

# 大半径シンクロトロン Debye-Scherrerカメラの開発と 微量地球外物質解析への応用

2012年9月11日

第4回SPring-8粉末材料構造解析研究会  
—材料構造解析のための最新手法情報

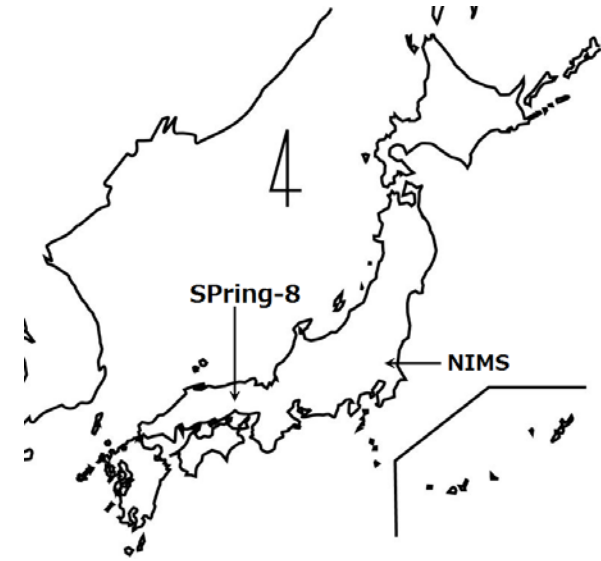
物質・材料研究機構 田中雅彦

# 内 容

- 大半径シンクロトロン用Debye-Scherrerカメラの開発  
目的: 高分解能と高効率測定の共存を目指した粉末X線回折カメラ
  - SPring-8 NIMSビームライン BL15XUについて
  - 大半径Debye-Scherrerカメラの開発
  - 開発したカメラの性能
- 高分解能Gandolfiカメラの開発  
目的: 微量地球外物質の非破壊X線回折分析
  - Gandolfiカメラとは
  - 高分解能Gandolfiカメラの開発
  - 「はやぶさ」プロジェクト
  - イトカワ試料の分析
    - 斜長石地質温度計による結晶化温度の推定

# 物質・材料研究機構ビームライン BL15XU

- 物質・材料研究機構(NIMS)
  - 物質・材料開発研究を主務とする独立行政法人(つくば市)
- SPring-8 BL15XU
  - NIMS専用ビームライン(2000年3月放射光確認)
- X線回折(粉末回折、薄膜回折)、および光電子分光(特に硬X線光電子分光)
- 結晶構造と電子構造解析による材料の総合的解析・評価、材料開発の促進

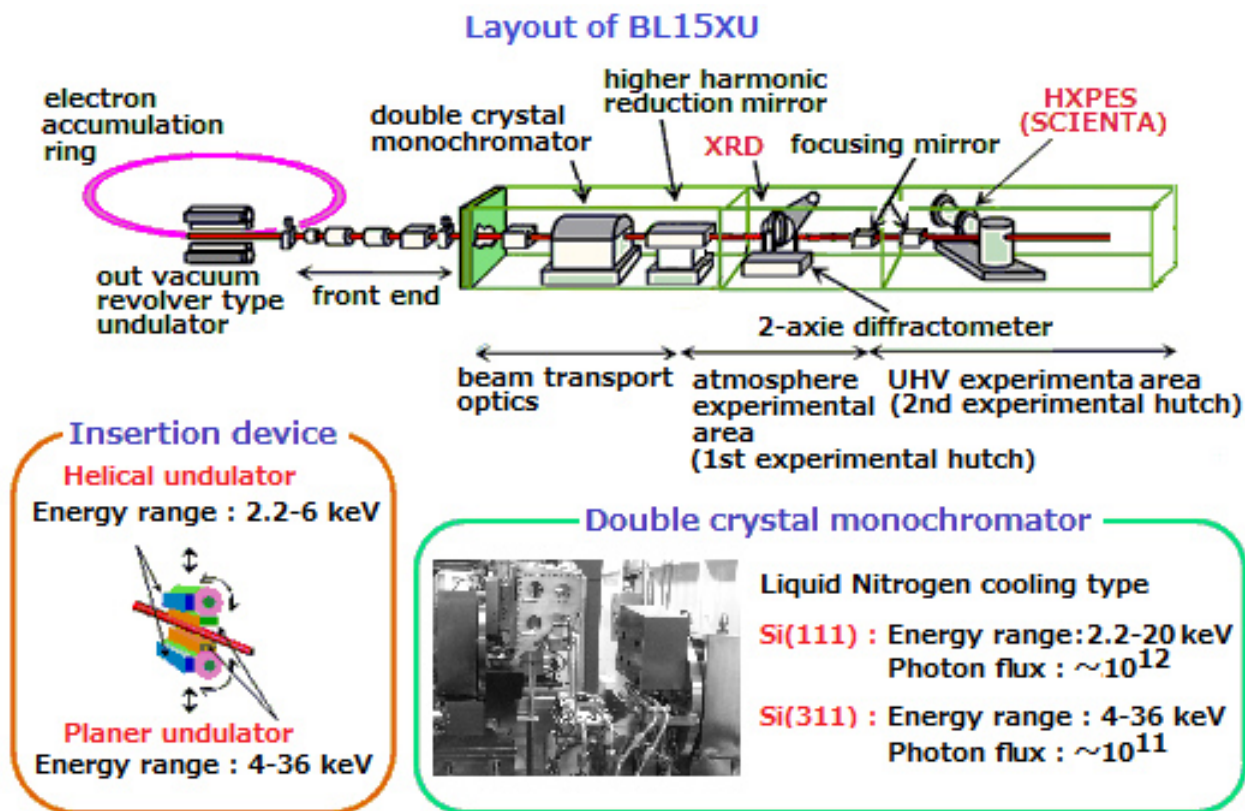


NIMS(茨城県つくば市)

# 物質材料研究機構ビームライン

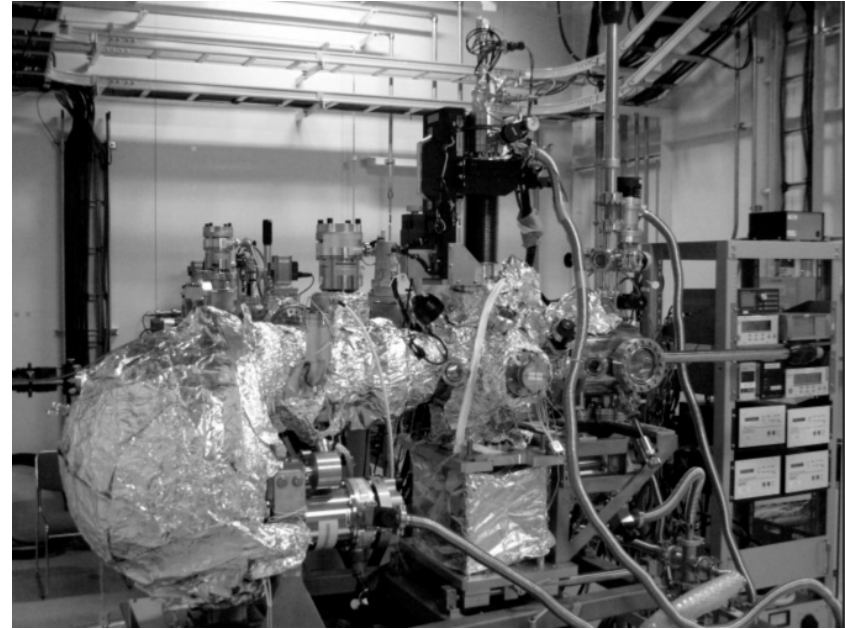
## BL15XU 概要

- リボルバー型アンジュレータにより2.2~36keVの広範囲のX線を供給
- X線回折と光電子分光を1ビームラインで実施可能



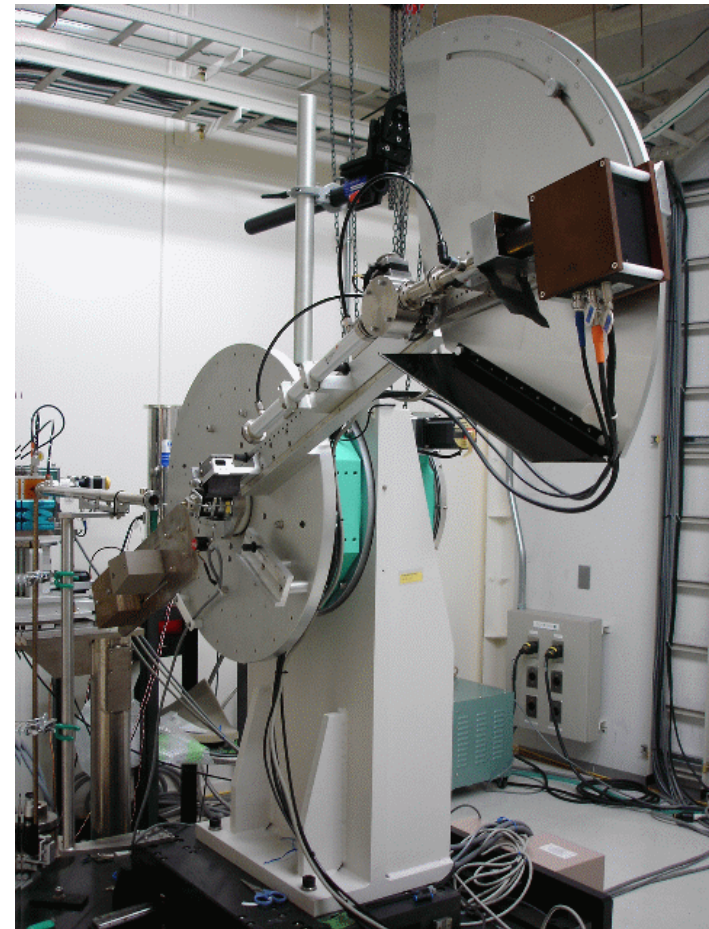
# 物質材料研究機構ビームライン BL15XU 実験装置

- 第1ハッチ
  - X線回折(粉末回折、薄膜回折) 6-36[keV]
- 第2ハッチ
  - 硬X線光電子分光 2.2-6[keV]



