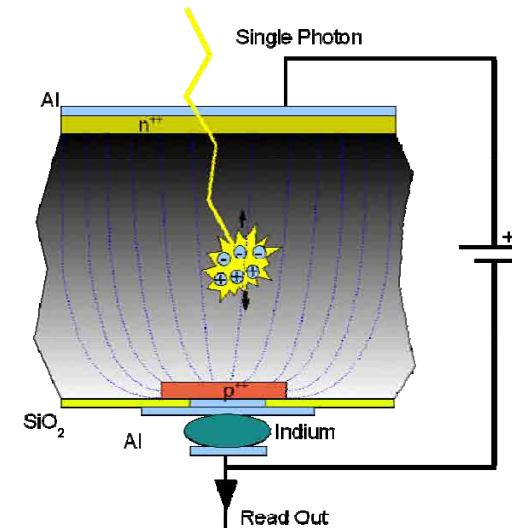
不感度時間がない
暗電流・読み出しノイズ
ダイナミックレンジに制限
アナログ読み出し (低速)
50 μm 以下の微小ピクセル可
滲みあり (分解能 \neq ピクセルサイズ)



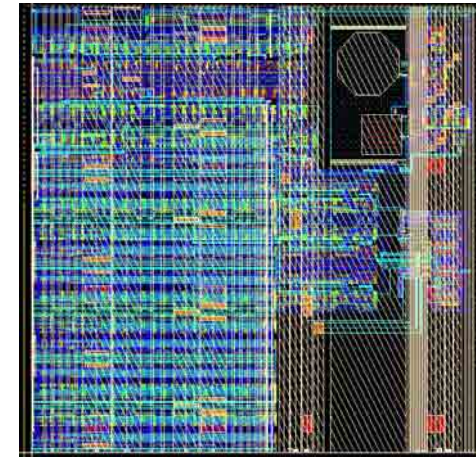
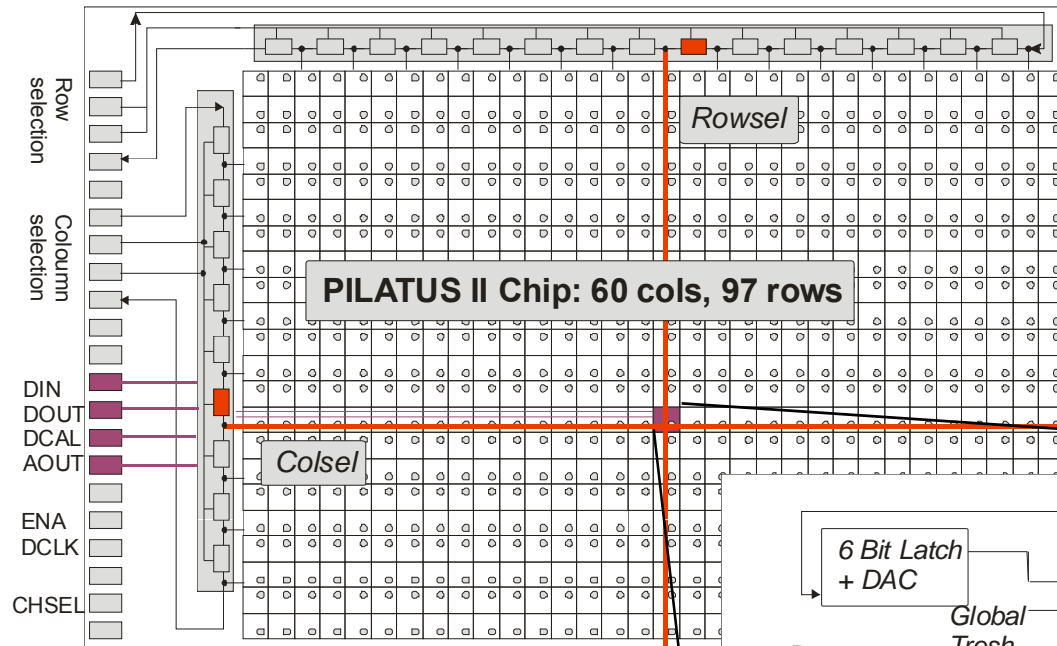
不感度時間
(PILATUSで100~350ns)
ノイズフリー
エネルギー弁別
微弱から強強度までの線形性
ダイナミックレンジ制限なし
デジタル読み出し (高速)
ピクセルサイズ172 μm
滲みなし (分解能=ピクセルサイズ)

ハイブリッド型ピクセル検出器の原理

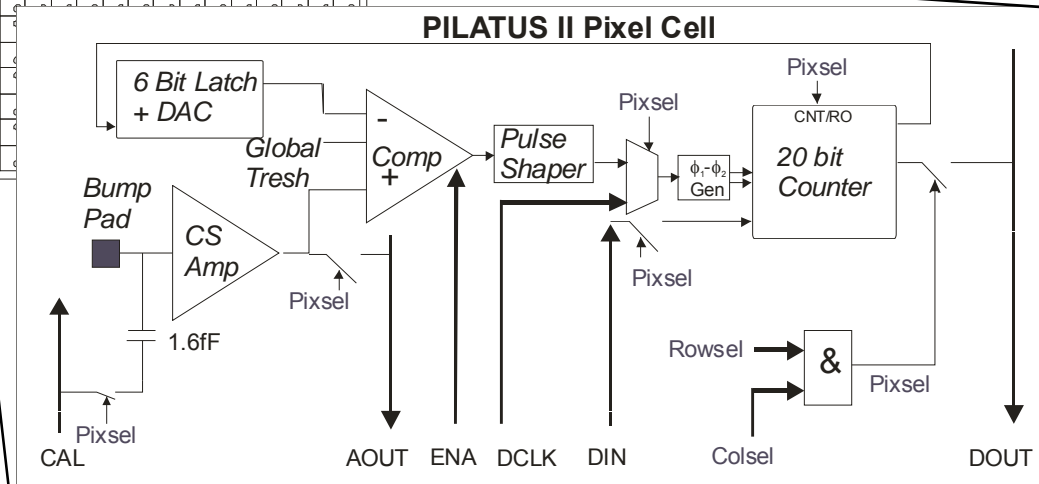
- ◆ 高抵抗シリコン上に2次元配列されたpnダイオードアレイとCMOS読み出し集積回路との組み合わせによるハイブリッドピクセル型検出器
- ◆ センサー上の各ピクセルと読み出し回路とは、直径15 μm 程度のインジウムバンプを用いて接合されている。



PILATUS-II 読み出し集積回路



- $60 \times 97 = 5820$ pixels
- Pixel size $172 \times 172 \mu\text{m}^2$
- Chip size $17.54 \times 10.45\text{mm}^2$
- 20 bit counter/pixel (1,048,575 X-rays)
- 6 bit DAC for threshold adjustment



