

粉末X線回折法による化学分析

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
井田 隆

3. 粉末X線回折装置

3.6 シンチレーション検出器

粉末X線回折装置の検出器系としては、次節で述べるシリコン・ストリップ（ストライプ）検出器が既に標準的なものになりつつあるが、以前から利用されている粉末X線回折装置では、まだシンチレーション検出器をX線検出器とするものも多い。

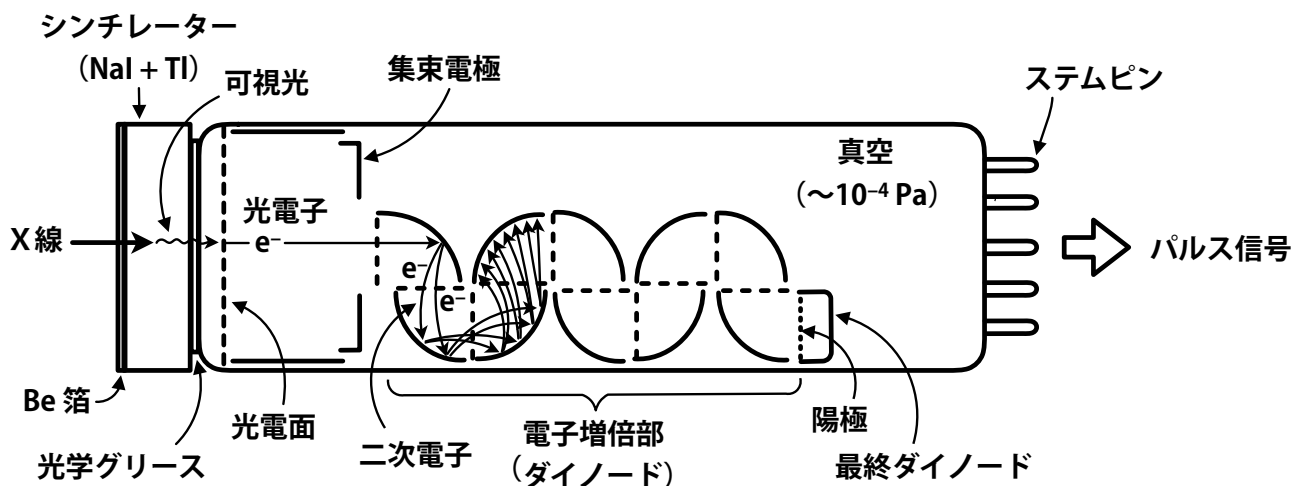


Fig. 3.6.1 シンチレーション検出器の構造

シンチレーション検出器は、Fig. 3.6.1 に示すように、シンチレータ scintillator と光電子増倍管（フォトマルチプライヤーチューブ フォトマルチプライヤーチューブ; PMT）の組み合わせによってX線を検出するものである。シンチレータとしては、例えば、タリウム Tl を添加したヨウ化ナトリウム NaI の結晶が用いられる。シンチレータにX線を照射すると可視光領域の蛍光（シンチレーション光）が発生し、光電子増倍管により光電子が増幅され、検出可能な電気パルスとして出力される。Fig. 3.1.1 に示したように、さらに電気信号を増幅するために、光電子増倍管の直後には前置増幅器（ぜんちぞうふくきプリアンプ）が設置され、ここまでが「X線検出器ユニット」としてゴニオメーターの可動部に取り付けられる。光電子増倍管用の加速電圧（HV）（数百

V ~ 1.5 kV 程度) を供給する電源と前置増幅器用の直流電源, パルス高分析器 (PHA) を一体化した「HV/PHA 部」は別のユニットとして装置の固定部に組み込まれ、可撓性^{かとうせい}のケーブルでゴニオメータ上に設置された X 線検出ユニットと接続される。