# 大半径シンクロトロン Debye-Scherrerカメラ開発の動機

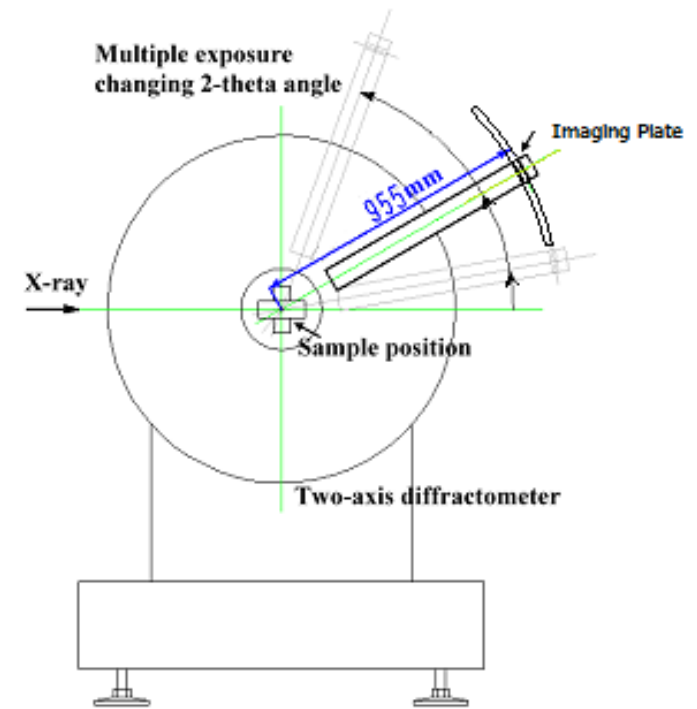
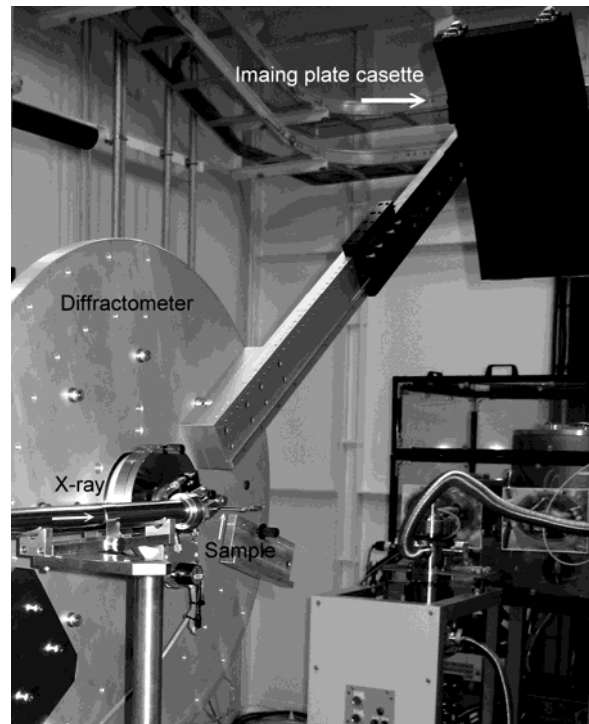
- 高分解能だが遅い測定時間(2005年)
- 旧NIMSビームライン粉末回折計
- 大型アナライザー結晶Ge(111)
- YAP検出器
- 高角度分解能
  - FWHM of Si 111 : 0.007[deg]
- 測定時間: 41時間
  - $2\theta: 5-60/0.001$ [deg] 1秒測定



# 高分解能Debye-Scherrer カメラ 開発のコンセプト

- 高分解能データの迅速測定で特徴を出す
  - 2次元検出器による高速測定(40cm Imaging plate)
  - 大半径化による高分解能 カメラ半径 955mm ( $3000/\pi$ )

• 2軸回折計の  
2 $\theta$ アーム上に  
IPを設置



# 高分解能Debye-Scherrer カメラの諸元

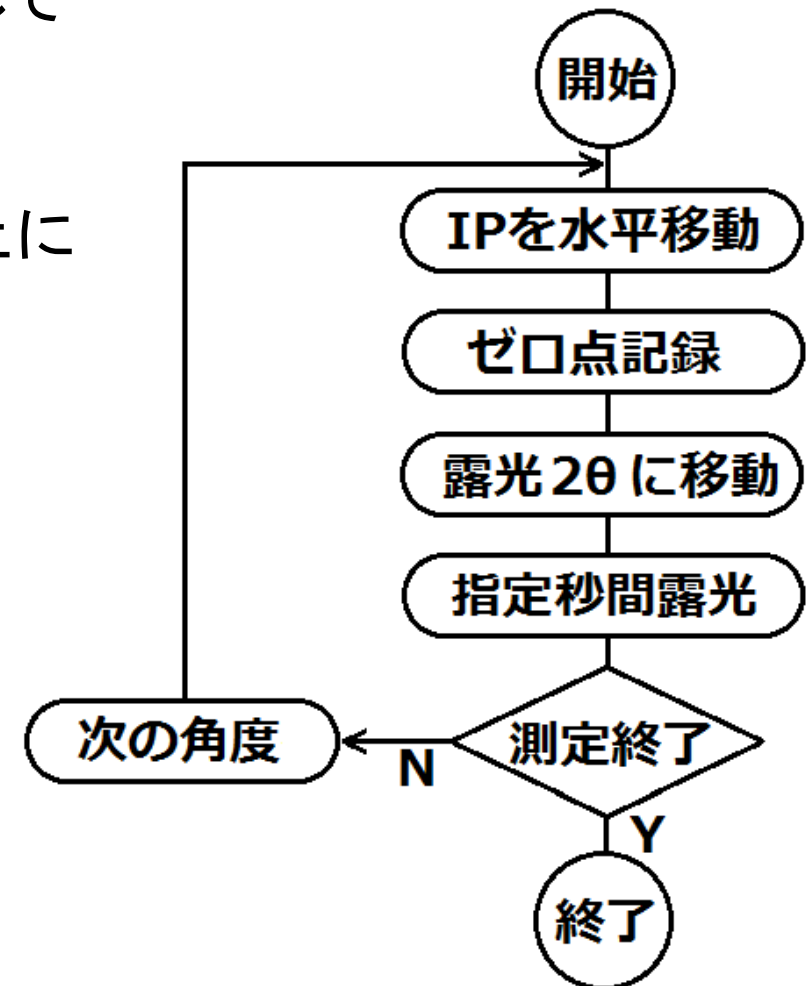
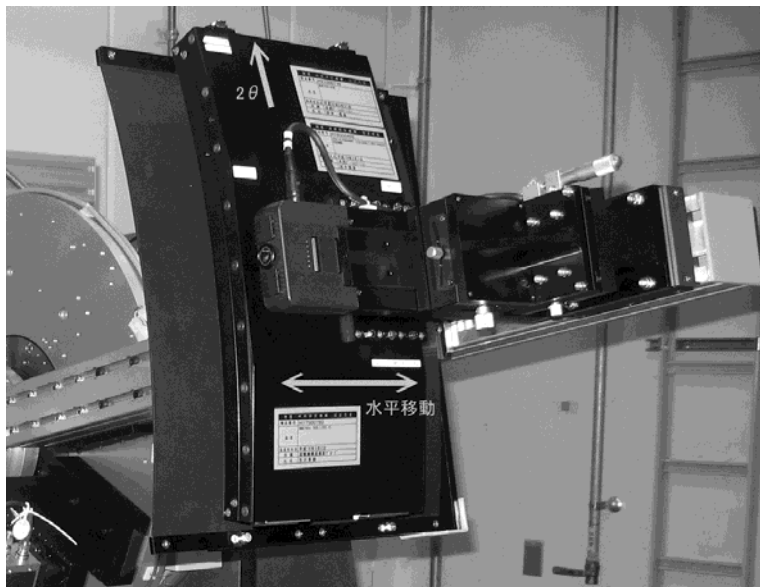
- カメラ半径  $r = 954.9\text{mm}$  [ $3000/\pi\text{mm}$ ]
- 検出器 Imaging plate(IP)  $20 \times 40\text{cm}$
- 使用X線  $6 \sim 36\text{keV}$   
通常 $19\text{keV}(0.65298 \text{ \AA})$
- $2\theta$ 範囲
  - $24^\circ / 40\text{cm-IP}$
  - 多数回露光、 $20 \sim 60^\circ$  で通常3回
  - 測定後の処理でデータ連結
- IP reader Offline のFuji BAS-2500
- Pixel サイズ  $50 * 50\mu\text{m}^2$
- $2\theta$ -Pixel 比 1 pixel =  $0.003^\circ$
- Data 変換・連結・補正 独自プログラムを開発

Tanaka M. et al. *Rev. Sci. Instrum.* **79**(2008) 075106



# 測定法、測定アルゴリズム

- 分割測定
  - 1データの測定に3~5回の露光
  - IPの垂直( $2\theta$ )、水平移動を利用して多数回露光
  - 1 IPに12回の露光が可能
- $2\theta$ の基準点はダイレクトビームをIP上に露光
- 自動測定プログラム開発