全てのピクセルに前置増幅回路+波高弁別回路+カウンター回路を搭載

可搬性に富み、設置が簡便なコンパクトなシステム



- センサー
- アンプ
- コンパレーター
- カウンター

約10万ピクセル分の回路を
検出器に内蔵

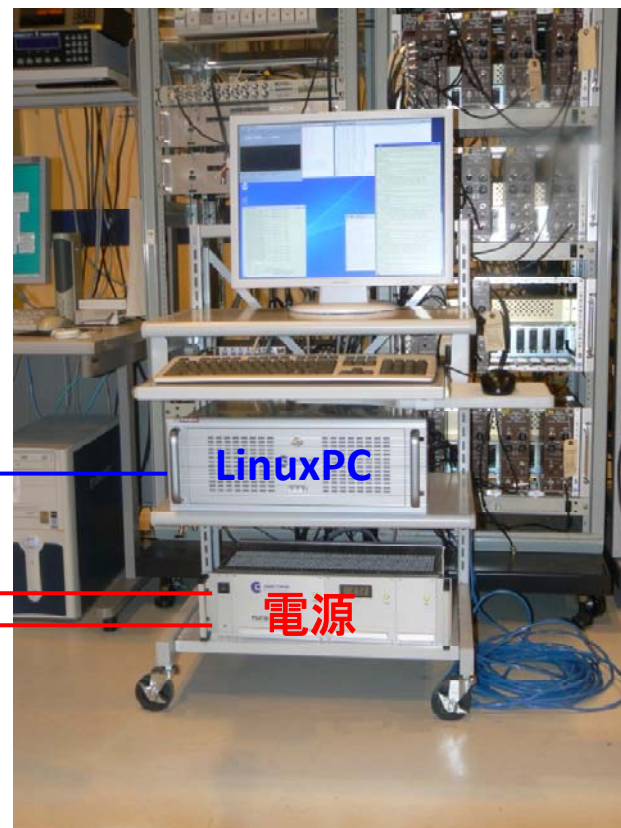


GigaSTAR

+120V

±5V

ケーブル
3本のみ

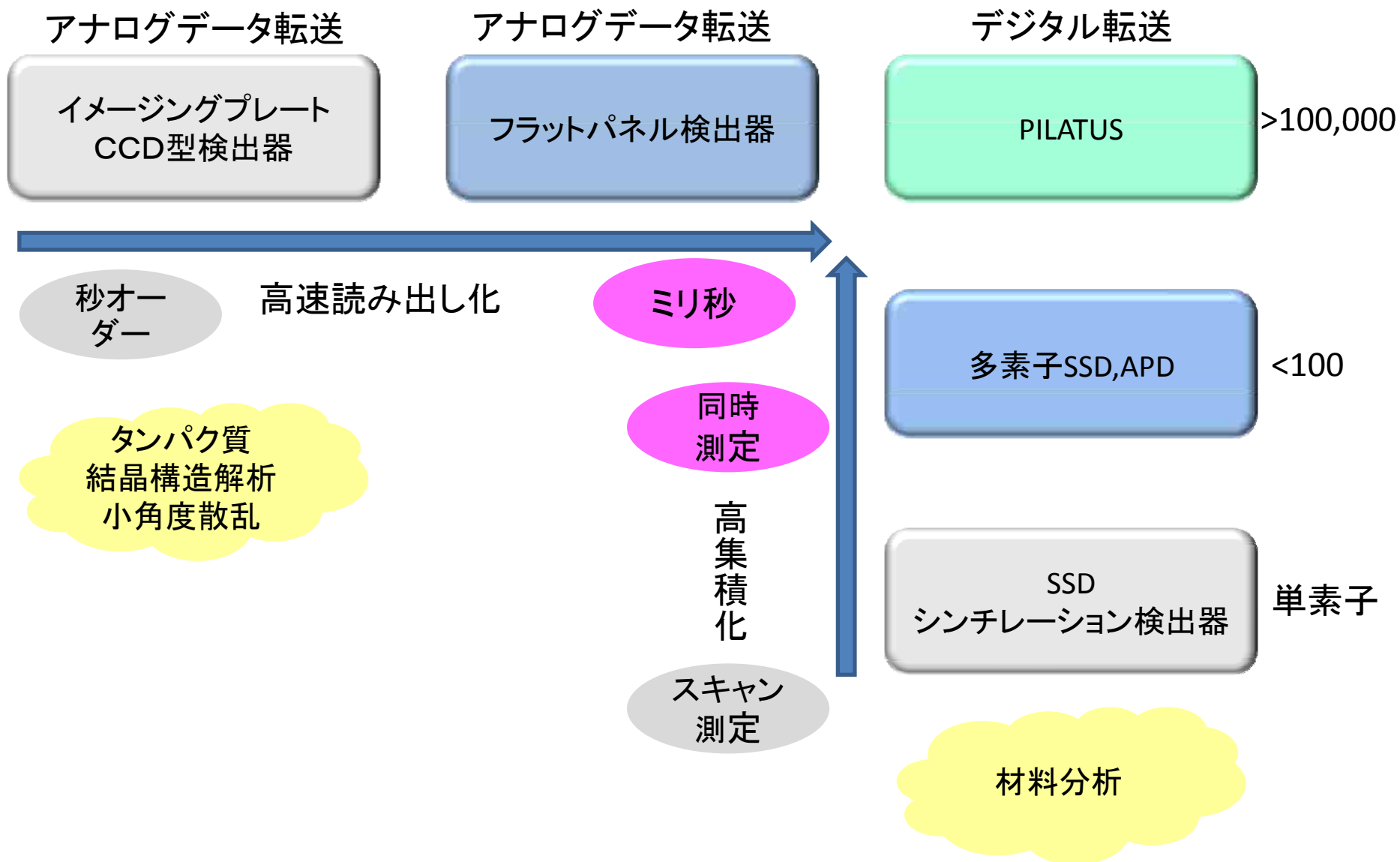


LinuxPC

電源

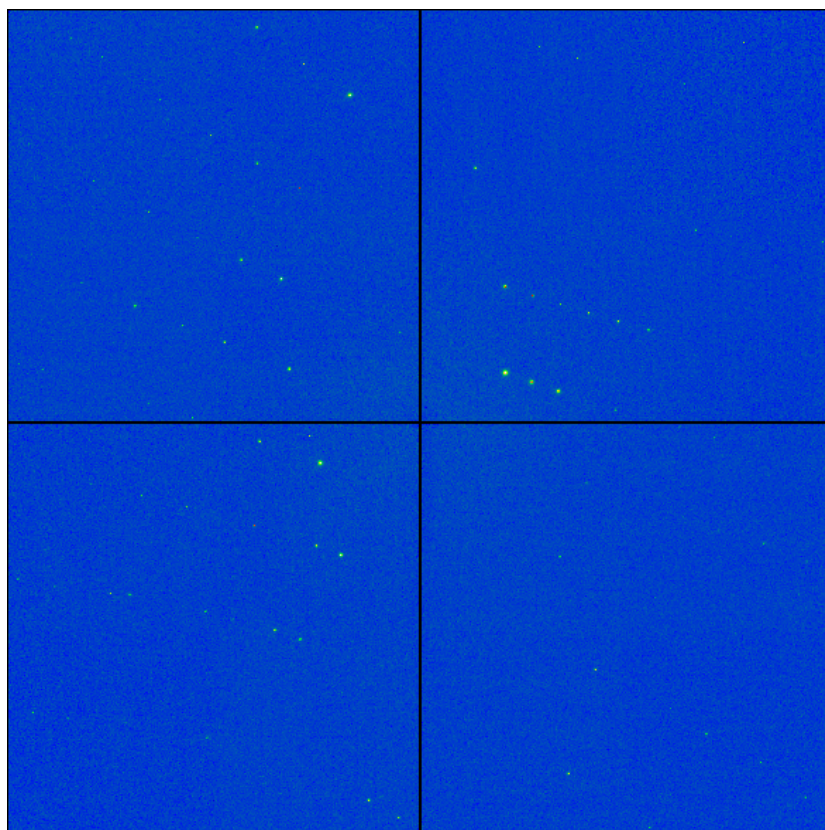
実験ハッチ

利用者に参考にして欲しい一視点

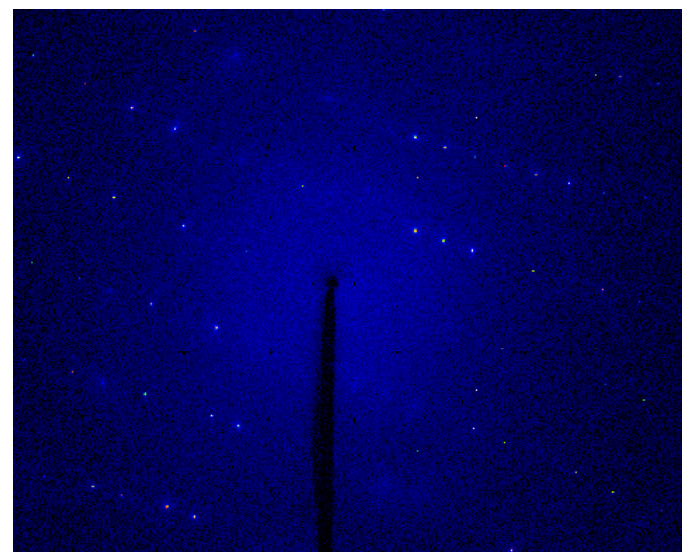


積分型画像検出器との比較 蛍光スクリーン+FOT+CCD型検出器

タンパク質結晶(Cytidine)のX線回折像



ADSC Q210

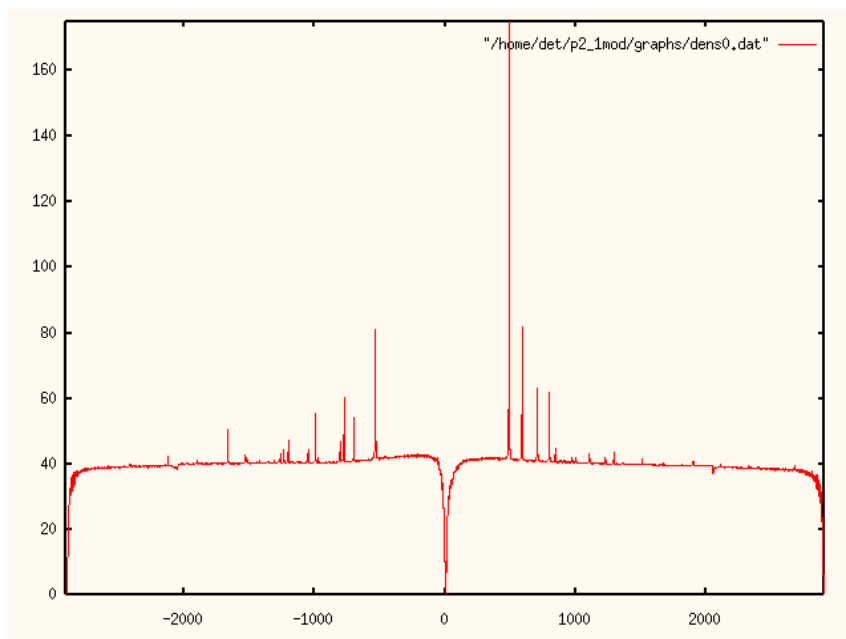


2 × 8 枚の画像を取得して 974 × 780 ピクセルの画像に統合

PILATUS-100K

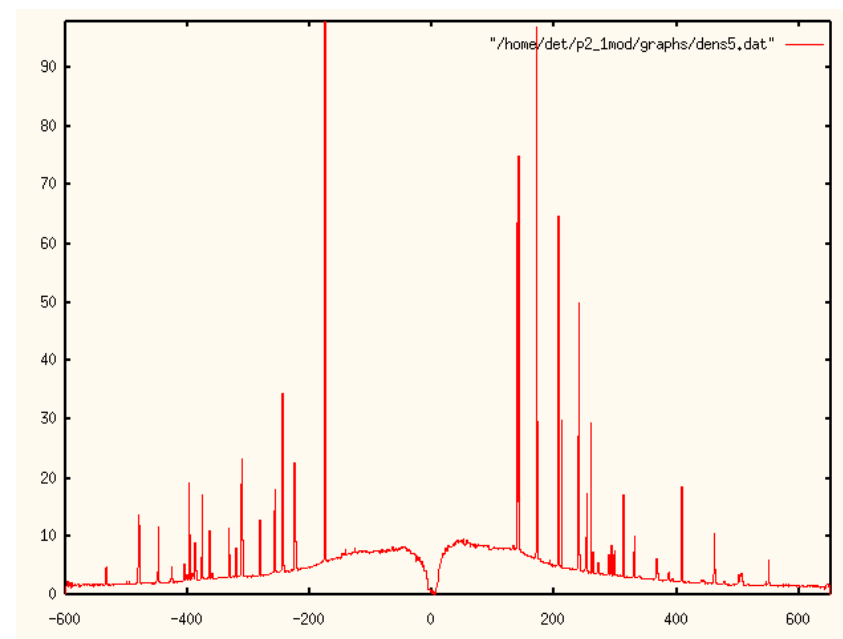
