

ブレッガ・ブレンターノ型粉末回折装置の 赤道発散と試料透過性の効果

井田 隆

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Effects of Equatorial-Divergence and Sample Transparency in Bragg-Brentano Type Powder XRD Instrument

Takashi Ida

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology,
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

Abstract

Effects of the equatorial divergence of the incident X-ray beam and transparency of sample powder onto the X-ray diffraction (XRD) data collected with a modern powder XRD instrument with semiconductor strip type X-ray detector (SSXD) have been analyzed. It is concluded that the estimation of bulk density of sample powder is important for XRD measurement with a commercial instrument.

Keywords: Bragg-Brentano geometry, semiconductor strip X-ray detector, sample transparency, powder diffraction

1. はじめに

実験室型の粉末X線回折(XRD)測定で用いられるブレッガ・ブレンターノ型の装置が実測のXRDデータに及ぼす影響として(1)X線源の(実効的な)分光強度分布^[1]、(2)軸発散収差^[2]、(3)平板状の試料では中心位置以外では幾何光学的な集光条件が厳密には満たされないことによる平板収差^[3]と、(4)試料透過性収差^[4]のあることは、1990年代には知られていた。このうち試料透過性収差は試料の性状によって変化し、軸発散収差や平板収差のように純粋な装置収差と異なる性格を持つが、試料のX線に対する線減衰係数が既知であれば、概ね他の収差と同じように扱える。粉末試料の場合には、X線に対する線減衰係数は化学組成と嵩密度、米国国立標準技術研究所(NIST)から公開される元素ごとの質量減衰係数のデータ(Standard Reference Database 126)から知ることができる。容積が既知の試料ホルダを用いる場合には、試料粉末を充填する前後の秤量値の差をとれば嵩密度が求められる。

半導体ストリップ(ストライプ)型(PINフォトダイオードアレイ型)X線検出器(SSXD)を検出器位置に設置するタイプの擬似ブレッガ・ブレンターノ型の粉末回折装置について、検出器を連続走査し、各検出ストリップの出力するX線光子カウント数を「みかけ回折角 2Θ 」

ごとに積算する連続走査積算(CSI)法は、2000年代にオランダに本拠地を置くX線装置製造会社であるパナリティカル社の販売した装置の測定制御ソフトウェア(Data Collector)の機能の一部として搭載された。その後、日本に本拠地を置くリガク社と、ドイツに本拠地を置くブルカー社からも同様の機能を備えた粉末X線回折装置が販売されるようになった。リガク社はこの手法を「時間遅延積算」(TDI; time delay integration)と呼び、パナリティカル社は「実時間多重ストリップ技術」(RTMT; real-time multi-strip technology)と呼ぶが、本稿ではこの測定手法を半導体ストリップ型X線検出器の連続走査積算(CSI-SSXD; continuous-scan integration of semiconductor strip-type X-ray detector)と表記する。

現実には、1980年代にも、既に「PINフォトダイオードアレイ型検出器」は利用されていた。紫外・可視・近赤外分光野で多く使われるツェルニ・ターナー型の分光器で「PINフォトダイオードアレイ型光検出器」の利用が普及するようになったのは、1990年代である。

フォトダイオードアレイ型検出器利用の有効性は、X線回折分野でも比較的早く認められ、2000年代以降に利用が拡大された。浜松ホトニクス社はPINフォトダイオードアレイ型X線検出器を「シリコンストリップ型検出器(silicon strip type detector; SSD)」という商

品名で X 線装置製造会社に OEM 供給した。

スイスに本拠地を置く X 線検出器製造会社であるデクトリス (Dectris) 社から、化合物半導体 CdTe を感光層として利用するストリップ型 X 線検出器 (MYTHEN) も商品化された。本稿ではこれらのことと含めて、「半導体ストリップ型 X 線検出器 SSXD (semiconductor strip X-ray detector)」と表記する。

一方で、X 線検出の分野では、SSXD の普及する以前からガス封入型の一次元位置敏感型検出器 (linear position sensitive detector; LPSD) が存在していた。LPDS を擬似プラグ・ブレンターノ配置で用いる場合に、従来は「平板収差」と呼ばれていた装置収差が、X 線検出器のオフ・センター位置では、オフセット角の影響を受けて変化することが知られていた^[5]。