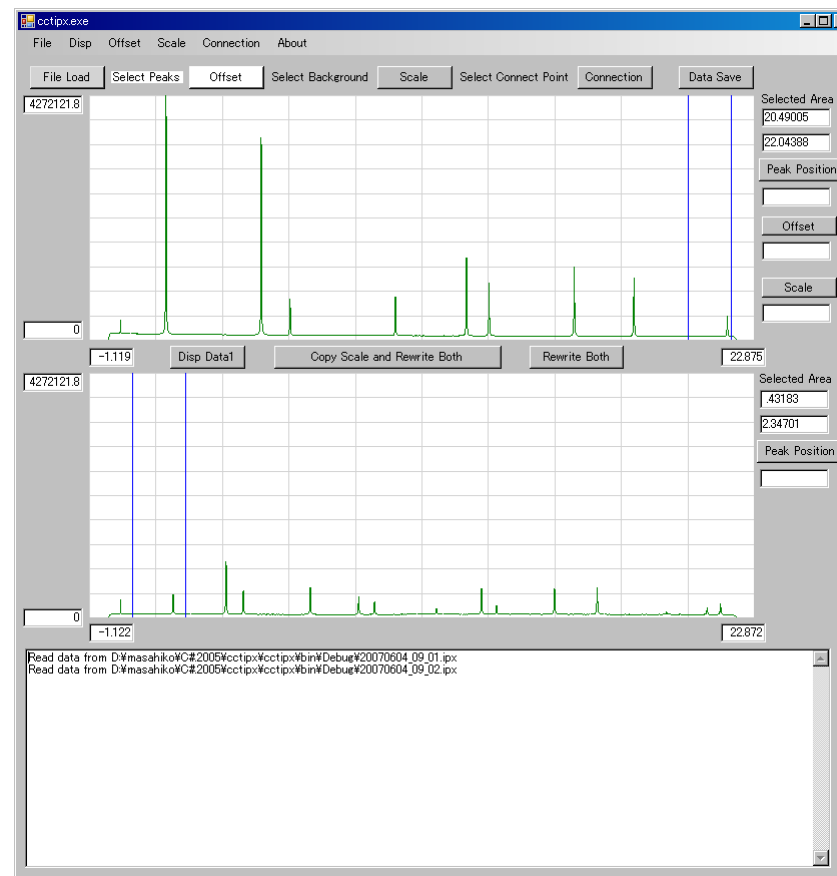


# 測定データの処理 – 変換

測定の実例: NIST-CeO<sub>2</sub> 露光4秒 Slitにより幅10mmに制限

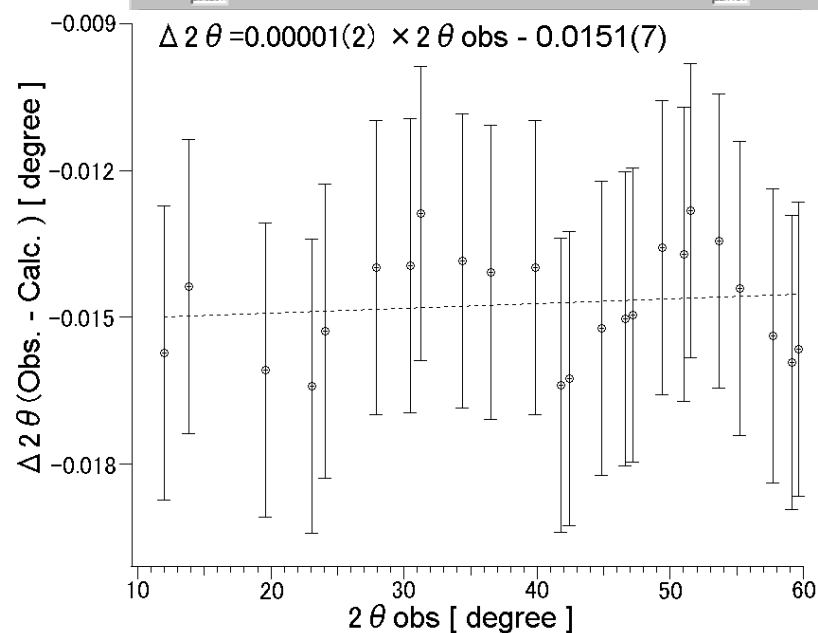
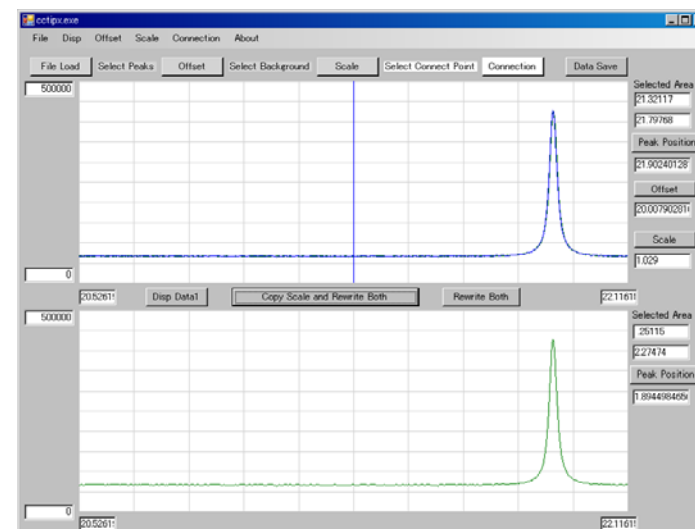


- 独自プログラムにより
  - イメージデータから2θ強度へ変換
    - 各2θで幅5mmの強度を積算
  - 連結
    - 共通ピークの位置と強度合わせ
  - 2θ角補正
    - 外部標準NIST



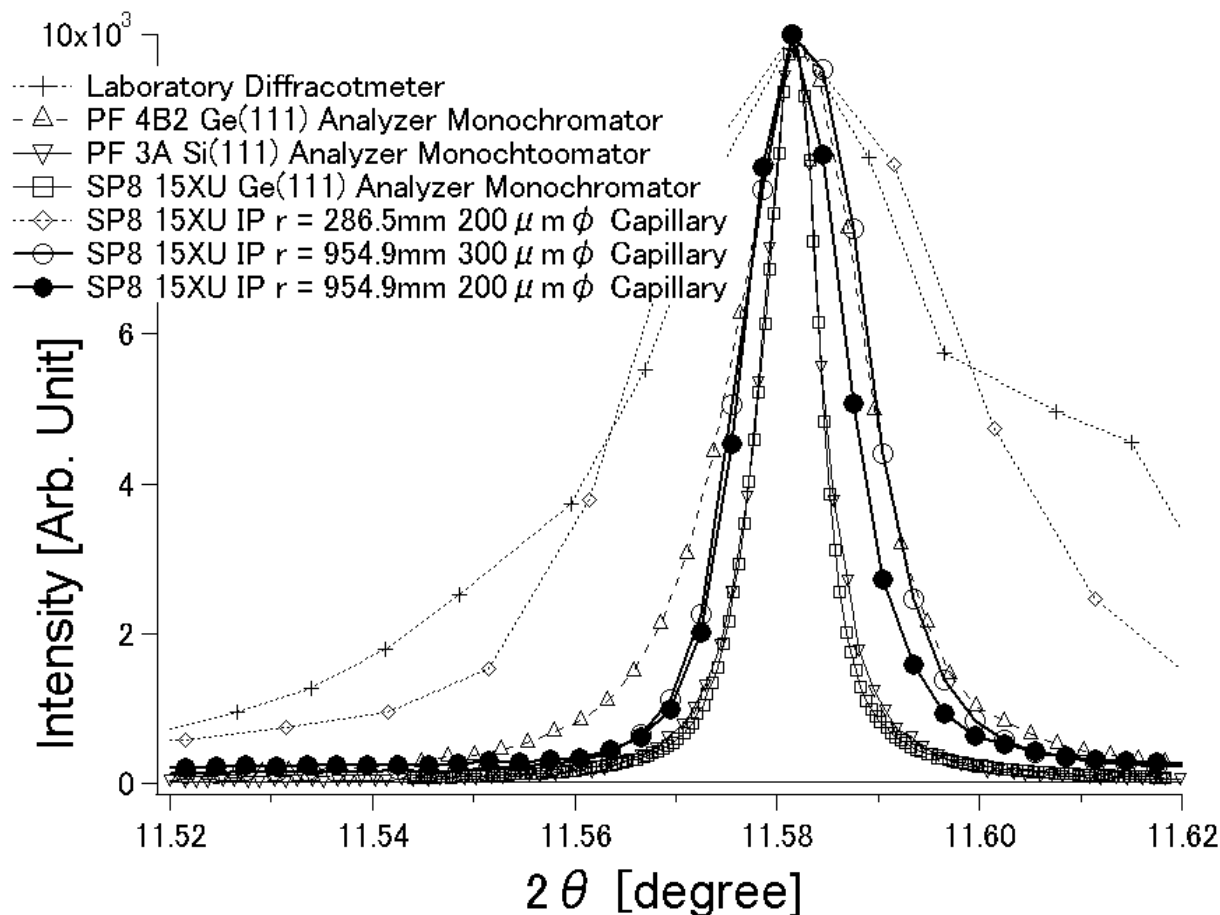
# 測定の処理 – データ連結、2θ補正

- 独自プログラムにより
  - イメージデータから2θ強度へ変換
    - 各2θで幅5mmの強度を積算
  - 連結
    - 共通ピーク的位置と強度を合わせる
  - NIST-CeO<sub>2</sub>を外部標準として2θ<sub>calc</sub> – 2θ<sub>obs</sub>を求める
    - 試料-IP距離の調整
    - 2θの補正



# 装置の性能 -角度分解能-

- 角度分解能比較
  - NIST Si 粉末の111反射プロファイルを比較
- 現在のDebye-Scherrerカメラの分解能は、第2世代放射光源のGe(111)アナライザー回折計を上回る



# 放射光粉末回折装置の性能比較

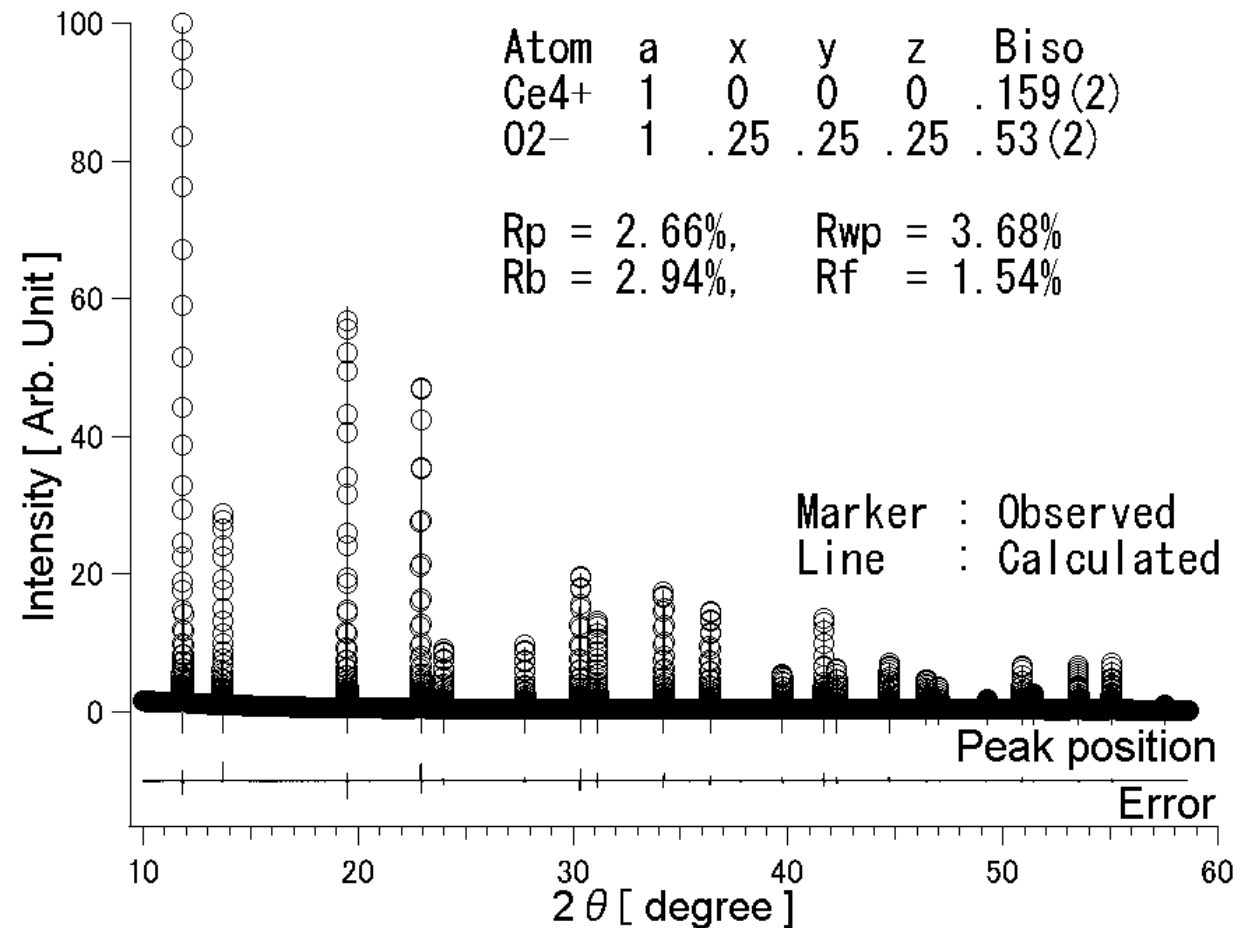
- 角度分解能/測定時間の比較

手法	$\Delta d/d[\%]$ (Si111)	測定時間( $2\theta \leq 60^\circ$ ) NIST CeO <sub>2</sub>
BL15XU ステップスキャン	0.056	41hr
大半径Debye- Scherrerカメラ	0.079	1min(+IP現像5min)
第2世代放射光 多連装回折計	0.131	4~8hr