積分型画像検出器との比較(つづき) 蛍光スクリーン+FOT+CCD型検出器

タンパク質結晶(Cytidine)のX線回折像からのビーム中心から高角側への積分強度



ADSC Q210

弱い反射が読み出しノイズに
埋もれてしまう



PILATUS-100K

微弱な反射から高強度まで
広いダイナミックレンジで
精度の良い計測が可能

in-situ XRD実験応用の現状：短時間の現象の時分割観察

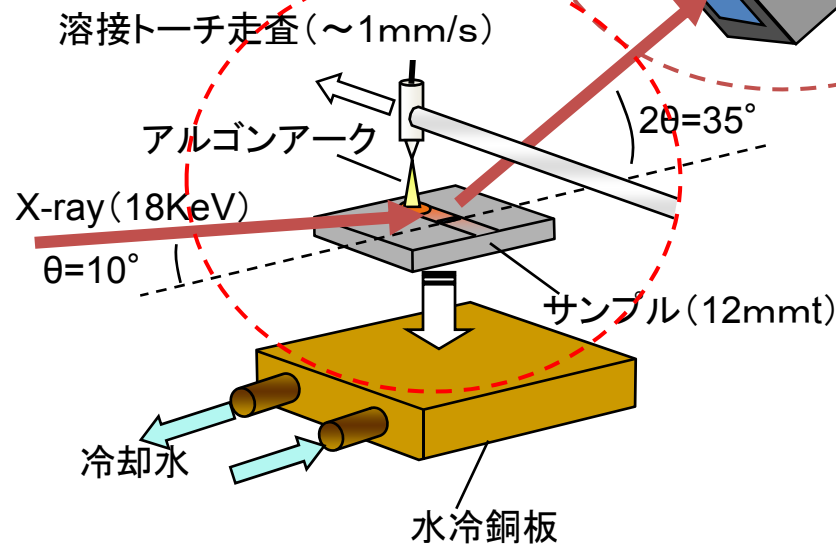
例：溶接凝固過程のin-situ観察 住友金属米村氏、阪大小溝教授他

<制御システム>

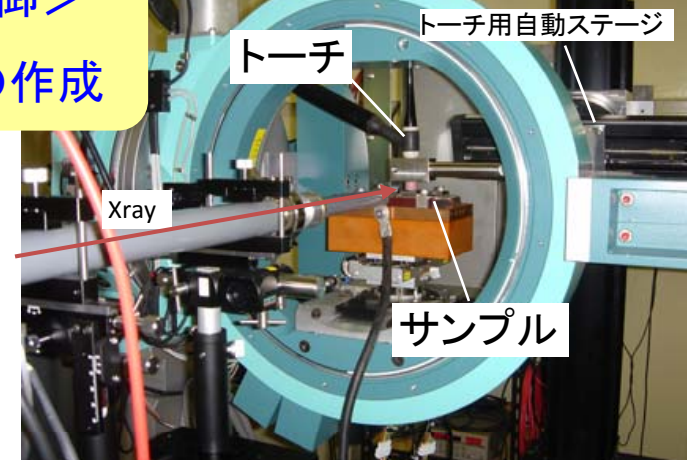
制御プログラムSPECのマクロプログラムによる同期システム

<試料環境制御>

溶接ロボットの作成



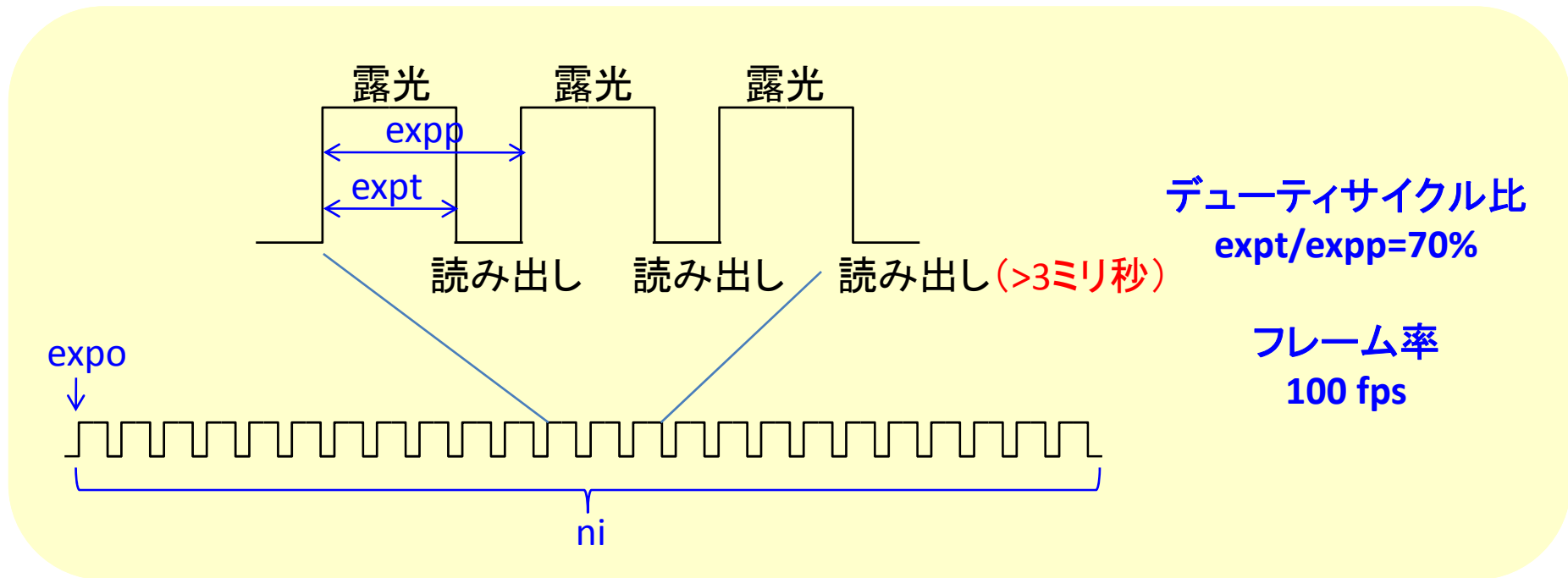
産業利用Ⅲ：BL46XU



PILATUS



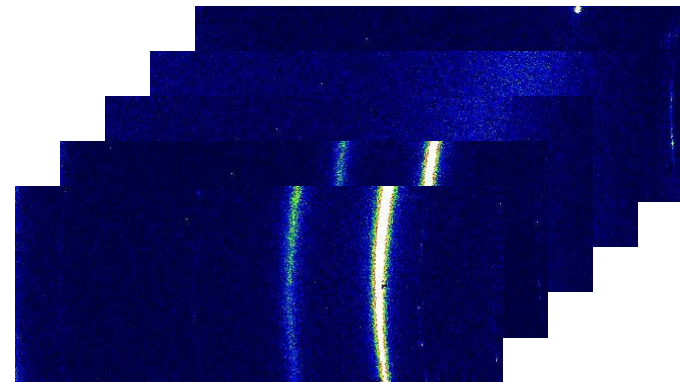
時分割X線回折測定



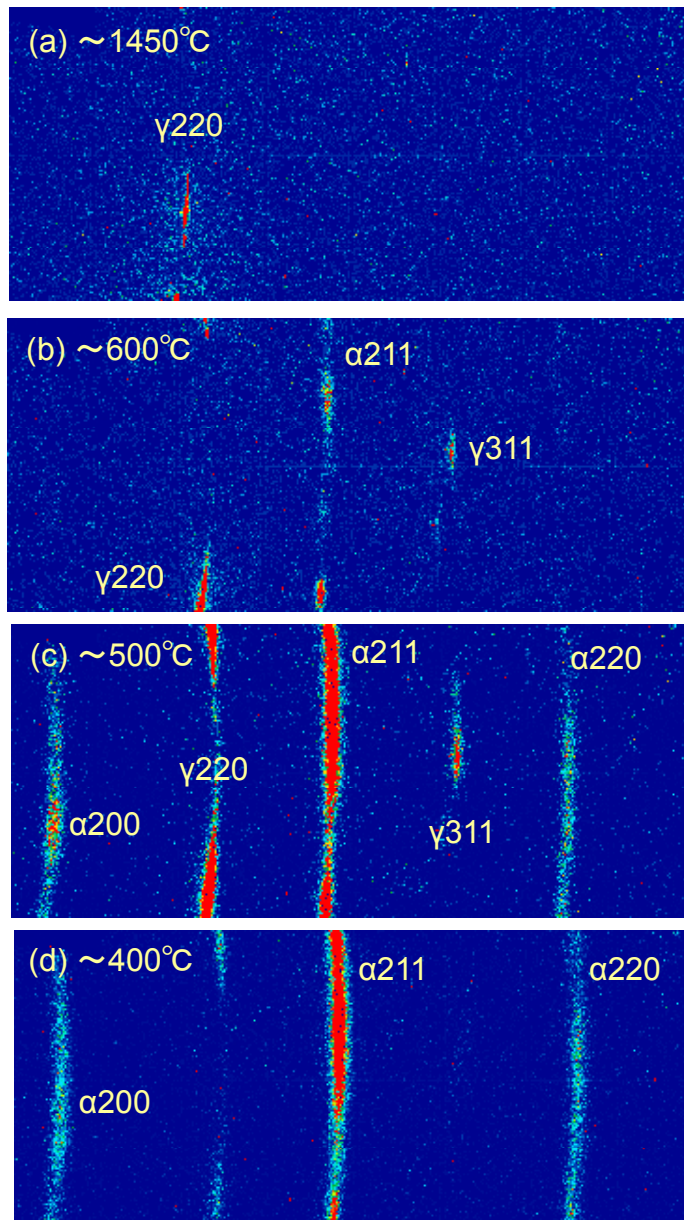
expp 0.01
expt 0.007
ni 10000
expo image.tif