LPDS と同様の数式化が SSXD を用いて収集されたデータに適用できることは明白であったが、CSI-SSXD データに対してどのように適用できるかは、2020 年に初めて明確になった^[6]。

2025 年には、試料ホルダが X 線に対して不透明であると仮定する場合と半透明であると仮定する場合とで、試料の有限な幅と厚さ、試料と試料ホルダの X 線減衰係数が既知の場合に、回折ピークにどのような影響を与えるかが数式化された^[7]。

装置収差函数の 1 階と 3 階のキュムラントを数値計算手法により評価できれば、1 階と 3 階のキュムラントの影響を無効化する逆畳込的処理を適用することにより、収差によるピークシフトとピーク形状の非対称な変形の大部分を除去しうることが期待される。

本稿では、赤道発散と試料透過性の効果を逆畳込的処理により自動修正する手法の実用化を目的として、これらの効果による相対強度とキュムラントの変化について調べる。

従来用いられた手法と異なり、赤道収差と試料透過性収差は独立なものと仮定しない。試料の有限な幅と厚さ、試料と試料ホルダの X 線に対する線減衰係数から赤道・試料透過性収差函数のキュムラントを数値計算により得るための数式を導き、特に典型的な測定条件で相対回折強度と平均ピークシフトがどのような回折角 2Θ 依存性を示すかについて検証を行う。

2. 赤道・試料透過性収差の数式化

ゴニオメータ半径を R 、試料幅 W 、試料厚さ t 、発散スリット開き角 Φ_{DS} 、SSXD の画角 2Ψ 、粉末試料の線減衰係数 μ 、試料ホルダの線減衰係数を μ' とする。

SSXD の画角 2Ψ とは、試料中心位置から SSXD を眺めた時の視野角を意味し、SSXD の赤道方向に沿った寸法を W_{SSXD} とすれば $2 \arctan (W_{SSXD} / 2R)$ と表される値である。

市販の XRD 装置の出力する「見かけ回折角 2Θ 」と「真

の回折角 2θ 」の差 $\Delta 2\Theta = 2\Theta - 2\theta$ について、赤道・試料透過性収差函数の v 階累平均 s_v は、入射ビームの赤道方向ずれ角 ϕ と反射点の高さ z (深さ $-z$)、検出ストリップのオフセット角 2ψ を変数とする積分として、以下の一連の式で表される。

$$s_v = \frac{\sin \Theta}{2\mu \Phi_{DS} \Psi} \int_{-\frac{2\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} \int_{-t}^0 \int_{\phi_L}^{\phi_U} f^v g \, d\phi dz d\psi \quad (1)$$

$$\phi_L = \max \left\{ -\frac{\Phi_{DS}}{2}, \Phi_{UB} \right\} \quad (2)$$

$$\Phi_{UB} = \Theta_G - \arctan \frac{\sin \Theta_G + \frac{t}{R}}{\cos \Theta_G - \frac{W}{2R}} \quad (3)$$

$$\phi_U = \min \left\{ \frac{\Phi_{DS}}{2}, \Phi_{DF} \right\} \quad (4)$$

$$\Phi_{DF} = \Theta_G - \arctan \frac{\sin \Theta_G}{\cos \Theta_G + \frac{W}{2R}} \quad (5)$$

$$f = 2\Theta - 2\theta \quad (6)$$

$$2\theta = \Theta^{(i)} + \Theta^{(e)} \quad (7)$$

$$2\Theta_G = 2\Theta - 2\psi \quad (8)$$

$$\Theta^{(i)} = \Theta_G - \phi \quad (9)$$

$$\Theta^{(e)} = \arctan \frac{z^{(d)-z}}{x^{(d)-x^{(r)}}} \quad (10)$$

$$x^{(i)} = R \left(\frac{\sin \Theta_G}{\tan \Theta^{(i)}} - \cos \Theta_G \right) \quad (11)$$