- 高角度分解能と迅速測定の両立が実現

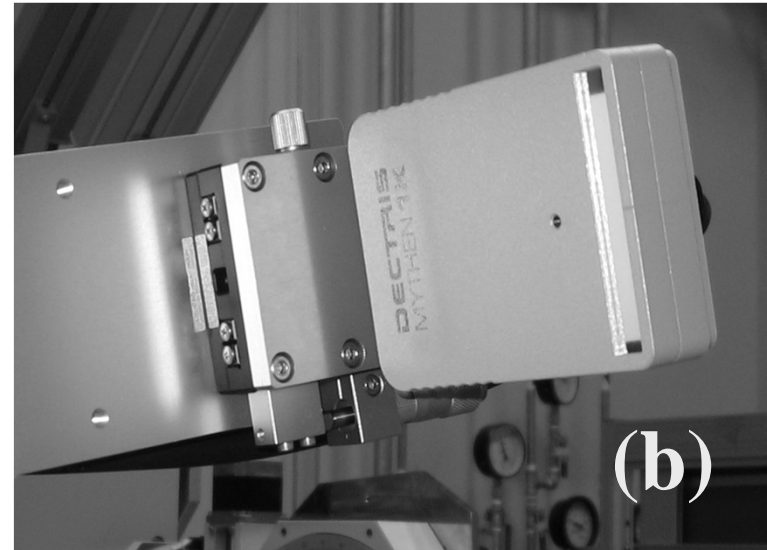
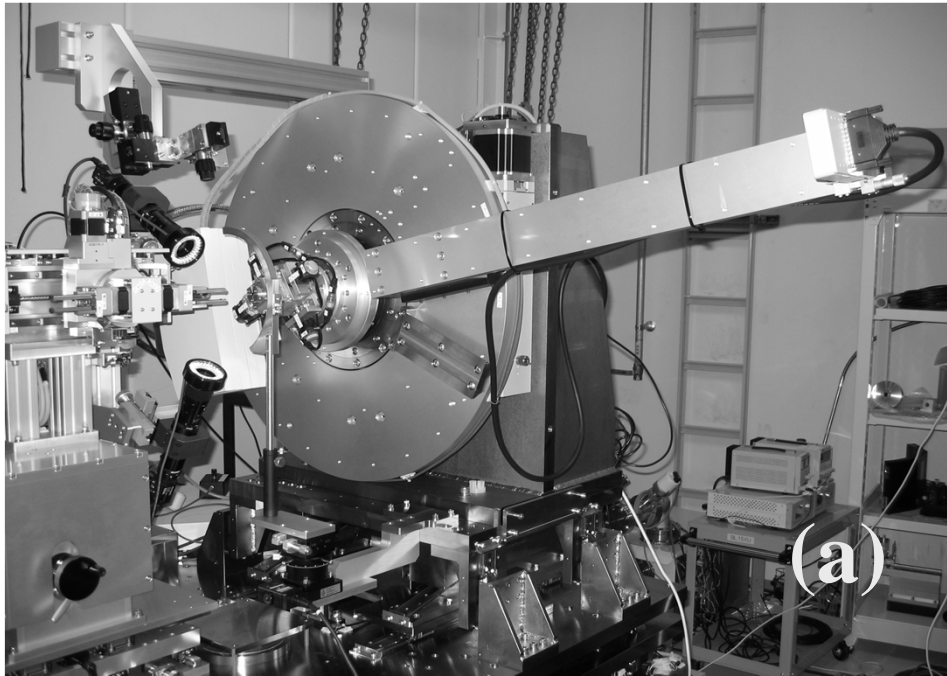
# Rietveld解析結果

- NIST CeO<sub>2</sub> のRietveld解析結果
- 0.1mmφ capillary, 1露光4秒, 解析 PFLS Toraya(1980)
- Rp=2.66%, Rwp=3.68%



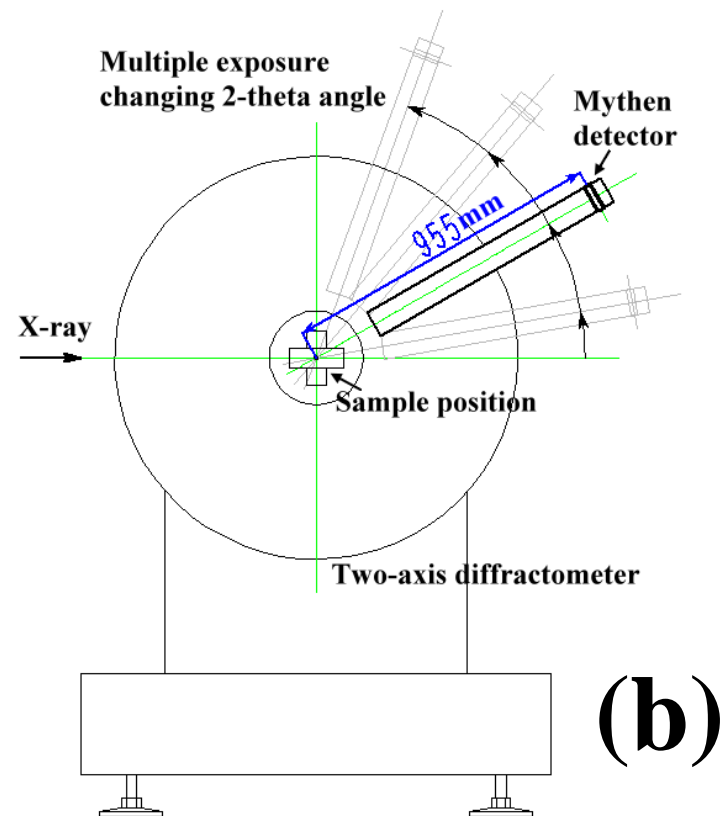
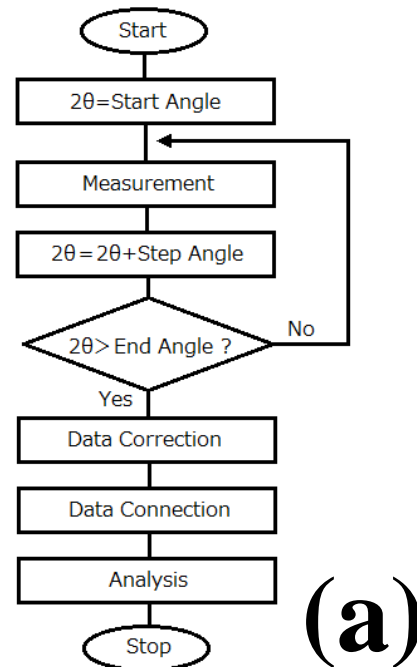
# 完全自動測定を試み

- 試料自動交換装置(100試料) 装備済み
- 試料自動中心合わせ機構 装備済み
- IPの記録数とその現像がボトルネック
- Mythen一次元X線検出器(Dectris社, Swiss)の導入(1台)



# Mythenを利用した回折計の 測定法

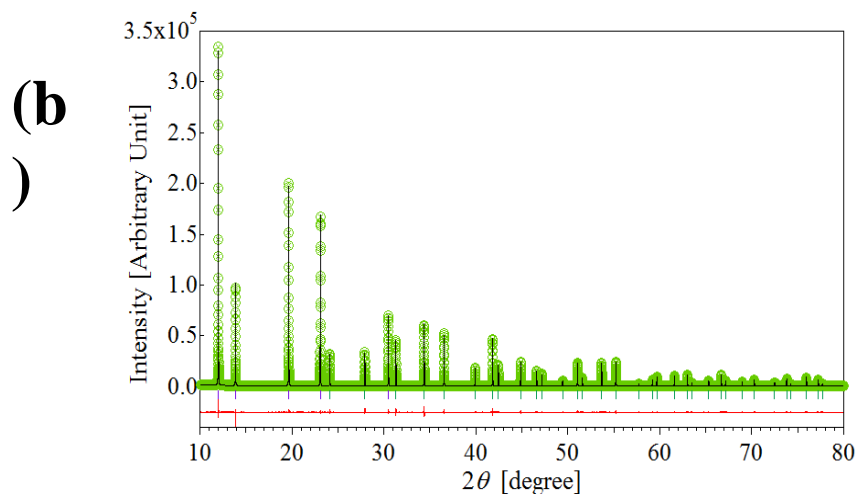
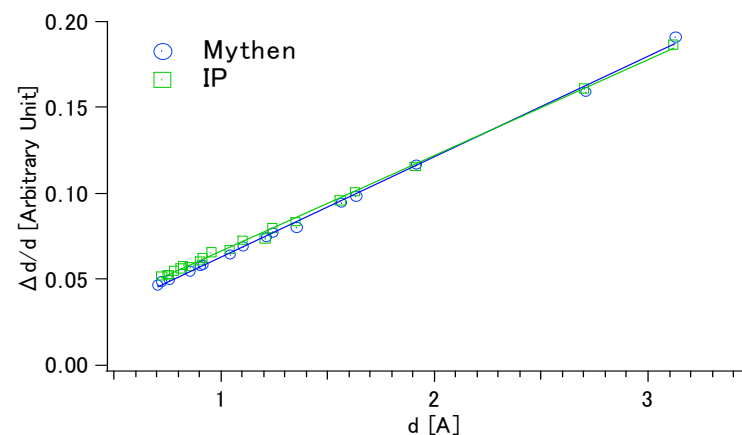
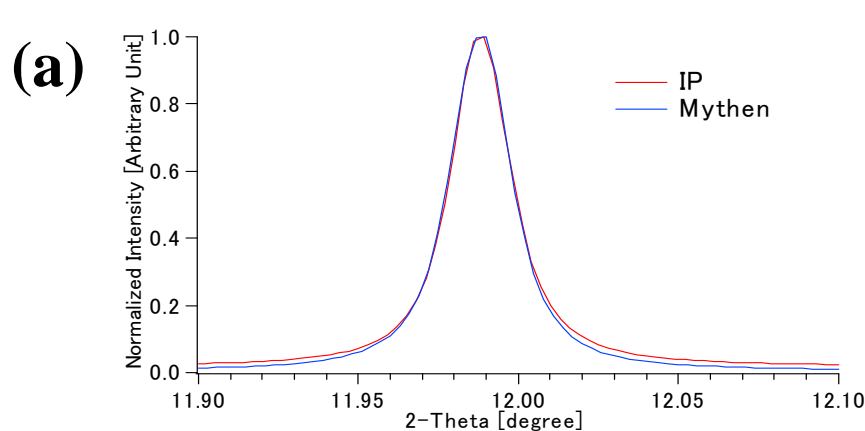
- 1台のMythen (カメラ半径955mmで $2\theta$ で約3.8度)により多数回露光。→ IPと同様の測定法
- Mythenによる測定時の補正
  - 取り付け誤差
  - 検出器が平板である効果





# Mythenを利用した回折計の 角度分解能とRietveld解析結果

- NIST-CeO<sub>2</sub>にて評価
- IPと変わらない角度分解能(a)
- Rietveld解析も適正に収束している(b)