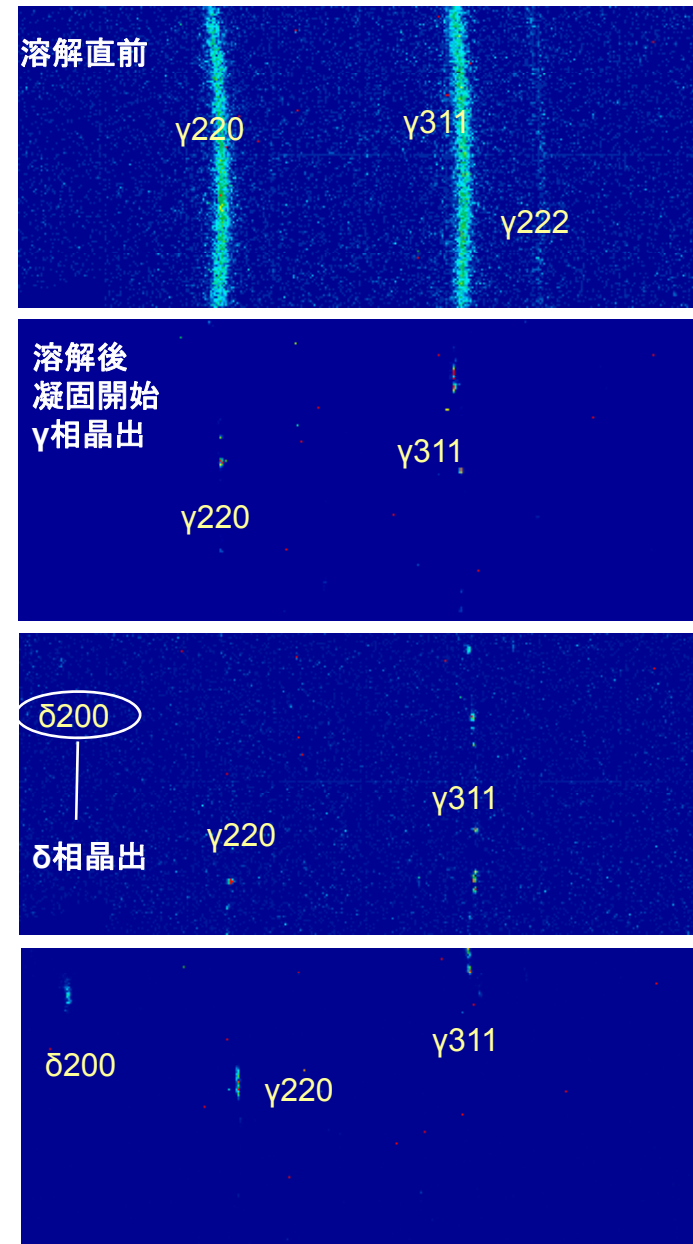
image_00000.tif
image_00001.tif
:
image_09999.tif



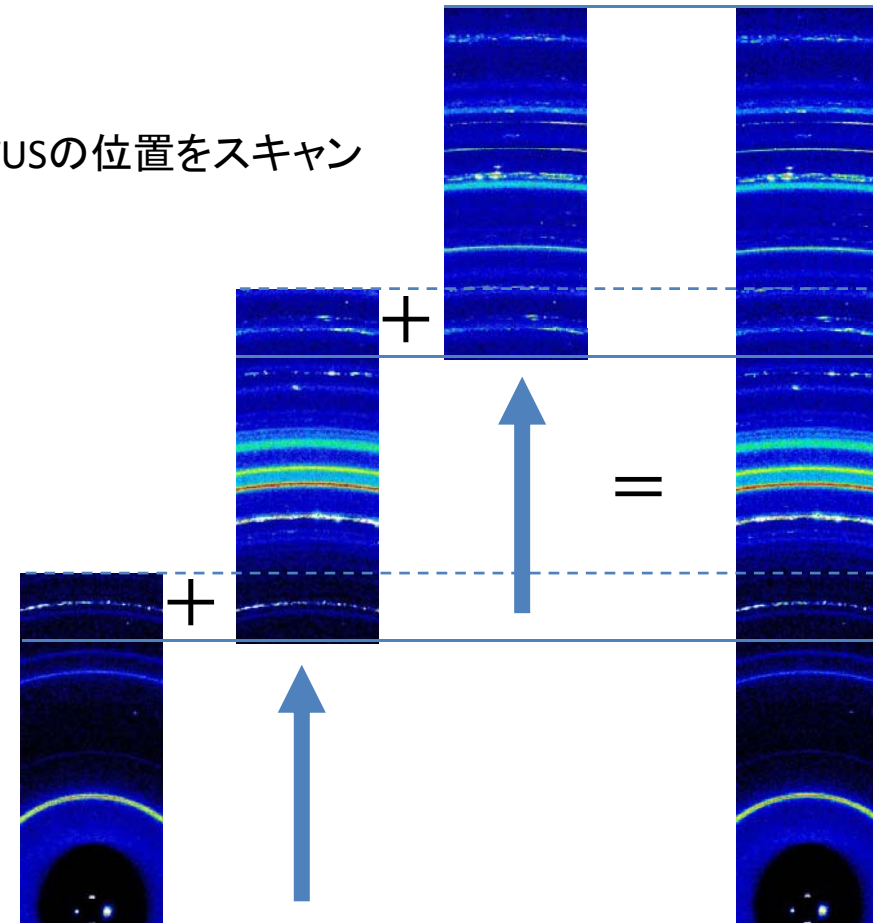
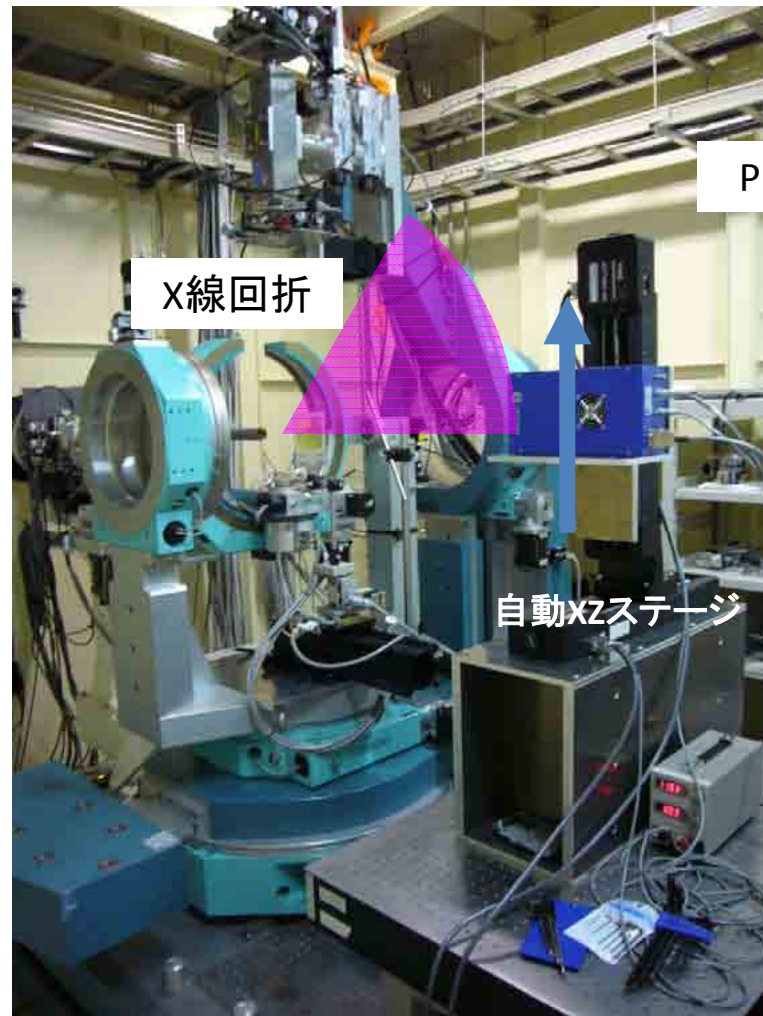
①低合金系の動的組織変化(4s)



②高合金系の動的組織変化(4s)



PILATUS100K位置走査による広検出面積の確保



in-situXRD測定で応用:ただし走査時間のタイムラグは否めない

大面積PILATUS-2M

PILATUS-2M

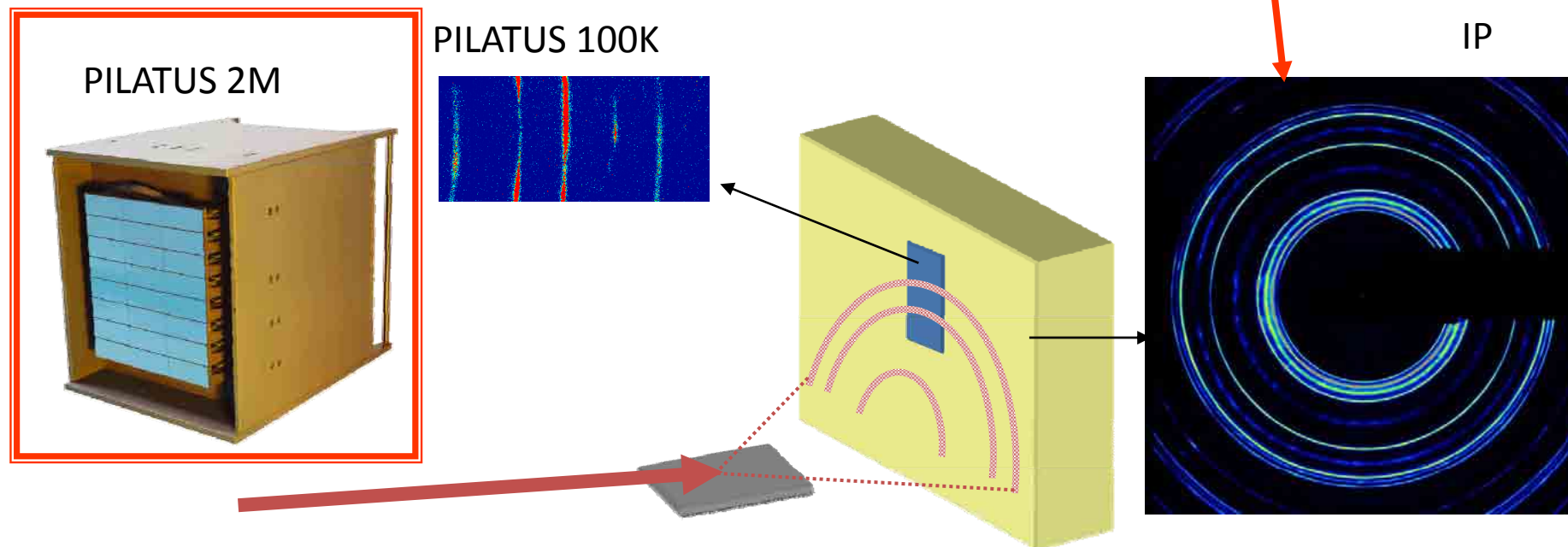


Number of modules	3 x 8 = 24
Sensor	Silicon diode array (320 μm)
Pixel size	172 x 172 μm^2
Format	1475 x 1679 = 2,476,525 pixels
Area	254 x 289 mm^2
Inter-module gap	X:7, Y:17 pixels, 8.0% of total area
Dynamic range	20 bit (1:1,046,576)
Counting rate	$> 2 \times 10^6$ X-rays/s per pixel
Quantum efficiency	8 keV:99%, 15 keV:55%
Readout time	3.6 ms
Framing rate	30 Hz
Point-spread function	1 pixel
Data format	32 bit TIFF, 9.45 MB
External trigger	5V TTL
Software interface	Socket connection
Cooling	Water-cooled
Power consumption	200 W
Dimension	388 x 410 x 408 mm
Weight	50 kg