$$x^{(r)} = x^{(i)} - \frac{z}{\tan \Theta^{(i)}} \quad (12)$$

$$x^{(d)} = R(\cos \Theta_G - \sin \Theta_G \tan 2\psi) \quad (13)$$

$$z^{(d)} = R(\sin \Theta_G + \cos \Theta_G \tan 2\psi) \quad (14)$$

$$g = \begin{cases} \frac{2\mu}{\sin \Theta} e^{-\mu l - \mu' l'} & [|x^{(r)}| < \frac{W}{2} \wedge \Phi_{DS} < \Theta_G] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (15)$$

$$l = l^{(i)} + l^{(e)} \quad (16)$$

$$l' = l'^{(i)} + l'^{(e)} \quad (17)$$

$$l'^{(i)} = \begin{cases} \frac{W}{2} - x^{(i)} & [x^{(i)} < -\frac{W}{2}] \\ \cos \Theta^{(i)} & [\text{otherwise}] \\ 0 & \end{cases} \quad (18)$$

$$l^{(i)} = \begin{cases} \frac{x^{(r)} + \frac{W}{2}}{\cos \Theta^{(i)}} & [x^{(i)} < -\frac{W}{2}] \\ -\frac{z}{\sin \Theta^{(i)}} & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (19)$$

$$l^{(e)} = \begin{cases} \frac{W}{2} - x^{(r)} & [\frac{W}{2} < x^{(e)}] \\ -\frac{z}{\sin \Theta^{(e)}} & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (20)$$

$$l'^{(e)} = \begin{cases} \frac{x^{(e)} - \frac{W}{2}}{\cos \Theta^{(e)}} & [\frac{W}{2} < x^{(e)}] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (21)$$

平板状試料の面法線方向を z 軸、試料面内で上流側から下流側に向かう方向を x 軸ととり、ゴニオメータ軸位置を原点とする $x-z$ 座標系で、 $x^{(i)}$ 、 $x^{(r)}$ 、 $x^{(e)}$ 、 $x^{(d)}$ はそれぞれ入射点、反射点、出射点、検出点の x 座標を表し、 $z^{(d)}$ は検出点の z 座標を表す。 $2\Theta_G$ はゴニオメータ角、 $\Theta^{(i)}$ は入射視射角、 $\Theta^{(e)}$ は出射視射角、 Φ_{UB} は入射ビー

ムが試料背面の上流端に到達する時の赤道方向ずれ角、 Φ_{DF} は入射ビームが試料表面の下流端に到達する時の赤道方向ずれ角を表す。 $l^{(i)}$ 、 $l^{(e)}$ は、それぞれ入射ビームと出射ビームの試料中の行路長、 $l'^{(i)}$ 、 $l'^{(e)}$ は、それぞれ入射ビームと出射ビームの試料ホルダ中の行路長を表す。

透過率は反射点の深さ $-z$ に対して指数函数的に減衰することから、当面は数値積分の計算の際には、積分変数の変換：

$$u = \exp(2\mu z / \sin \Theta) \quad (22)$$

を用いた置換積分により数値計算効率を向上することを試みる。

赤道・試料透過性収差のゼロ階幕平均 s_0 は、見かけ回折角 2Θ によって変化する相対回折強度を表す。

式 (1) – (21) は、ICDD-PDF データベースや、一般的な粉末回折データ解析ソフトウェアの仮定する「試料の幅と厚さが無限大」あるいは「透過率とビーム発散が無限小」という仮想的な場合に規格化した形式を示す。赤道・試料透過性収差による平均ピークシフトは 1 階キュムラント $\kappa_1 = s_1 / s_0$ として計算される。

赤道収差と試料透過性収差を独立なものとして扱うより、一体のものとして扱う方が、逆畳込的手法による粉末 X 線回折データ処理の全体的な論理構成は単純になる。一方で、一般的に利用しうる数値計算システムを用いた実装はやや困難になり、粉末回折データ解析のための実用的なアプリケーション・ソフトウェア開発に展開するためには、実験的な検証を含めた慎重な検討が必要になると考えられる。

3. 赤道発散と試料の透過性による強度喪失

ゴニオメータ半径を $R = 150$ mm、試料幅 $W = 20$ mm、試料厚さ $t = 0.6$ mm、発散スリット開き角 $\Phi_{DS} = 1.25^\circ$ 、SSXD の画角 $2\Psi = 4.89^\circ$ とする。