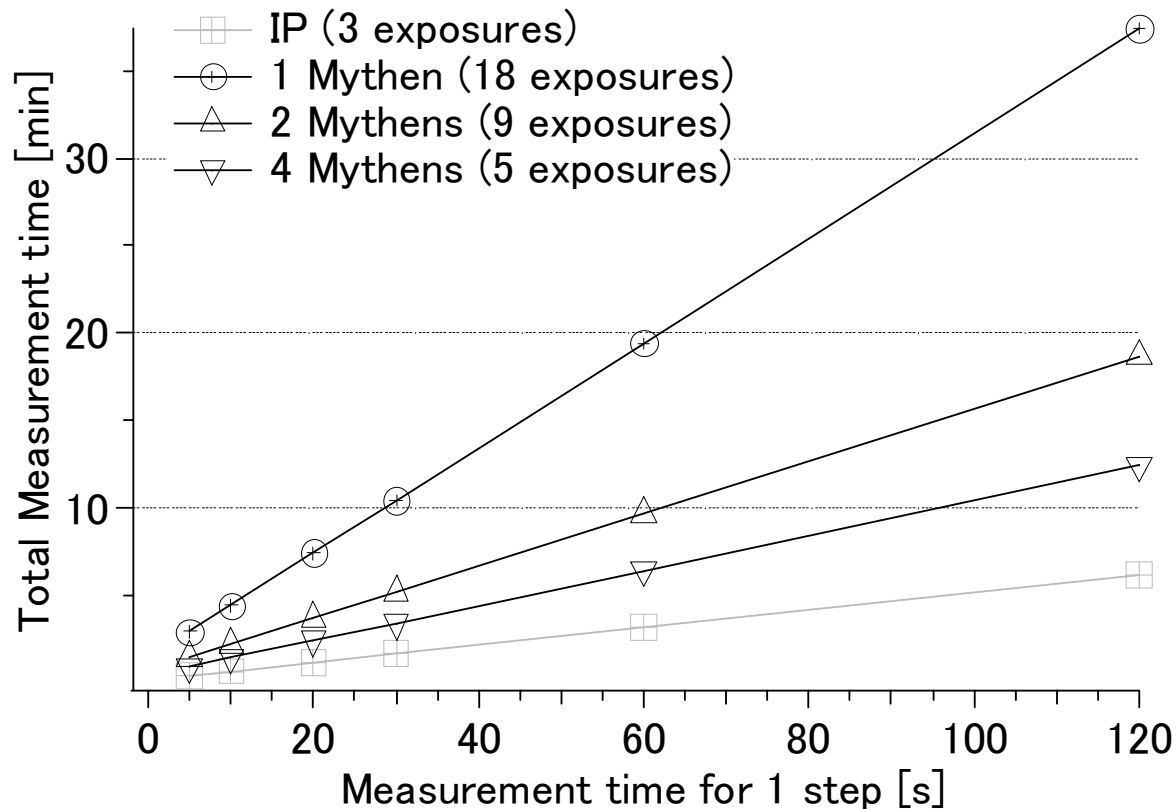


**Result of Rietveld analysis of diffraction data of NIST CeO<sub>2</sub> obtained by Mythen detector.**

	x	y	z	Biso
Ce	0 0.335(1)	0	0	
O	.25 0.514(8)	.25	.25	
Rp=3.21%, Rwp=4.35%, Rb=1.32%, Rf = 1.34%, S=1.45				

# Mythenによる測定の測定時間

- MythenとIPによる測定時間のシミュレーション
- Mythen1台では露光回数が多くなりすぎ効率的な測定にならない
- IPと同等の測定効率にするには8~16台が必要

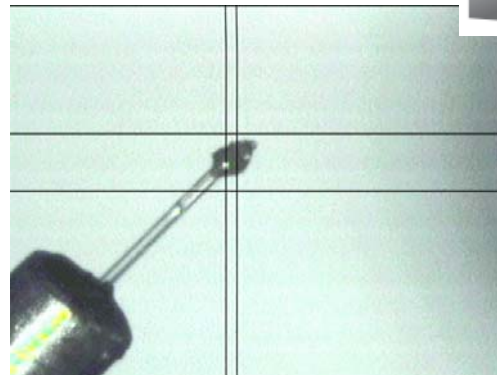
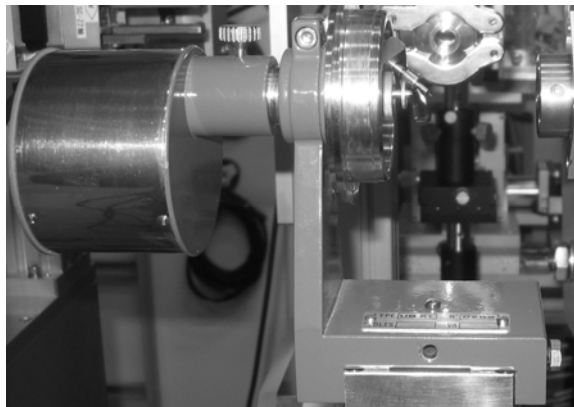
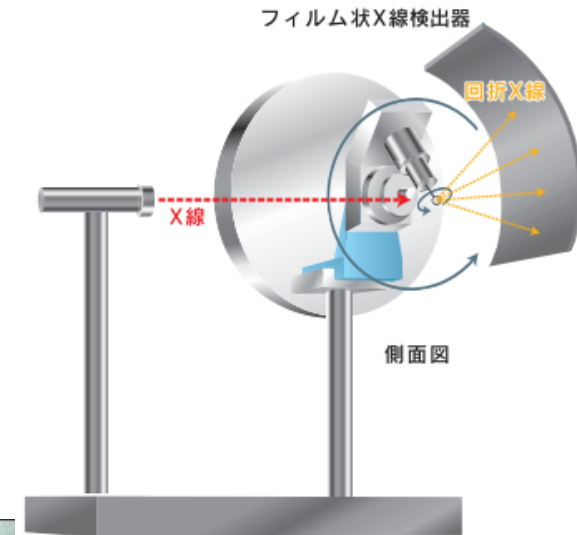
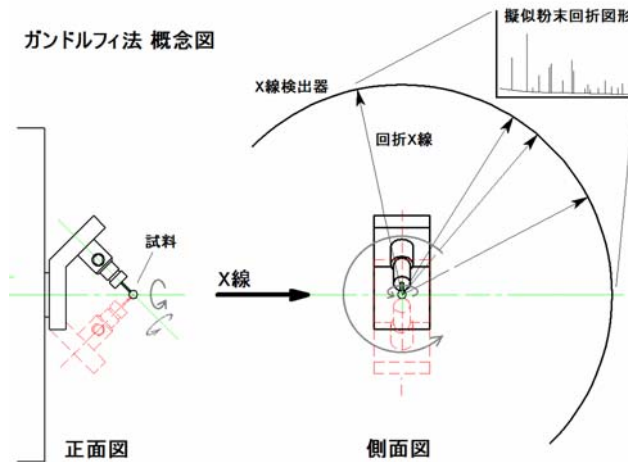


# 内 容

- 大半径シンクロトロン用Debye-Scherrerカメラの開発  
目的: 高分解能と高効率測定のコ존を目指した粉末X線回折カメラ
  - SPring-8 NIMSビームライン BL15XUについて
  - 大半径Debye-Scherrerカメラの開発
  - 開発したカメラの性能
- 高分解能Gandolfiカメラの開発  
目的: 微量地球外物質の非破壊X線回折分析
  - Gandolfiカメラとは
  - 高分解能Gandolfiカメラの開発
  - 「はやぶさ」プロジェクト
  - イトカワ試料の分析
    - 斜長石地質温度計による結晶化温度の推定

# Gandolfiカメラとは

- 単結晶あるいは単結晶状の集合のような試料を、斜めに交差する高いギア比で結合された回転軸で動かし擬似的に全ての結晶方位に向けてやることで粉末X線回折図形を得る手法。



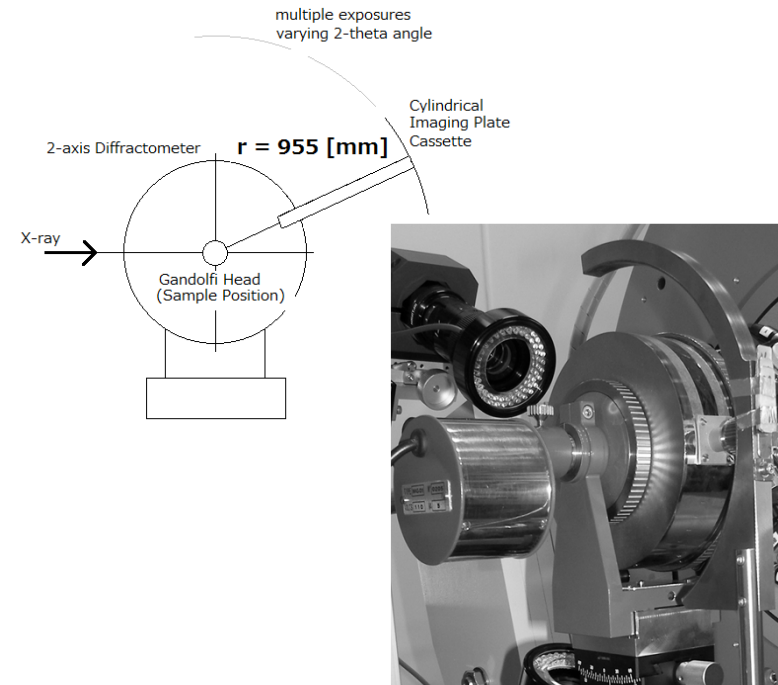
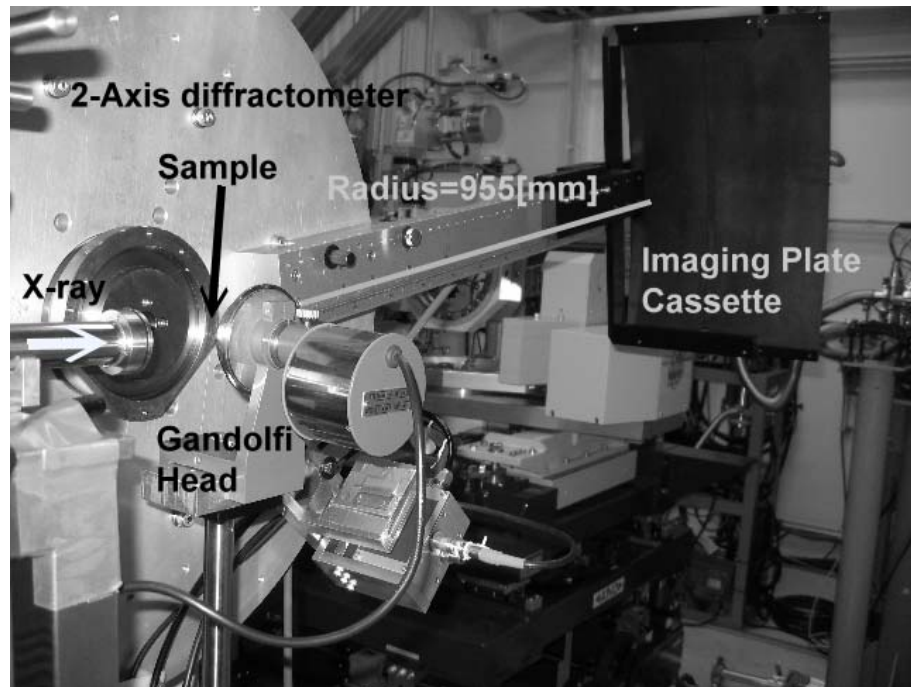
試料の例。CeO<sub>2</sub>粉末を樹脂で固めたもの。200 $\mu\text{m}\phi$ 。ガラス棒の先端に搭載する。