大面積2次元検出器の利用: デバイリングパターンの有効活用

組織情報だけでなく歪、X線侵入深さの情報も入っている

現状の問題点: 面積が狭い



展開例: 鉄鋼製造プロセス(圧延工程等)のinsitu観察

歪の時間変化観察

表面酸化皮膜の相変態挙動の深さ依存性insitu観察

in-situ観察例2: パルス強磁場下における時分割X線回折

東北大学鳴海准教授他 (BL19LXU)

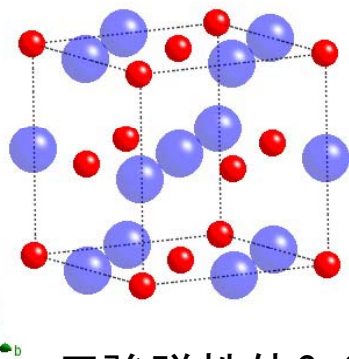
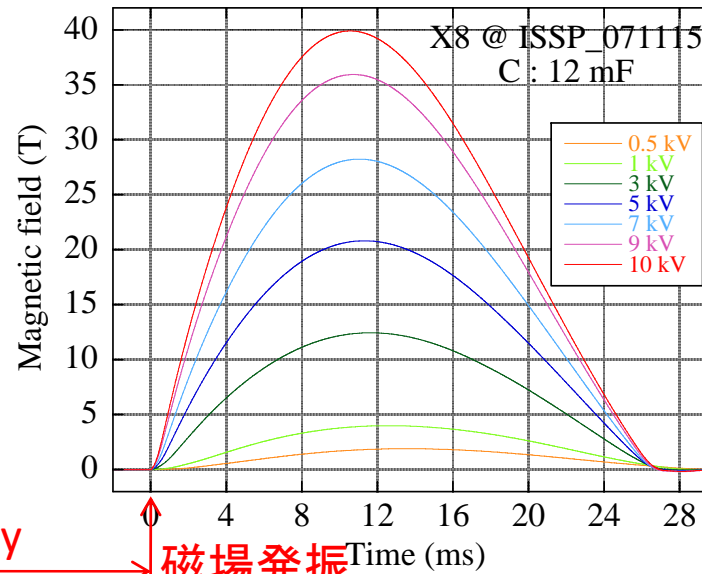
検出器背面パネル



exttコマンド TTLトリガー

Delay

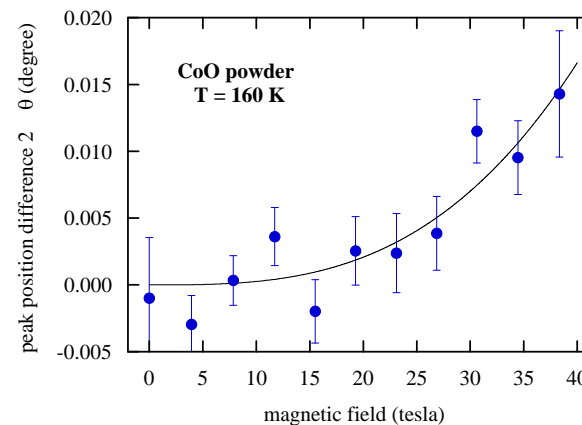
磁場発振



反強磁性体CoO

反強磁性秩序
 $T_N \sim 290 \text{ K}$
 構造相転移
 立方晶 \rightarrow 正方晶
 $a = 4.2552 \text{ \AA}$
 $c = 4.2058 \text{ \AA}$

磁場の印加による大きな磁気体積効果が期待



広ダイナミックレンジ測定

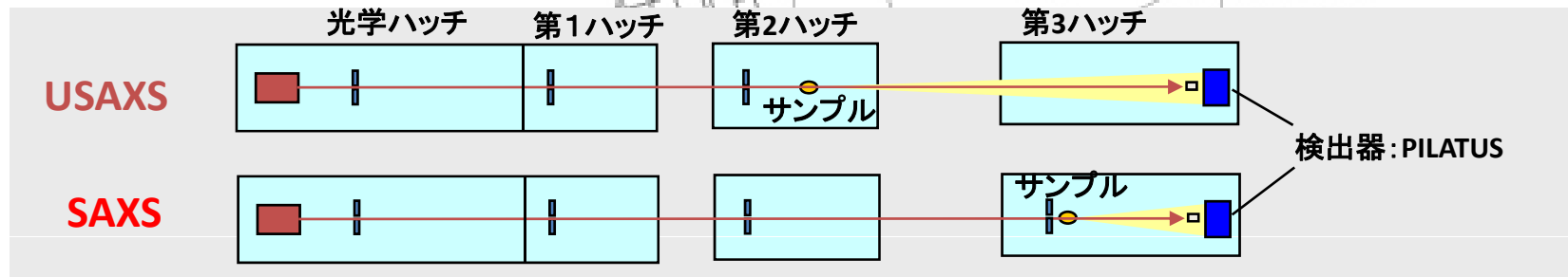
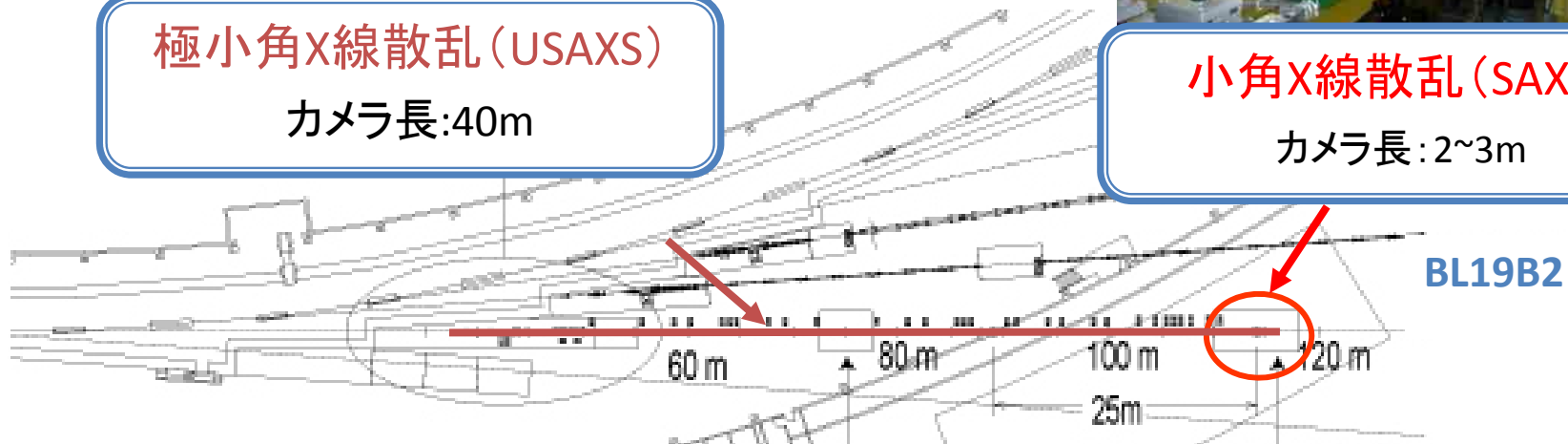
例1: 小角X線散乱+極小角X線散乱(産業利用 I :BL19B2)



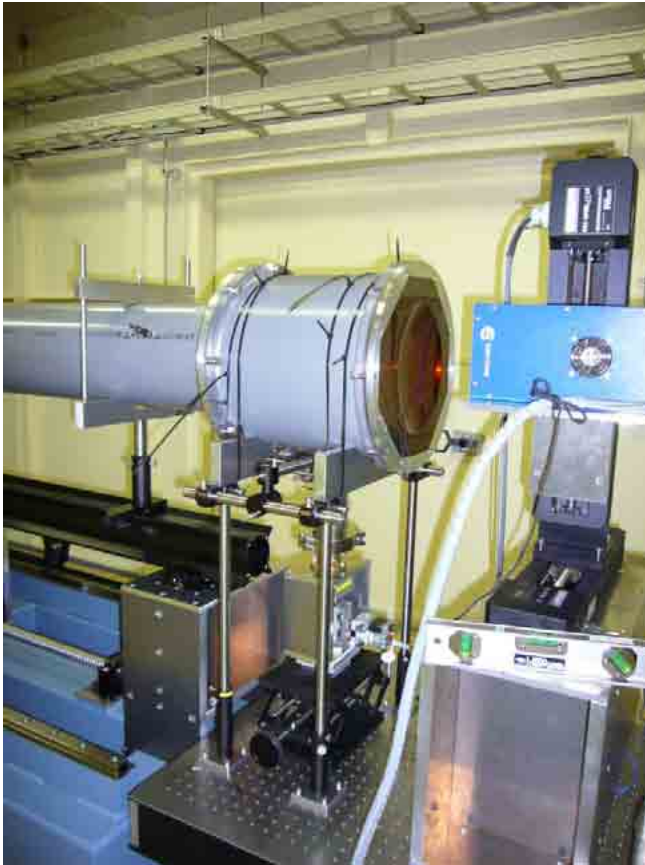
極小角X線散乱 (USAXS)
カメラ長:40m



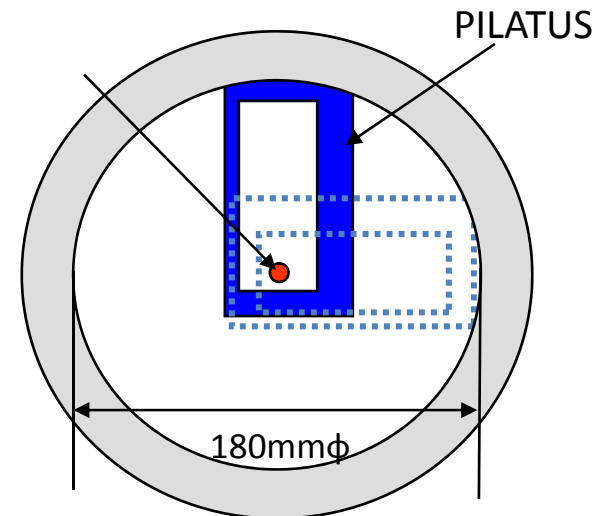
小角X線散乱 (SAXS)
カメラ長:2~3m



検出器:PILATUS利用環境の整備



真空パスに対する検出器の配置



真空パスの出口

○PILATUSの設置レイアウトはたてでも横でも可能

○PILATUSの位置は自動ステージで走査可能(XZステージ: ±150mm)