粉末 X 線回折測定用の試料ホルダの密度を実測し、硼珪酸塩ガラスが用いられていると推測された。密度を 2.2 g/cm^3 化学組成を SiO_2 として試料ホルダの X 線侵入深さは $\mu^{-1} = 0.13 \text{ mm}$ と見積もられる。硼珪酸塩ガラスは珪酸以外に硼素やナトリウム、カルシウムなどの元素も含むが、そのことを考慮しても、質量減衰係数が大きく変わるものではない。また、この値が必ずしも正確でなくとも、解析結果には大きな影響が現れない^[7]。

粉末試料の X 線侵入深さは嵩密度によって変化するが、Si 粉末の場合に、例えば $\mu^{-1} = 0.22 \text{ mm}$ となるのは典型的な例のうちの一つである。地表上の多くの天然鉱物の主成分は SiO_2 あるいはケイ酸塩化合物であり、同程度の侵入深さを示す。これを透過性が中程度の試料の例として扱う。有機物試料の場合には X 線侵入深さ

が例えば $\mu^{-1} = 1.2 \text{ mm}$ という値を示す。これを高透過性試料の例として扱う。(a) 中程度透過性試料と (b) 高透過性試料とで X 線回折の相対強度の回折角依存性を比較する。

角度ステップは 1° として、各回折角で標本点 $20 \times 20 \times 20$ 点の中点法三重数値積分により赤道・透過性収差の幕乗平均を求めた。計算結果を Figure 1 に示す。

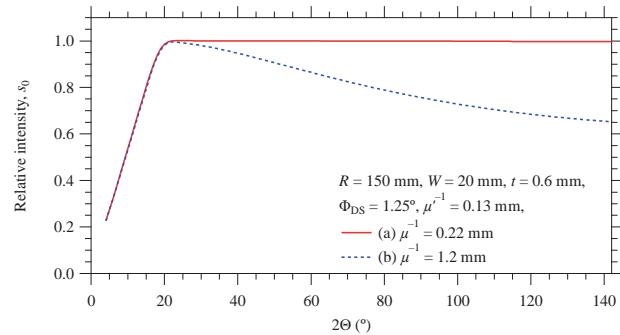


Figure 1 (a) 中程度の透過性の試料と (b) 高透過性試料の場合に予想される相対回折強度の回折角依存性

相対回折強度 s_0 には、中程度透過性試料 (a) と高透過性試料 (b) に共通して $2\Theta \sim 20^\circ$ 付近以下の角度で直線的な強度低下が現れる。このことは、この低角度領域では試料面上での入射ビームの照射幅が試料幅からはみ出してしまうことにより観測強度の低下する「はみ出し効果 (spill-over effect)」あるいは「有限試料幅効果 (finite specimen-width effect)」と呼ばれる効果による。

Figure 1 に見られるように、高透過性の試料 (b) では、 $2\Theta \sim 20^\circ$ 付近以上の角度領域で、高角になるほど強度の低下する挙動が現れる。このことは入射ビームのうち一部が試料を貫通してしまい、X 線源の発生する X 線の強度の一部が観測される回折強度に寄与できなくなることによる。入射視射角が深くなるほど、入射ビームが試料背面に到達するまでの行路長は短くなり透過率が高くなる。

中程度の透過性の試料 (a) も本来は「貫通効果」の影響を受けるはずだが、実際には誤差の範囲内でそれを無視しうることも Figure 1 には示されている。このことは、典型的な測定条件において、中程度の透過性の試料では、 $2\Theta \sim 20^\circ$ 付近以上の角度領域でブレーカー・ブレンターノ型の装置で観測される回折ピーク強度を本来の回折強度と同一視しうることを意味し、従来の伝統的な粉末 X 線回折データ解析手法を（特定の場合には）正当化する。

高透過性試料 (b) あるいは低角領域に現れる回折ピークは、本来の回折強度より低い強度しか観測されず、「伝統的な粉末 X 線回折データ解析手法」を用いることが正当化されない。しかし、装置の幾何学的なパラメータと試料の線減衰係数がわかれば本稿に示した手法によ