# 高分解能シンクロトロン Gandolfiカメラ開発の目的

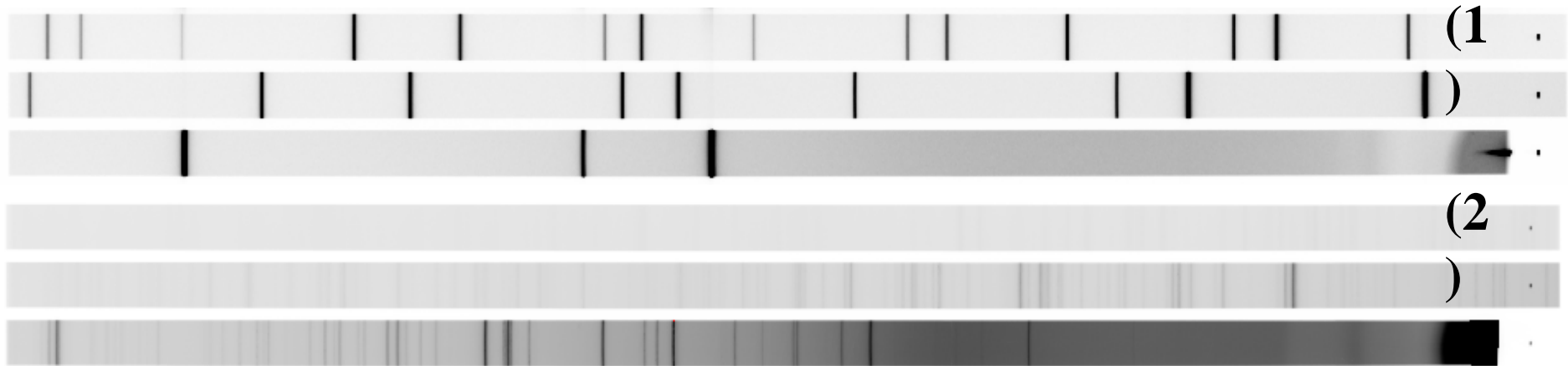
- 微量天然試料の非破壊X線回折分析を行う
  - 天然試料(岩石等) 珪酸塩  $\text{Si-O}_4$ 四面体が結晶構造の基本
    - 結晶面間隔が似た構造が多い
      - 回折ピーク分離が困難
    - 従来のGandolfiカメラ 半径57.3mm →高分解能化
  - 微小試料
    - 第3世代放射光挿入光源で十分なS/N比を稼ぐ
  - 非破壊分析
    - 微量天然試料 地球外物質(宇宙塵、小惑星試料、彗星試料) 取得コストが極めて高い
    - 出来るだけ多種類の分析を実行したい
      - X線CT, X線回折(Gandolfiカメラ)
      - 電子顕微鏡分析, 希ガス分析, 同位体, SIMS, 有機物

# 開発したGandolfiカメラ

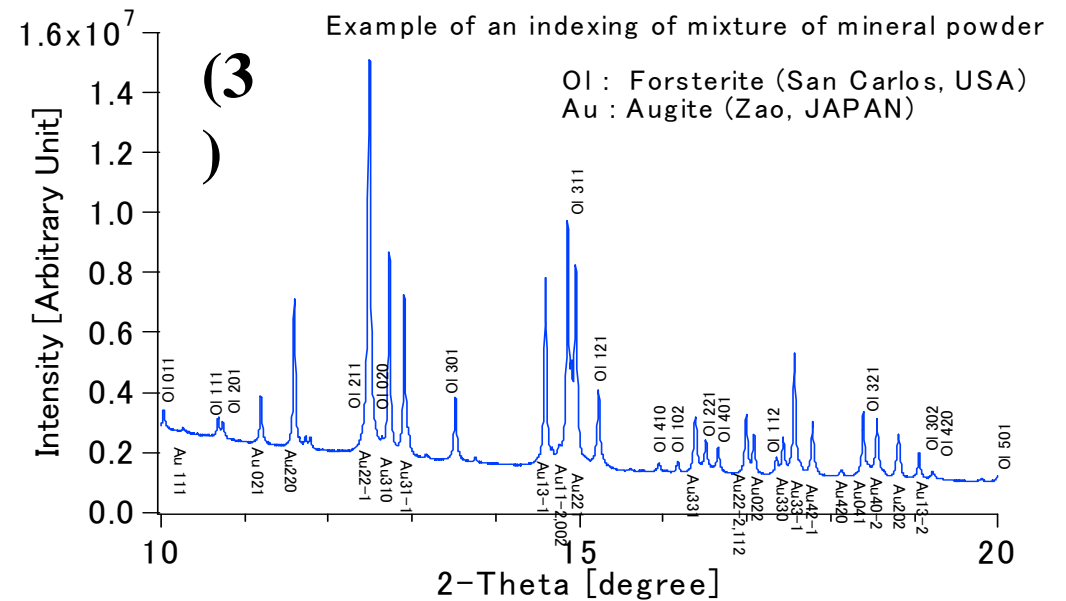
- BL15XU Debye-Scherrerカメラを利用、検出器:半径955mmIP
- 回折計と独立に架台を設けて、ガンドルフィヘッドを設置。1 $\mu$ m精度の調整架台(x-y-z-回転1軸)
- データ測定はDebye-Scherrerモードの手法と同じ
- バックグラウンドノイズ低減のためHeチャンバー
- 露光時間は最低40秒(ガンドルフィカメラの1回転時間)



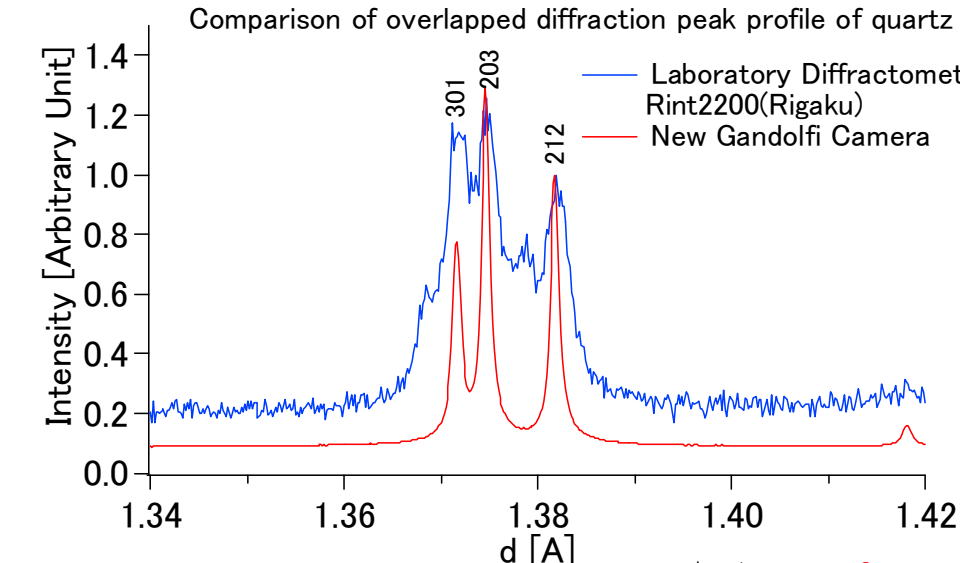
# Gandolfiカメラによる測定データ



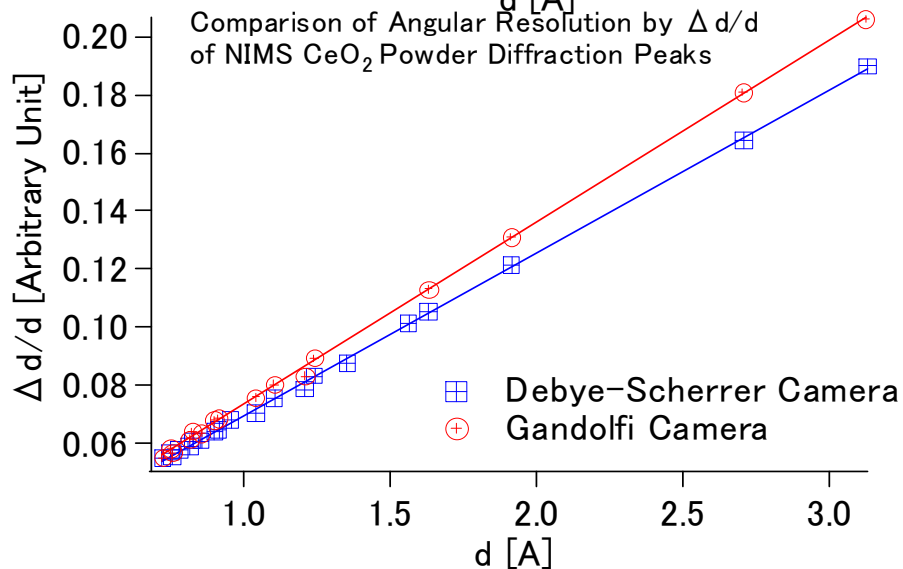
- Gandolfiカメラで取得したNIST-CeO<sub>2</sub>(1)と天然鉱物混合体(2)の回折イメージ
- 鉱物混合体の粉末回折図形(3)
- 何れも樹脂で約100 $\mu\text{m}\phi$ に形成
- 鉱物混合体はOlivine (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)とAugite (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)



# Gandolfiカメラの角度分解能評価



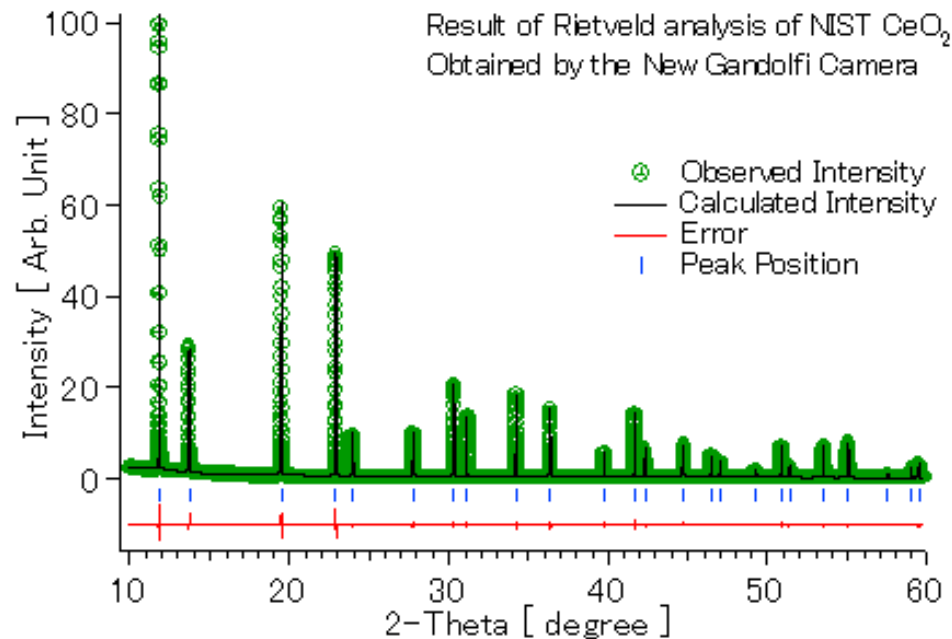
- 実験室とシンクロトロンの比較
  - SiO<sub>2</sub>(Qz)粉末試料
  - 5重線領域で比較
  - Qz212  $\Delta d/d$   
Gandolfi:0.10%, Lab.:0.31%