SAXSに対するPILATUSの効能

極小角散乱測定: BL19B2

Imagine plate



露光時間: 5 min

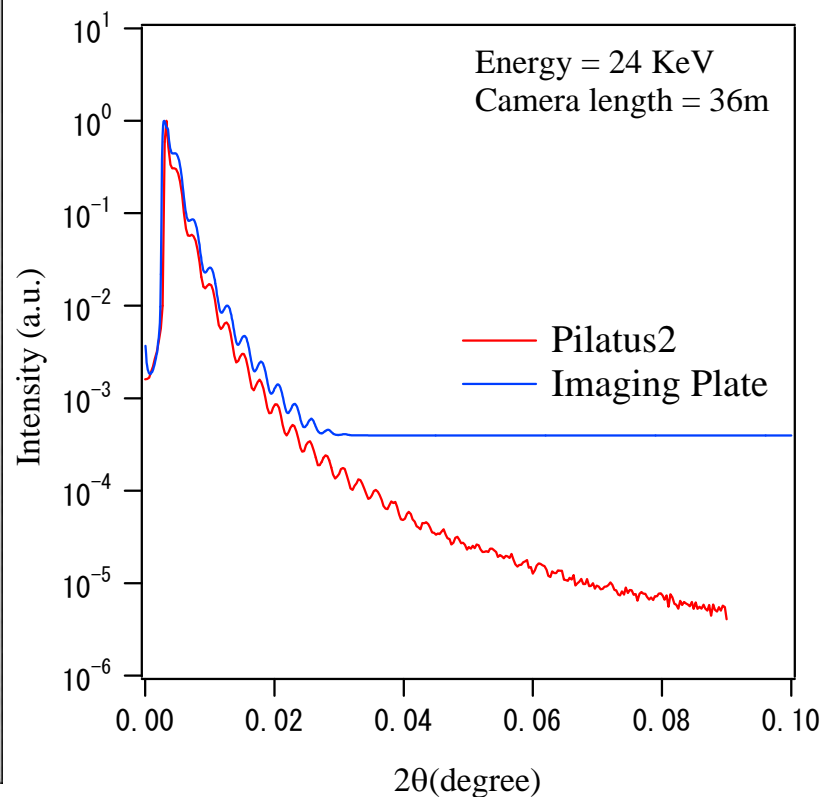
PILATUS2



露光時間: 2 min

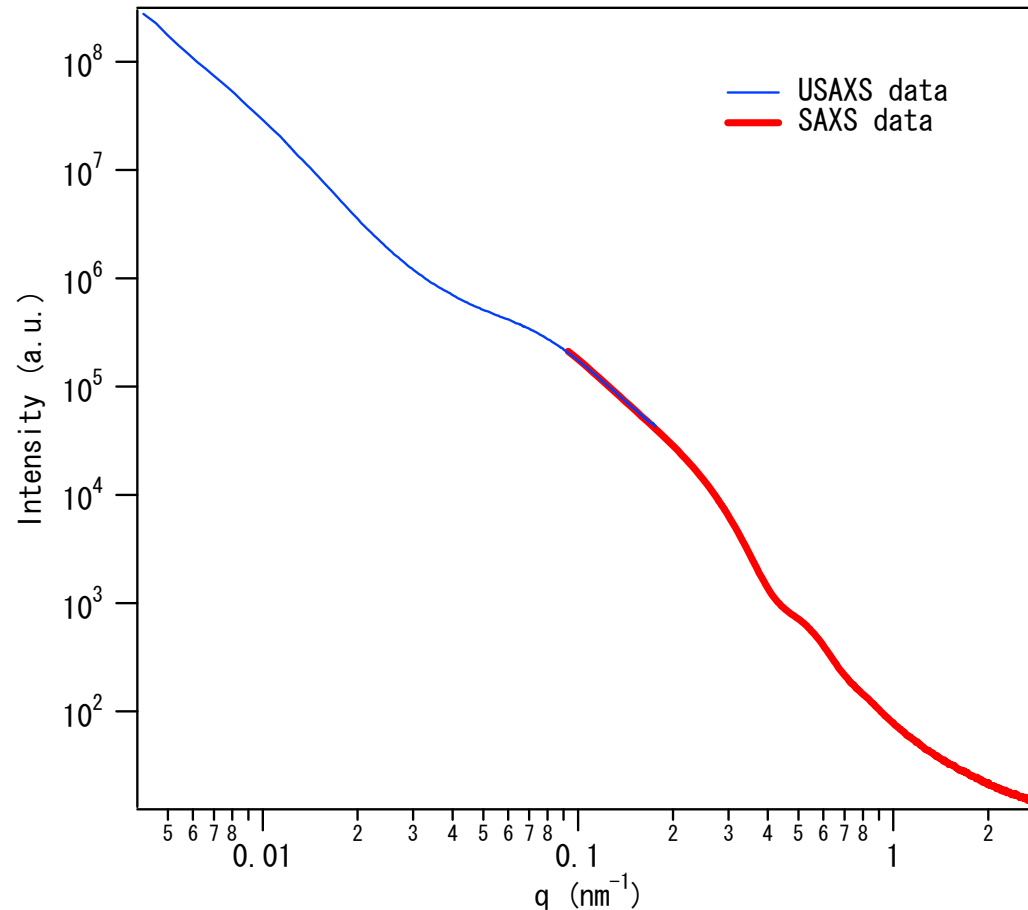
ダイナミックレンジ、S/N比の向上

測定試料: アモルファスシリカ微粒子(平均粒径1 μ m)



PILATUSによるダイナミックレンジの向上とUSAXS,SAXSの併用

ゴム中のシリカ微粒子の分散評価:JSR(株)御提供

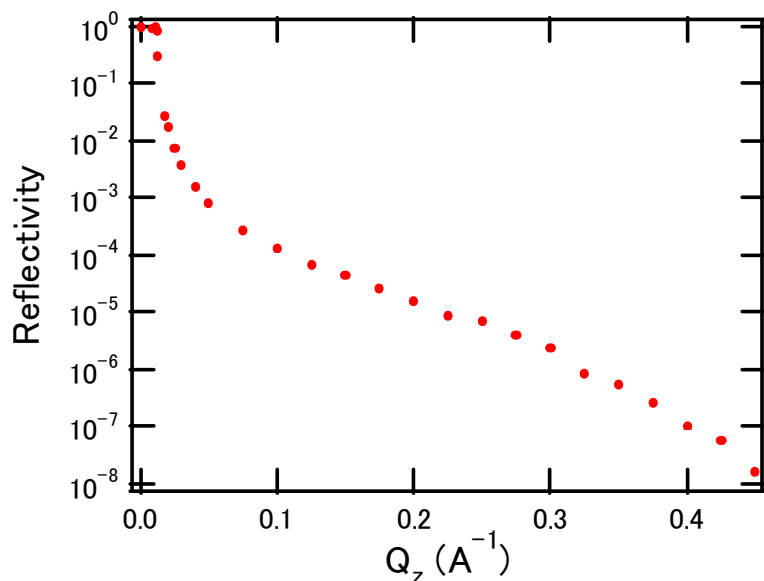
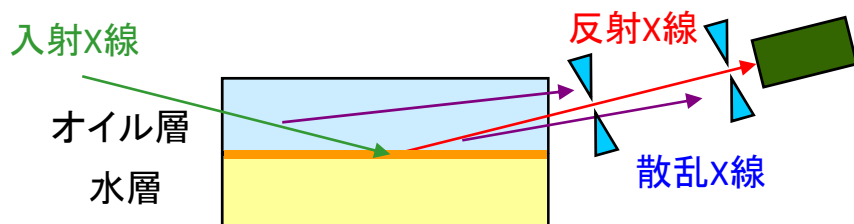