り相対強度を推定できる。実測の XRD データに強度補正を施し、「はみ出し効果」あるいは「貫通効果」により喪失された強度を自動的に復元することも困難ではない。

現在利用しうる「粉末回折データ処理ソフトウェア」は、これらのことに対応していない。やむを得ない面もあるが、必要な装置パラメータの一部は装置ユーザが装置製造会社から知らされない幾何学的なパラメータである。本来は X 線装置製造会社がユーザに正確な装置情報を提供すべきと思われる。

標本点 $20 \times 20 \times 20$ 点の三重数値積分にかかる計算コストは無視できない。しかし Figure 1 に見られるように相対回折強度の回折角依存性は滑らかであり、測定が 0.01° の角度ステップで行われたとしても、相対強度とキュムラントの計算は 1° のステップで行い、中間角度での値は内挿（補間）により求めるようすれば、計算コストを概ね $1/100$ に節約できる。この例では $2\Theta : 4^\circ \sim 138^\circ$ の範囲を、筆者の利用するノート PC を用いて 1° の角度ステップで計算し、相対強度とキュムラントの計算に必要となった計算時間は数秒程度であった。

4. 赤道・試料透過性収差によるピークシフト

前節と同様に、ゴニオメータ半径を $R = 150$ mm、試料幅 $W = 20$ mm、試料厚さ $t = 0.6$ mm、発散スリット開き角 $\Phi_{DS} = 1.25^\circ$ 、SSXD の画角 $2\Psi = 4.89^\circ$ 、試料ホルダの試料ホルダの X 線侵入深さは $\mu^{-1} = 0.13$ mm とし、(a) 中程度の透過性の試料 ($\mu^{-1} = 0.22$ mm) と (b) 高透過性試料 ($\mu^{-1} = 1.2$ mm) について、赤道・試料透過性収差による平均ピークシフトの回折角依存性を計算した。計算結果を Figure 2 に示す。

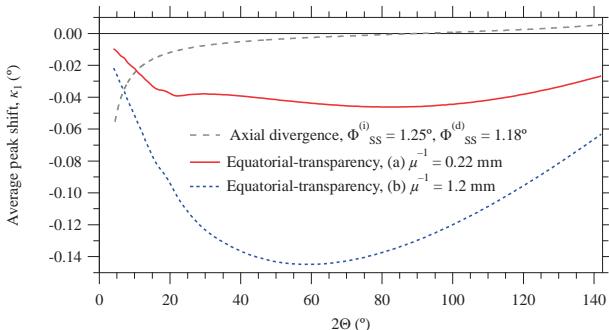


Figure 2 赤道・透過性収差と軸発散収差による平均ピークシフトの回折角依存性

Figure 2 には入射側ソーラースリット角 $\Phi_{SS}^{(i)} = 1.25^\circ$ 、回折側ソーラースリット角 $\Phi_{SS}^{(d)} = 1.18^\circ$ の場合に数値計算によって見積もられた軸発散収差によるピークシフトも描き入れた。

試料の幅が充分に広いか入射ビームの発散幅が充分に狭いとみなせる場合には、平板試料収差によるピーク位置ずれは、 $-\Phi_{DS}^2 / 6 \tan\Theta$ と表される^[1, 3]。また試料が

充分に厚いか試料の X 線透過率が充分に低いとみなせる場合には X 線透過性に由来するピーク位置ずれは、 $-\sin 2\Theta / 2\mu R$ と表される^[4, 8]。

試料の幅が充分に広ければ低角では平板試料収差の影響が優勢になり、 $2\Theta \rightarrow 0^\circ$ でピークシフトが $-\infty$ に発散する挙動の現れるはずだが、Figure 2 に見られる曲線がそのような挙動を示さないのは、試料の幅が有限であり、はみ出し効果のために平板試料収差によるピークシフトが抑制されたためと解釈される。

試料透過性収差が優勢な場合、ピークシフトの絶対値は $2\Theta \sim 90^\circ$ で最大になるはずだが、高透過性試料 (b) では 90° より低い角度でピークシフトの絶対値が最大になる。高透過性試料では、入射視射角が高角になるほど貫通効果の影響が強くなり、試料透過性収差によるピークシフトが抑制されるからと解釈される。

