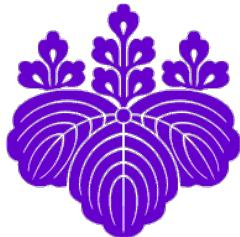




放射光、X線自由電子レーザーを使った物質 科学研究における検出器利用の最適化

筑波大学数理物質系物理学域
エネルギー物質科学研究センター・エネルギー物質部門 (TREMS) ,
イノベイティブ計測開発研究センター(IMC)

西堀 英治



発表内容

1. X線回折に求められる検出器の要求性能
2. PILATUS CdTe検出器の効率的な利用法の確立
3. イメージングプレート検出器におけるデータ補正
4. フラットパネル検出器におけるデータ補正

X線回折による構造研究

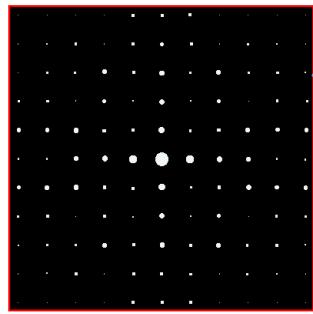
- 時間・空間平均

Disorder、欠損など局所構造の変化は見れない。

- 電子による散乱

水素、電荷移動など少ない電子の構造は見れない。

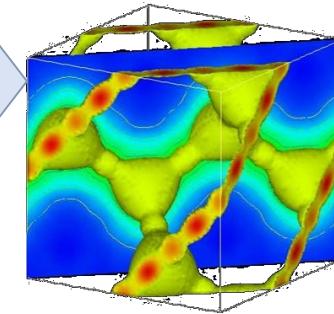
X線回折



回折強度: $I(\mathbf{k})$

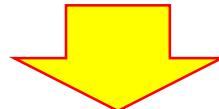
$$2d \sin \theta = \lambda$$

$$I(\mathbf{k}) \propto |F(\mathbf{k})|^2 = \left| \int_{Unit\ Cell} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \right|^2$$