広い測定 q レンジの実現

$q=0.005 \sim 3 \text{ nm}^{-1}$: nmオーダーから μm オーダーの構造評価が可能

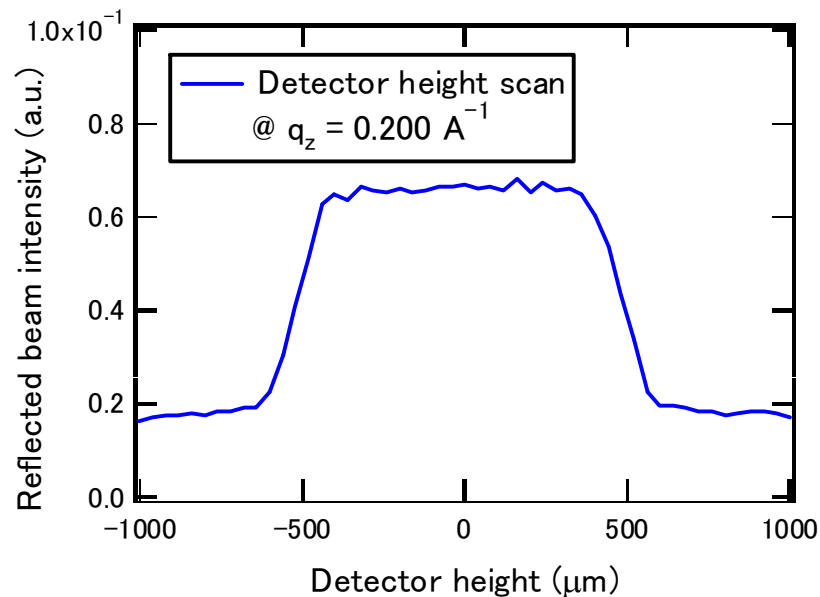
広ダイナミックレンジ測定例2: 溶液界面回折・反射率計

- Background散乱
 - 特に、液液界面で著しく大



- ヘキサン/水界面の反射率

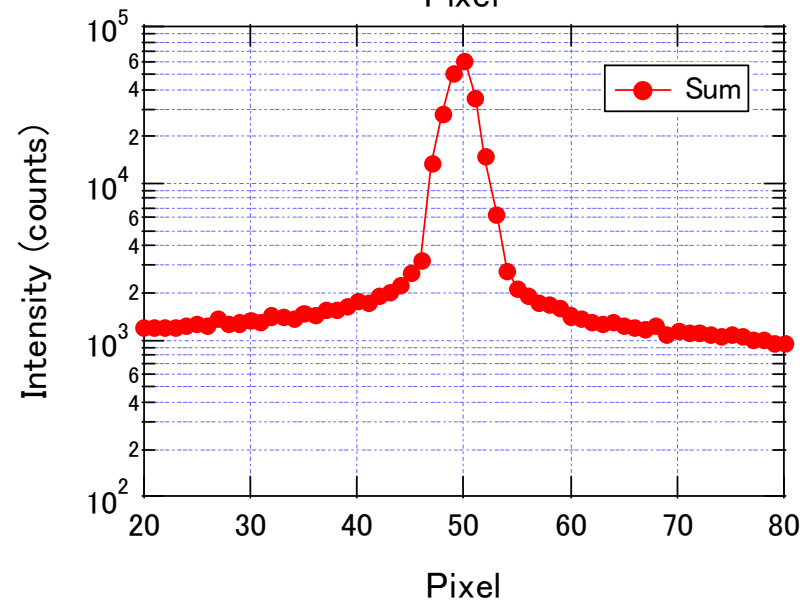
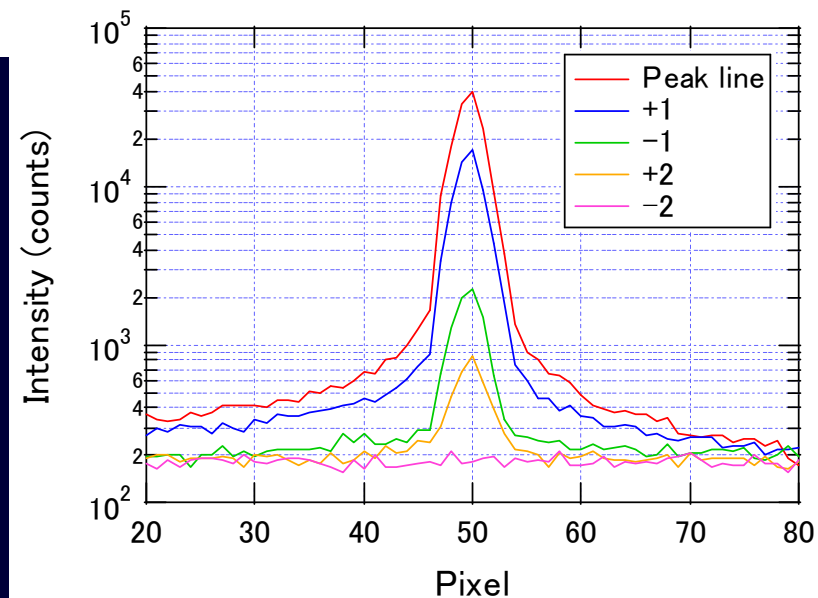
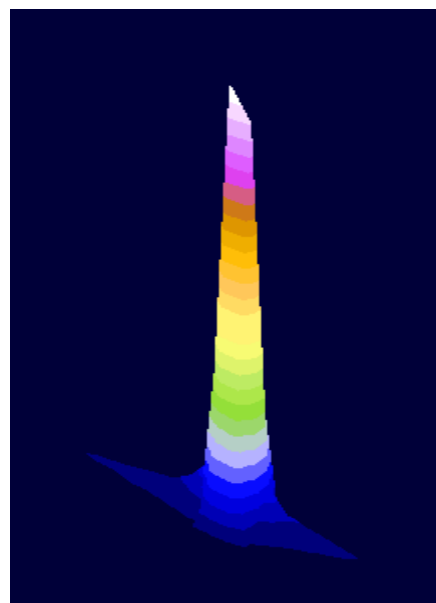
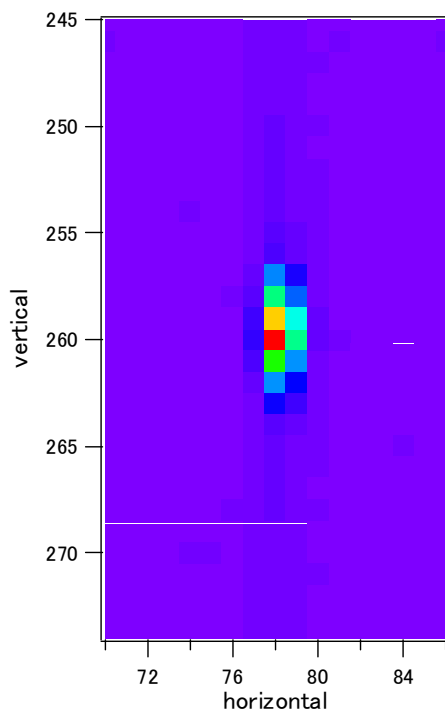
- APDによる従来法では検出器スキャンが必要



- 反射率小
 - スキャンに長時間必要
 - ⇒ 時分割測定の律速

- ダブルスリットの精密な位置調整

PILATUSによる反射光プロファイル測定



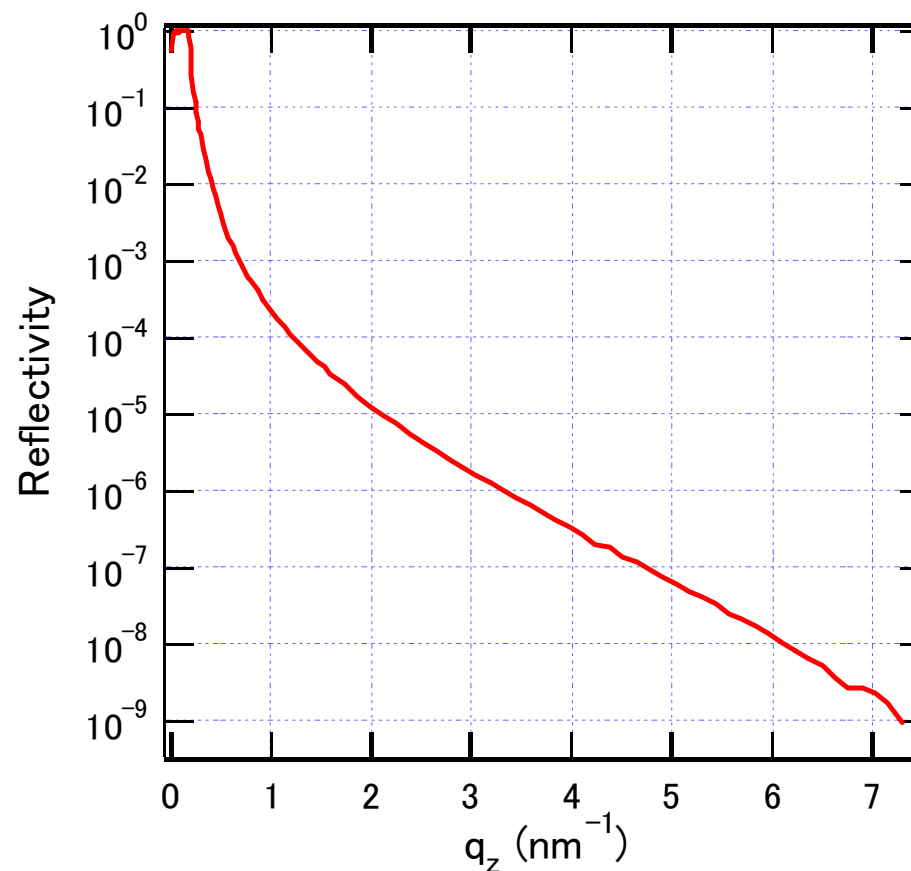
- 気液界面反射光プロファイル
 - 反射光とbackgroundの分離容易
 - 検出器スキャン不要
 - ⇒ 大幅な計測時間の短縮が実現

BL37XUでの気液界面反射率測定

- 計測時間の大幅な短縮
 - 総計測時間: 280 s
 - 正味計測時間
1 s/1点 × 80点 = 80 s
 - 機器制御時間
2.5 s/1点 × 80点 = 200 s

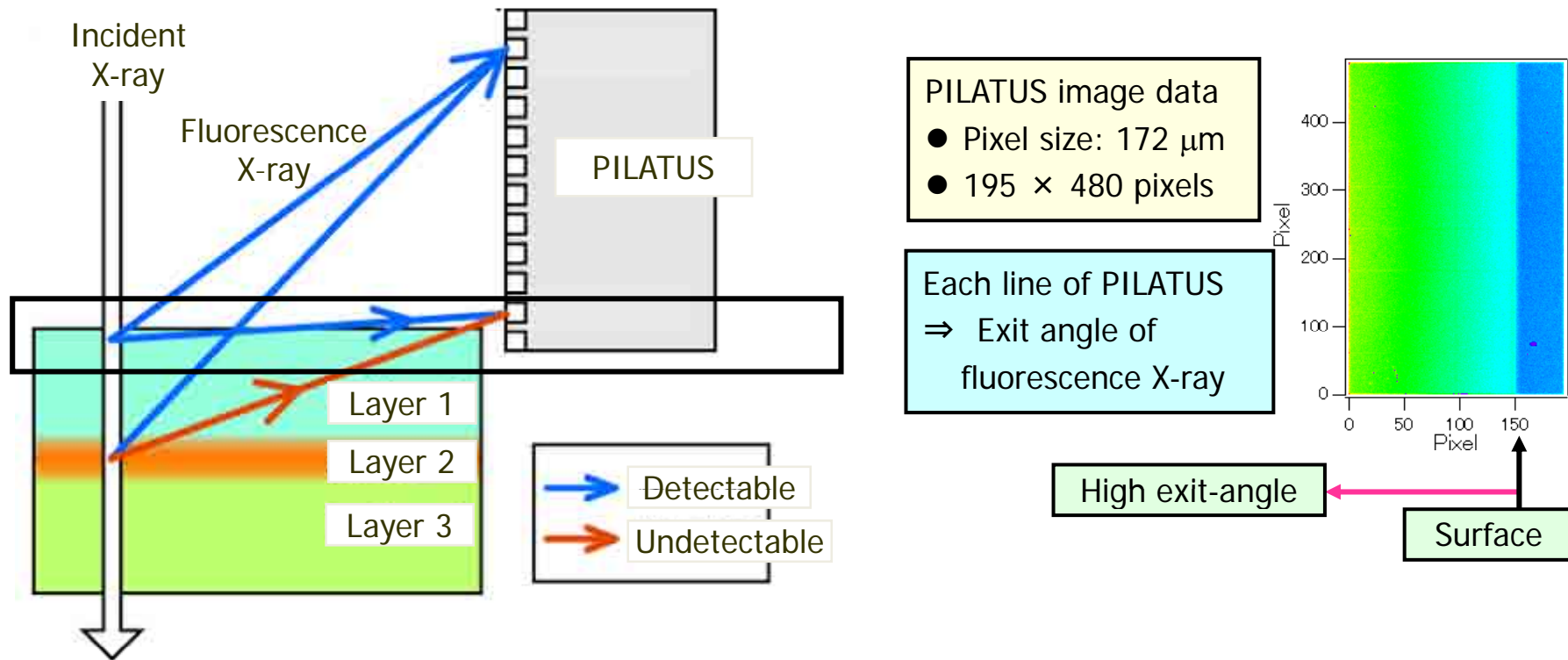
- 高精度計測の実現
 - 反射率 $\sim 10^{-9}$
 - $q_z \sim 7 \text{ nm}^{-1}$