- シンクロトンDebye-ScherrerとGandolfiの比較
  - NIST-CeO<sub>2</sub>による $\Delta d/d$ 比較
  - Debye-Scherrerより若干悪い程度



# GandolfiカメラでのRietveld法による 結晶構造解析



## Result of Rietveld Analysis of CeO<sub>2</sub>

No.	Atom	$\alpha$	x	y	z	Biso
1	Ce <sup>4+</sup>	1.0	.0	.0	.0	.073(2)
2	O <sup>2-</sup>	1.0	1/4	1/4	1/4	.43(1)

Rp 2.57, Rwp 3.67, Rb 2.53, Rf 1.48 [%]

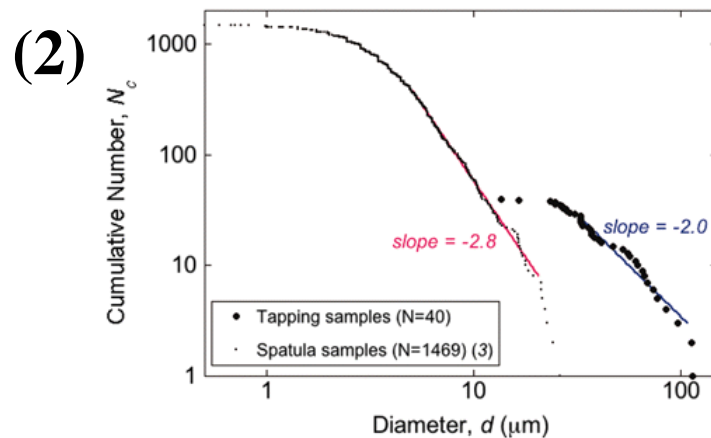
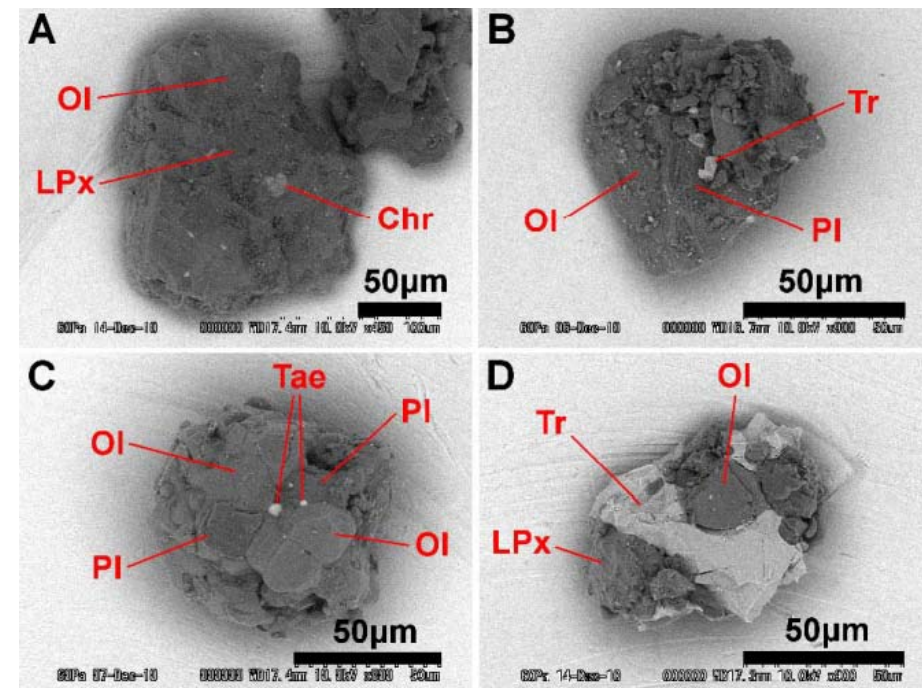
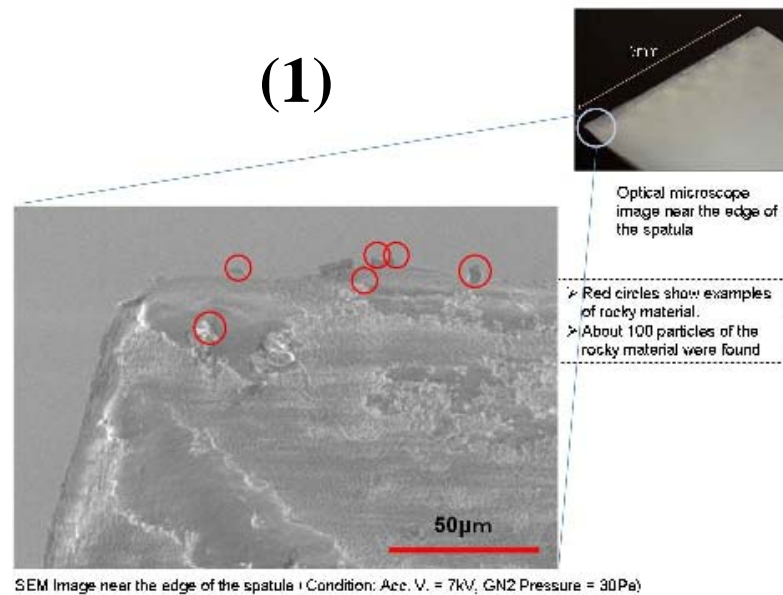
- NIST-CeO<sub>2</sub>のRietveld解析結果
- 試料サイズ100 $\mu$ m $\phi$
- 測定時間120秒
- Rietveld解析プログラム  
PFLS Toraya(1980)
- 適切な値に収束
- Gandolfi法でもRietveld解析で構造決定が可能

# はやぶさプロジェクトについて

- 小惑星から直接試料を持ち帰り分析することで、惑星が形成されている太陽系初期の物質の状態を解明する。
- 目標 小惑星25143 1998年に発見され2003年にイトカワと命名  
地球に接近する軌道(近日点地球軌道の内側、遠日点火星軌道の外側)を持つS型(石質)小惑星
- 2003年5月9日 打ち上げ
  - 2005年9月 イトカワに到達 ←初期分析チーム選抜
  - 2005年11月26日 試料採取
  - 2005年12月8日～2006年1月 通信途絶後回復、化学燃料エンジン不調、軌道変更、2007年の帰還予定が2010年に延期
  - 2010年6月13日 地球に帰還
  - 2010年7月 キュレーション、事前分析開始
  - 2011年2月7,9日 SPring-8 BL15XUで Gandolfi法にて分析

# イトカワ微粒子

- イトカワ微粒子のSEM像(1)と微粒子の粒径分布(2)

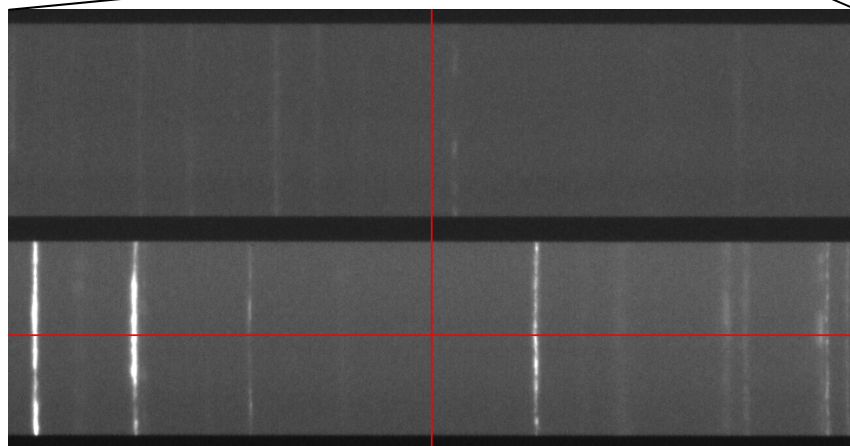
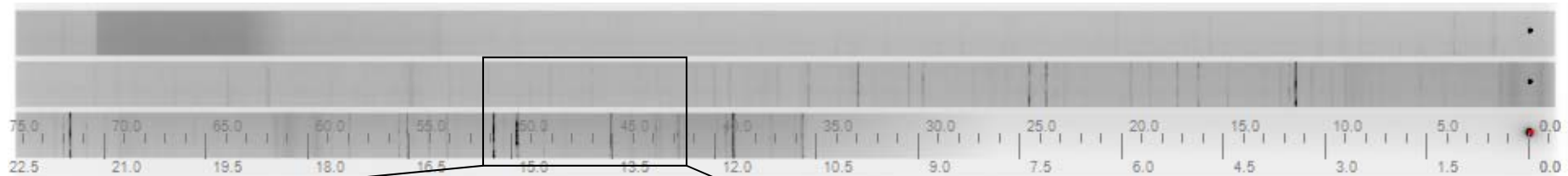


(1) Nakamura et al. *Science* **333**  
(2011) pp.1113-1114

(2) Tsuchiyama et al. *Science* **333**  
(2011) pp.1125-1128

# イトカワ微粒子解析における Gandolfiカメラの目標

- 回折図形による鉱物相の同定
- 鉱物相の存在量の半定量分析多相Rietveld解析
  - 電子顕微鏡でも可能だが、破壊分析になる
  - 最初の解析目標(宇宙塵、微小隕石で予備実験)
- 斜長石地質温度計による微粒子結晶化温度の推定



RA-DQ02-0067の回折イメージ  
粒子サイズ43 $\mu\text{m}$ 、露光2000秒  
予想と異なり単結晶的な粒子が  
70% → 粉末回折強度として  
精度が低くRietveld解析が困難  
斜長石地質温度計

# 斜長石地質温度計

- 斜長石 Plagioclase
  - 普遍的な造岩鉱物
  - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (Albite, Ab) –  
 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Anorthite, An)  
Solid Solution
  - 三斜晶系
  - (Si,Al)- $\text{O}_4$ 四面体がネットワーク構造を作るネットワークシリケート
- 斜長石地質温度計
  - Al-Siの規則配列の程度が結晶化温度と強い相関
  - 規則配列の程度により軸角が異なる(=三斜度)
  - 三斜度と結晶化温度に相関
  - 三斜度の評価に回折ピークの2θ角の差を用いる。131と1-31(=Δ131)