(a)、(b) いずれの試料でも $2\Theta \sim 20^\circ$ 付近に二段階でピークシフトの回折角依存性の変化する挙動が見られる。この挙動は試料の下流端で「はみ出し」あるいは試料ホルダ下流部からの干渉の起こる角度と、試料の上流端で「はみ出し」あるいは試料ホルダ上流部からの干渉の起こる角度とに差があることによる^[7]。

中程度の透過性の試料 (a) では、最低角の領域でわずかに不規則な挙動が現れている。これは計算誤差（機械誤差）によると考えられるが、 0.01° よりかなり小さい振幅の変動であり、実用的には無視しうる。

ソーラースリット角 1.25° と 1.18° の設定はやや例外的に狭い角度のように思われるが、中程度の透過性の試料では約 10° 以下、高透過性試料では約 7° 以下で軸発散収差によるピークシフトの絶対値と赤道・透過性収差によるピークシフトの絶対値が逆転する。低い角度に回折ピークの出現する試料を評価する目的では、狭いソーラースリットの利用も有効と考えられる。

5. おわりに

半導体ストリップ型 X 線検出器を搭載した擬似プラグ・ブレンターノ型 X 線回折装置について、赤道発散と試料透過性の影響を独立とせず、数値積分により相対強度とキュムラントを計算するための式を導出した。中程度の透過性の試料と高透過性試料に共通して、低角では主にはみ出し効果により観測される回折強度は低下する。中程度の透過性の試料では比較的の高角では強度低下の影響を事実上無視できるが、高透過性試料では高角側でも貫通効果により観測強度が低下する。

現実の装置で観測される赤道・試料透過性収差によるピークシフトの回折角依存性は単純でない。特に中程度の透過性の試料であっても、赤道・試料透過性収差によるピークシフトはすべての角度領域で無視できないことには注意すべきである。ただし装置の幾何学的なパラメータと試料の線減衰係数が知られていれば、どのような

なピークシフトが生じるかは予想しうるし、補正もできる。

粉末 XRD 測定をする際に、粉末試料の嵩密度の測定を行うことは重要と考えられる。

謝辞

本稿の主題には含まれないが、筆者の関連研究のうち実験的な部分については日本学術振興会科学研究費補助金認可番号 19H02747 から資金的な援助を受けた。

参考文献

- [1] Cheary, R. W. & Coelho, A. (1992). "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting," *Journal of Applied Crystallography*, **25**, 109–121.
[DOI: 10.1107/S0021889891010804]
- [2] Ida, T. (1998) "Formula for the asymmetric diffraction peak profiles based on double Soller slit geometry", *Review of Scientific Instruments*, **69**, 2268–2272.
[DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1148930>]
- [3] Ida, T. & Kimura, K. (1999a) "Flat-specimen effect as a convolution in powder diffractometry with Bragg-Brentano geometry", *Journal of Applied Crystallography*, **32**, 634–640.
[DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889899003222>]
- [4] Ida, T. & Kimura, K. (1999b) "Effect of sample transparency in powder diffractometry with Bragg–Brentano geometry as a convolution", *Journal of Applied Crystallography*, **32**, 982–991.
[DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889899008894>]
- [5] Słowik, J. & Zięba, A. (2001). "Geometrical equatorial aberrations in a Bragg-Brentano powder diffractometer with a linear position-sensitive detector", *Journal of Applied Crystallography*, **34**, 458–464.
[DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889801007877>]
- [6] Ida, T. (2020) "Equatorial aberration of powder diffraction data collected with an Si strip X-ray detector by a continuous-scan integration method", *Journal of Applied Crystallography*, **53**, 679–685.
[DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576720005130>]
- [7] Ida, T. (2025). "Deconvolutional treatment about sample transparency aberration interfered by opaque and translucent sample holders in Bragg–Brentano geometry," *Powder Diffraction*, **40**, 1–9.
[DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889899003222>]
- [8] Cheary, R. W. & Coelho, A. (1994). "Synthesizing and fitting linear position-sensitive detector step-scanned line profiles," *Journal of Applied Crystallography*, **27**, 673–681.
[DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889893014165>].