- 時間分解計測の実現



- バッファ水溶液反射率
 - @ E=15 keV

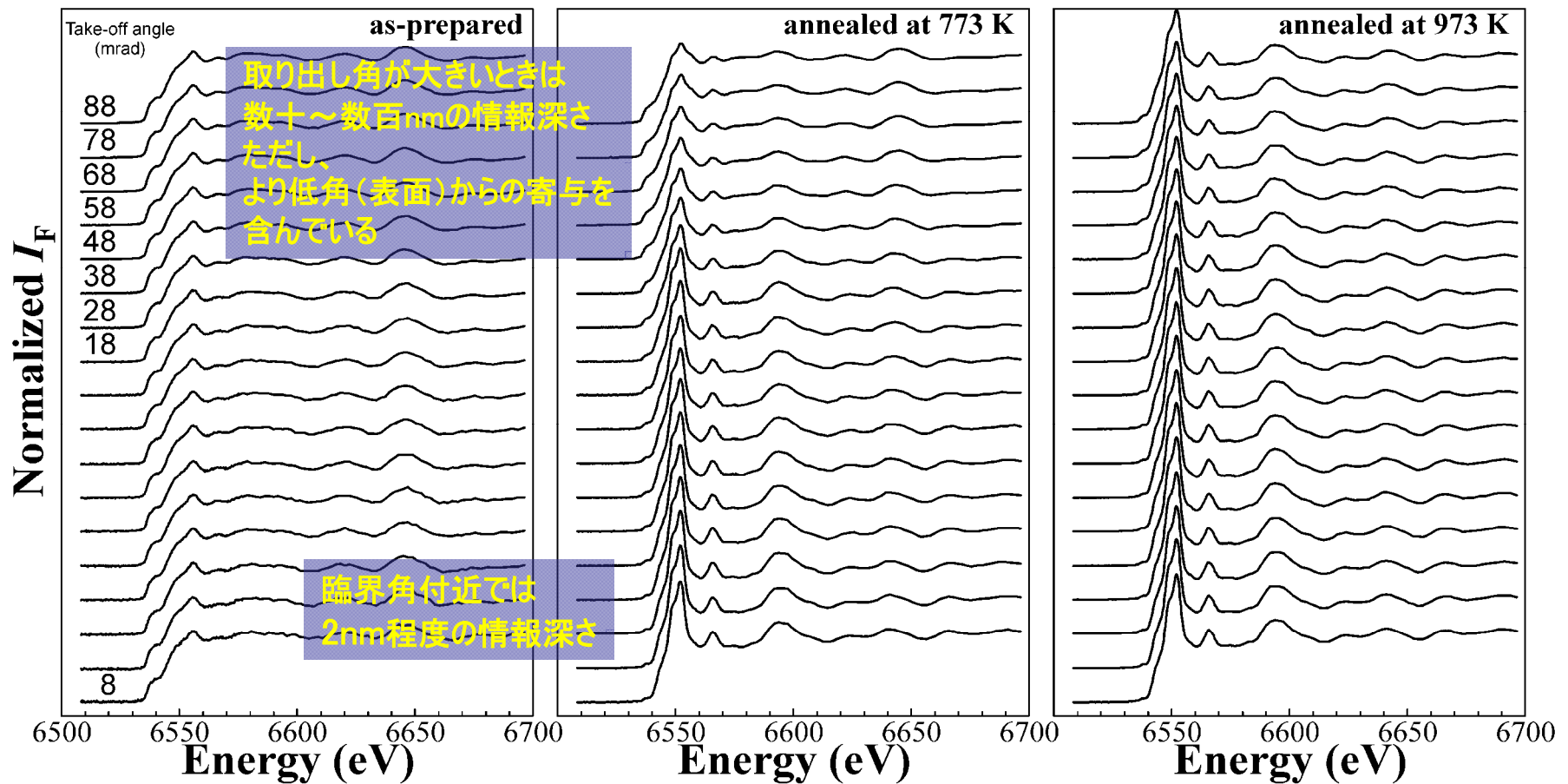
その他の応用例： 深さ分解蛍光XAFS (BL01B1、BL37XU)



PILATUSを蛍光XAFS検出器として応用
試料からの蛍光X線の分布をイメージとして測定し
各ラインに対すXAFSスペクトルから深さ情報を得る

Fe-4mass%Mn合金の化学状態深さ分解測定・解析

東北大学篠田准教授 (BL37XU)



取り出し角が大きいときは
数十～数百nmの情報深さ
ただし、
より低角(表面)からの寄与を
含んでいる

臨界角付近では
2nm程度の情報深さ

表面から内部にわたって
均一に
bcc合金に対応する
スペクトル形状を示す

MnOに相当するスペクトルが表面領域で顕著

20mradより高いangleで
徐々に酸化物比減少
かわって金属比増加

全体的に酸化物
最大angleでも金属比は
小さい

2008Aで実施された課題

- BL02B1(単結晶構造解析)
 - 共存する電荷秩序が作る機能と構造: 電荷秩序ゆらぎの時間・空間分解X線回折
(2θ -(BEDT-TTF)2MzN(SCN)4(M=Cs, Rb)の低温電荷秩序構造、電流印加下時分割X線回折)
- BL04B2(高エネルギーX線回折)
 - 静電浮遊法を用いたポロン融体のX線構造解析(レーザー加熱融解、凝固過程の時分割観察、過冷却)
- BL12XU(台湾ビームラインID)
 - 二次元検出器を用いた共鳴非弾性X線散乱の高分解能・高効率化(Mn K-edge:111meV、Cu K-edge 120 meV)
- BL13XU(表面界面構造解析)
 - ナノガラスパターンの放射光XRD測定によるナノパターンの構造解析とナノパターン配列の定量的評価による高機能ガラスの開発(ホットナノインプリント技術によるナノパターンガラスの表面構造解析、小角散乱、12.4keV、8.5m)
- BL19B2(産業利用Ⅰ)
 - 極小角X線散乱法による高強度・高弾性率繊維のナノスケール構造に関する研究
 - 末端を官能基修飾した高機能ゴム材料の開発
 - 極小角X線散乱法を用いた光学用ポリエステルフィルムの散乱体構造評価

} 極小角度散乱
- BL19LXU(理研物理学Ⅱ)
 - パルス強磁場下での時間分割X線回折測定(2次元反強磁性体SrCu₂(BO₃)₂の強磁場磁性と格子変形、0~40T)
- BL37XU(分光分析)
 - リゾチームの気液界面におけるコンフィギュレーション変化の直接観察
 - イオン液体 | 水界面における電気二重層の構造とダイナミクスの X線反射率測定による研究
 - 水面上単分子膜用迅速GIXD測定システムの開発
 - 液/液界面における自発的多重膜形成の直接証明と精密構造解析
 - Depth-resolved in-situ X-ray absorption spectroscopy measurements of Nd₂NiO₄ epitaxial thin films(深さ分解XAFS)

} 溶液界面X線反射率・回折
- BL39XU(磁性材料)
 - LuFe₂O₄におけるFe²⁺とFe³⁺の電子励起干渉効果の解明
 - 高温超伝導銅酸化物の非局所遷移の検証とそのRXES構造の起源の解明
 - 分子性巨大磁気抵抗効果と共鳴X線発光分光測定

} 共鳴X線発光分光、円筒面集光方式分光器
- BL46XU(産業利用Ⅲ)
 - ピクセル検出器の測定面積大型化の技術検討(マルチモジュール型PILATUS-2M)
 - 高強度溶接金属開発のための溶接凝固中 δ 鉄相生成挙動のその場観察
 - クリーンミグ溶接条件でのステンレス鋼溶接部相変態挙動のその場観察

} 溶接凝固過程の時分割観察(阪大接合研)

リファレンス

- PILATUS検出器に関する情報
 - <http://detector.spring8.or.jp/pixel/>
 - <http://pilatus.web.psi.ch/>
 - <http://www.dectris.com/>
- 応用例に関する情報
 - “Two-Dimensional Time-Resolved X-ray Diffraction Study of Directional Solidification in Steels”, M. Yonemura et al., Mater. Trans. 47, 9, 2292-2298
 - “時間分解X線回折による溶接金属急冷組織形成過程の*in-situ*観察”, 米村光治他, 鉄と鋼 Tetsu-to-Hagane Vol.93, No.2, 68-74
 - “X-ray diffractometer combining synchrotron radiation and pulsed magnetic fields up to 40 T”, Y. Narumi et al., J. Synchrotron Rad. 13, 271-274
 - “Field-induced lattice staircase in a frustrated antiferromagnet CuFeO_2 ”, N. Terada et al., Phys. Rev. B 74, 180404
 - “Driving Force behind Adsorption-Induced Protein Unfolding: A Time-Resolved X-ray Reflectivity Study on Lysozyme Adsorbed at an Air/Water Interface”, Y.F. Yano et al., Langmuir, 25 (1), pp 32-35
 - “Nondestructive Depth Resolved Analysis by using Grazing Exit Fluorescence-Yield X-ray Absorption Spectroscopy”, K. Shinoda et al., Journal of Surface Analysis Vol.15 No.3 pp. 295-298