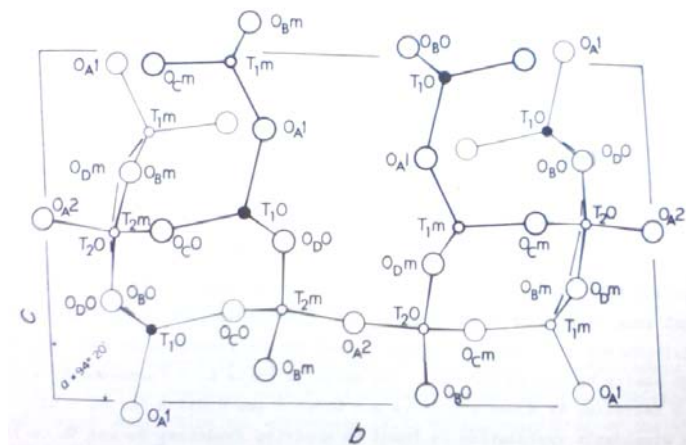
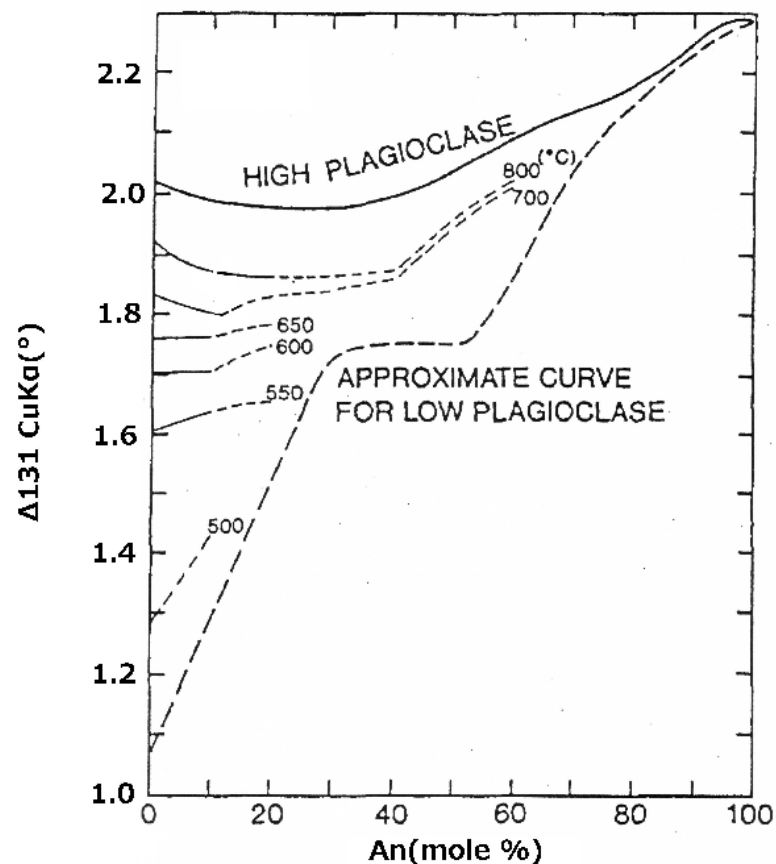


Figure 3. A projection onto (100) of part of the low albite structure. The T sites are the labelled small circles; T<sub>1o</sub> contains Al (black dots); the others contain Si. Na is not shown.

# 斜長石地質温度計による 結晶化温度の決定法

- 微粒子の粉末回折図形を観測
- 斜長石の1-31と131ピーク間の角度差( $\Delta 131$ )を測定しCuK $\alpha$ 波長相当に変換
- 別の手段で化学組成を求めておく
- 合成実験より求められている 化学組成- $\Delta 131$ -結晶化温度 の相関グラフより結晶化温度を決定する



斜長石の化学組成- $\Delta 131$ -結晶化温度  
の相関 Smith J.V.(1972) *J. Geology* **80**  
(1972) pp632-647.

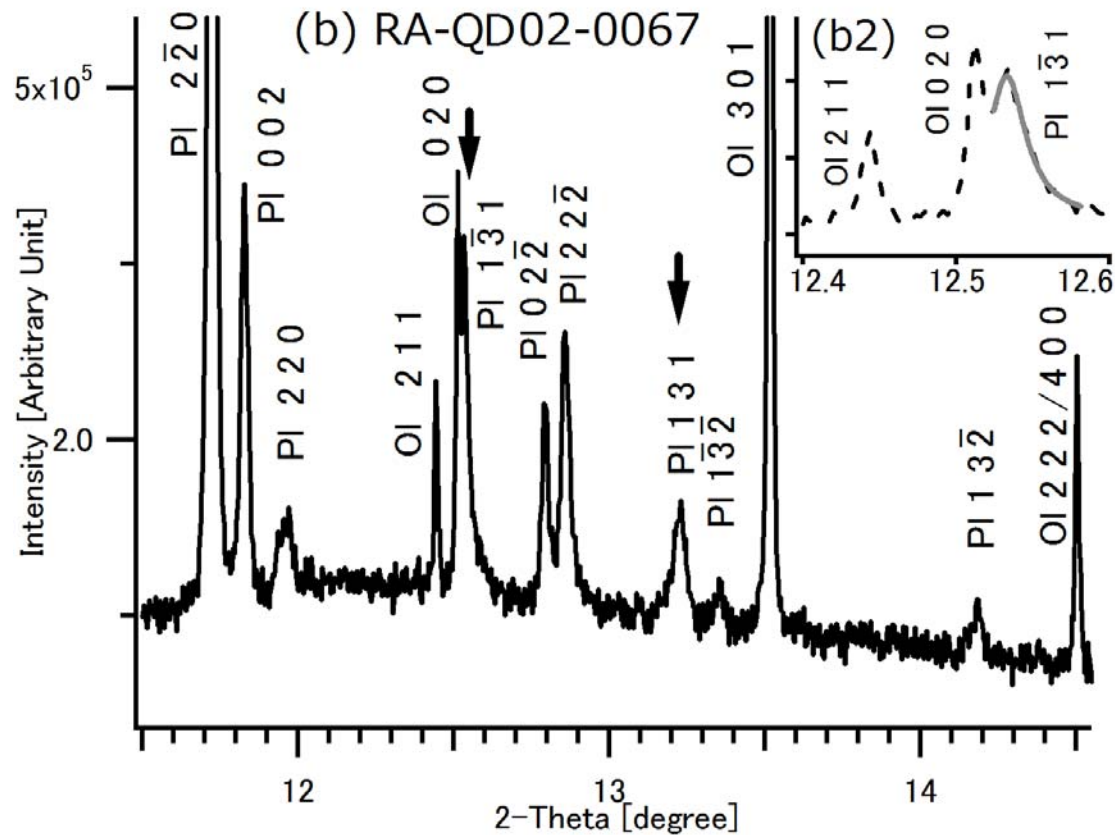
# イトカワ微粒子 X線回折実験の条件

**Measurement conditions of X-ray diffraction experiment of the synchrotron Gandolfi camera for plagioclase geo-thermometry**

X-ray source	BL15XU beamline, SPring-8, Japan Revolver type undulator
Beamline optics	Si(111) double-crystal monochromator Total-reflection double-mirror
Beam size at sample	0.8 * 0.8 [mm <sup>2</sup> ] without beam focusing
X-ray energy / Wavelength	18.986[keV] / 0.06530[nm] (=Nb-K absorption edge)
Total Exposure time	1200-9000[sec]
Detector	Imaging plate
2-theta range	5~60 [degree] 3 exposures
Unit cell determination	Unitcell.exe (Holland <i>et al.</i> 1997)
Sample atmosphere	He
Sample	微粒子を前処理無しにカーボンファイバー上に接着 32試料をX線CTおよびPhoton Factoryでの予備回折実験の 結果にもとづき選択 そのうちの20試料から粉末回折パターンを収集

# Gandolfiカメラにて観察した イトカワ微粒子の粉末回折図形

- イトカワ微粒子の粉末回折図形の一例



\*Tanaka et al. submitted to Meteoritics  
and Planetary Science

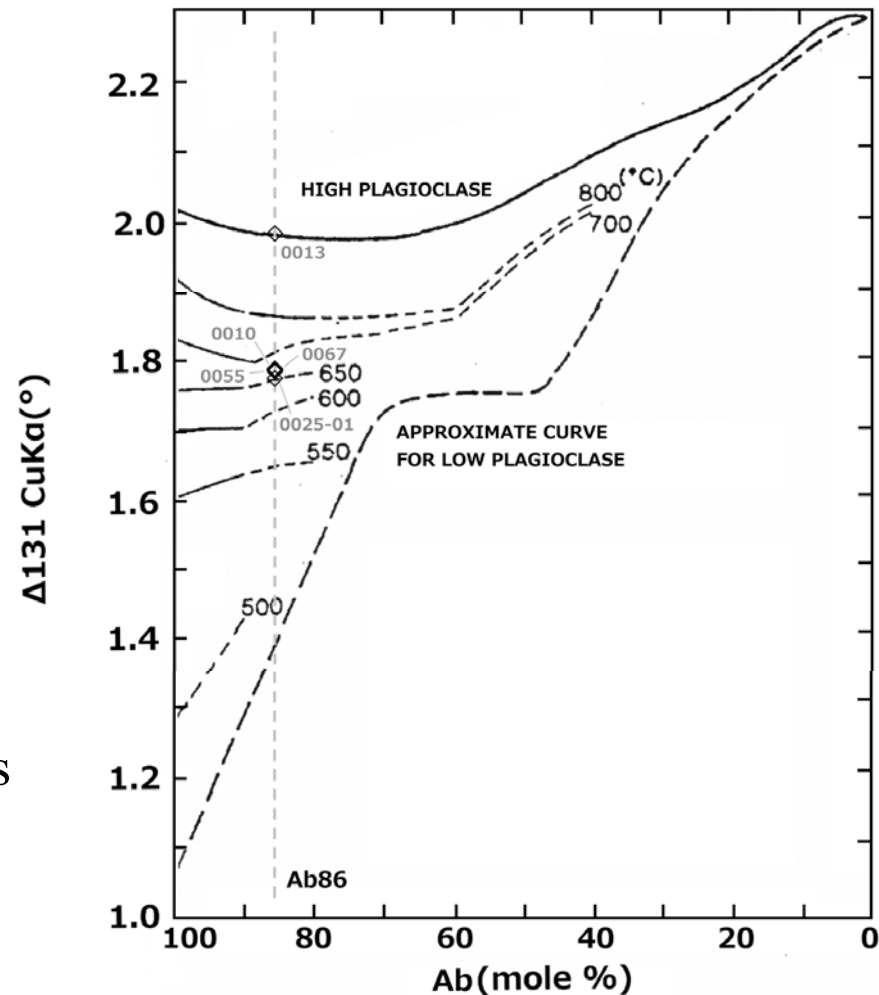


# イトカワ微粒子の 結晶化温度の推定

- 測定した $\Delta 131$ パラメータをSmith(1972)の $\Delta 131$ -結晶化温度の相関グラフにプロット結晶化温度を推定することができた。
- 斜長石地質温度計の性質として最高到達温度ではなく結晶化温度を記録。

1) Tanaka et al. submitted to Meteoritics and Planetary Science

2) Nakamura et al. *Science* **333**(2011) pp.1113-1114



# まとめ

- SPring-8物材機構ビームライン(BL15XU)に半径955mmの円筒状IPを検出器とするDebye-Scherrerカメラを開発した。
- $\Delta d/d=0.079[\%]$ の粉末回折データをIP露光時間を含め数分のオーダーで収集することができる。
- 大半径Debye-Scherrerカメラを利用して高分解能Gandolfiカメラを開発した。
- 開発したGandolfiカメラにより探査機はやぶさが小惑星イトカワから直接採取して持ち帰った微粒子の粉末X線回折データを取得し、斜長石地質温度計により微粒子の結晶化温度の推定に成功した。