このタイプの X 線検出器ユニットでは, X 線の光子が入射すると電氣的なパルスが出力されるので, パルス信号を検知して記録・積算する電子回路 (カウンター) を接続すれば, 検出器の受ける X 線光子を「数える」ことが可能である。時間あたりに観測される X 線光子の数から検出器に入射した X 線の強度が評価される。また, 発生するパルス信号の強さは個々の X 線光子の持つ量子エネルギーに概ね比例する。有効とみなすパルス高さに下限値 (閾値) を設定し, 閾値以上の入力パルスのみ反応して出力パルスを発生するパルス高弁別器 (波高弁別器; pulse height discriminator; ディスクリミネータ) を挿入することにより, 入力信号線に混入する電氣的な雑音等の影響による低レベルなパルスは排除される。2 つの異なる閾値の設定されたディスクリミネータ出力の差に相当する出力パルスを発生させる仕組みは, パルス高分析器 (波高分析器; pulse height analyzer; PHA; パルハイ) あるいはシングルチャンネルアナライザ (single channel analyzer; SCA) と呼ばれる。パルス高分析器を用いれば, 原理的には一定の範囲のエネルギーを持つ X 線光子に対応するパルスのみを選別することが可能である。市販の粉末 X 線回折装置にもパルス高分析器は装備される場合が多いが, ディスクリミネータしか装備されない場合もある。なお, パルス高分析器は当然ディスクリミネータとしても使用することが可能であり, ディスクリミネータとしての使用の仕方を積分^{インテグラル} integral モード, パルス高分析器としての本来の使用の仕方を微分^{ディファレンシャル} differential モードと呼ぶ場合がある。ただし「積分モード」と言っても計数型検出器であることには変わりなく, 積分型検出器とは異なり, 麻痺型の挙動を示すことには変わらない。

パルス高分析のためにパルス信号を適当なレベルまで増幅することが必要となるが, 前置増幅器は位置を変化させながら使用する X 線検出器ユニットに組み込まれることもあり, ゲイン (利得) は固定して使用する場合が多い。前置増幅器のゲインを調整する代わりに, 光電子増倍管に対する加速電圧 HV を変更して, 波高分析器の特性の良い条件でパルスの検出頻度が高くなるように, 光電子増倍管の HV を変化させて光電子増倍管の増幅器としてのゲインを調整する方法が取られる。これを HV^{エッチプイ} 調整と呼ぶ。さらに, HV 値を適切な値に固定して, パルス高分析器 PHA の設定を最適化する。これを PHA^{ピーエッチエー} 調整と呼ぶ。市販の装置では, 標準的な用途で概ね有効な HV/PHA 設定値を得るための自動調整の機能が装備されると思われる。ただし, 標準的な調整手法では, 低レベル側の閾値は信号線に混入する電氣的な雑音等の影響を軽減することを主な目的として低めに設定され, 高レベル側の閾値は信号パルスをなるべく取りこぼさないように高めに設定されるので, 状況によっては標準設定から変更する利用のしかたを検討しても良いだろう。しかし, 一般的なシンチレーション検出システムのエネルギー分解能は 4 keV 相当と言われ, PHA の許容幅を狭くすることで特別な効果の現れる例は多くないだろう。

シンチレータとして用いられるヨウ化ナトリウム結晶は潮解性^{ちようかいせい}を持つので, 外気から遮断された状態で検出器ユニットに組み付けられるが, ベリリウム Be 箔とシンチレータ結晶

の界面が周縁部から侵食され感度が低下する場合がある。光電子増倍管の特性も経時的に変化し、さらに装置周辺の電氣的な雑音の環境も変化しうる。環境にもよるが、HV/PHA 特性の評価は、1年に1回程度の頻度^{ひんど}で実施すると良いと思われる。ただし、評価を実施した結果として、HV/PHA 設定の最適値が従来の設定値からわずかにずれる程度であることが確認できれば、変更せずに従来の設定値をそのまま使い続けるのも現実的な運用の仕方である。

X線管球を交換する際に HV/PHA 設定を調整し直すのは当然であるが、もし HV/PHA 設定を変更すれば、数え落とし特性も変化するので、3.5 節に記した数え落とし特性評価を再実施することも必須となる。その前後で測定されたデータは単純には比較できなくなる意味合いがあるので、変更を施すかどうかは慎重に検討すべきである。また、実質的な効果が顕著であるかに関わらず、自分が測定を行った時の HV/PHA 設定値は必ず記録しておくかなければならない。

パルス高分析 PHA ユニットにより修正されたパルス信号は、パルス計数回路に導入され、設定時間あたりのカウント数が二進数値（バイナリ）化され、記憶素子（レジスタ）に記録される。記憶素子の有効ビット数が 16 bit の場合、十進数値では最大 65,536 カウントしか記録できないが、24 bit では 1,700 万カウント程度まで、32 bit では 43 億カウント程度まで記録できる。