電子密度: $\rho(\mathbf{r})$

構造・機能観測のための高分解能化

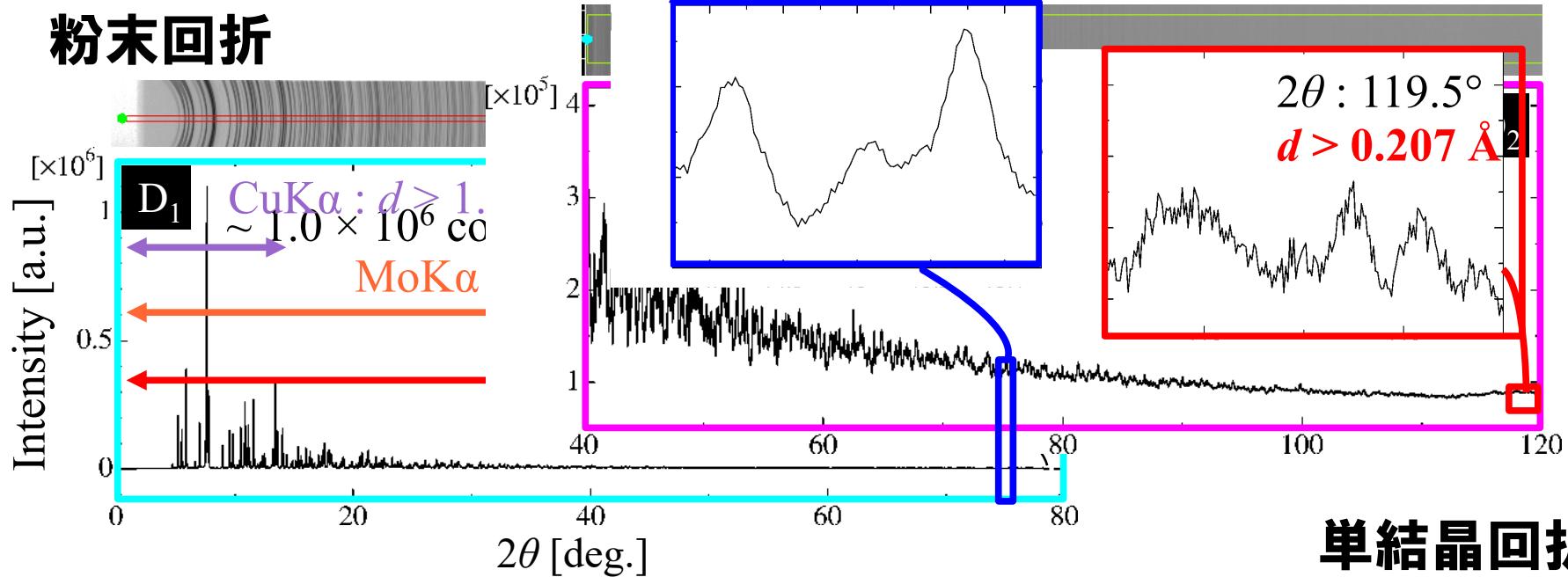


統計精度と実空間 (d or Q) 分解能の向上

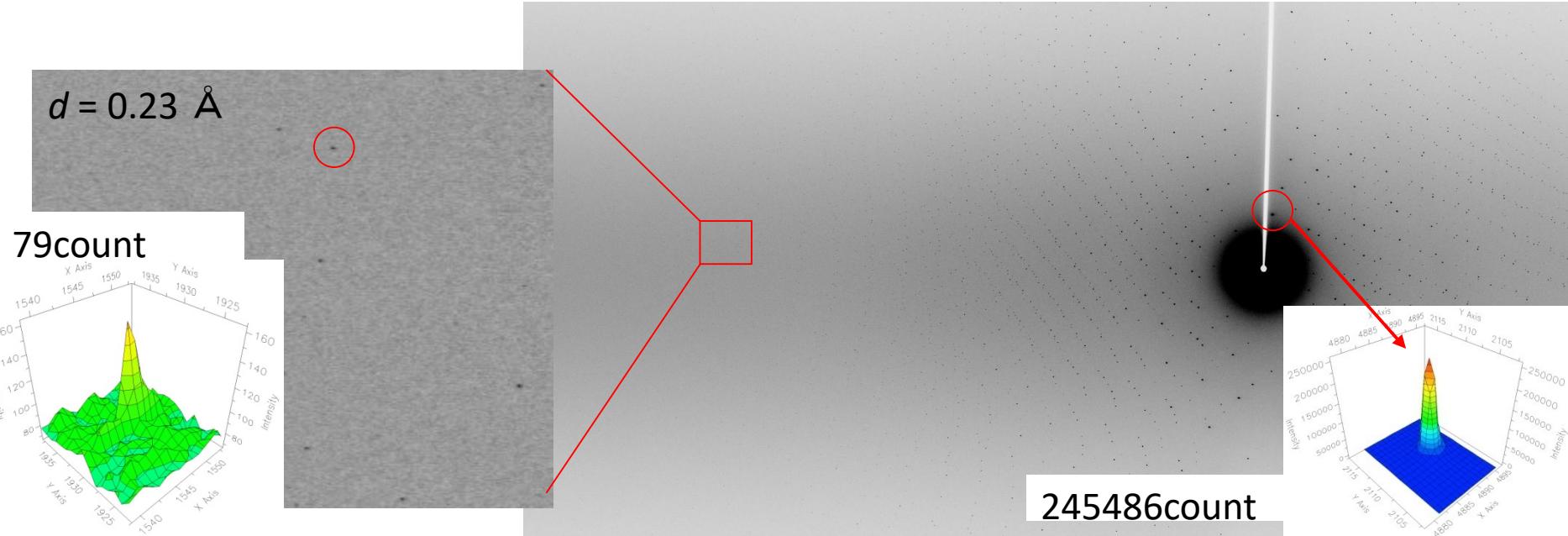


SPring-8 で得られるX線回折データ

粉末回折



単結晶回折



New Detector @ BL02B1 (2019~)

Opportunities:

- Fast readout – faster data collection
- No detector switch between screening/measurement
- High dynamic range
- Large area
- Common image file format
 - Conversion
 - Use of existing software

Challenges:

- Adapt to new hardware
- Data collection strategy
- How to efficiently use it
- What/Where are the drawbacks
- Any pitfalls, things to avoid?



Our Experience:

- Data quality on par with or better than IP
- Exceptional data quality for weak reflections
- Conversion ready
 - Mask inactive detector areas
 - Bruker-Software-Suite
 - Indexing
 - Integration
 - Processing
- Problems with strong reflections
 - Problem of high diffracted flux
 - Inadequate count-rate correction
 - At standard framewidth (0.5°)



2. CdTe-PILATUS Detectorの効果的な利用法の確立

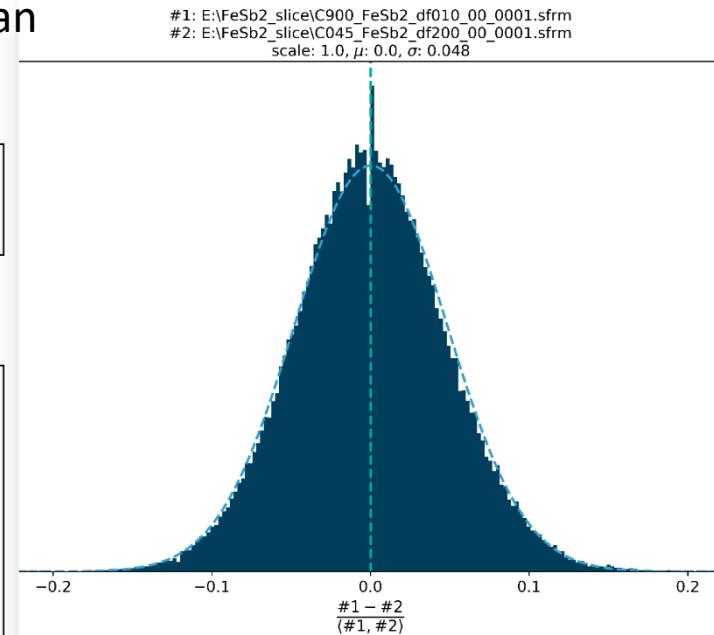
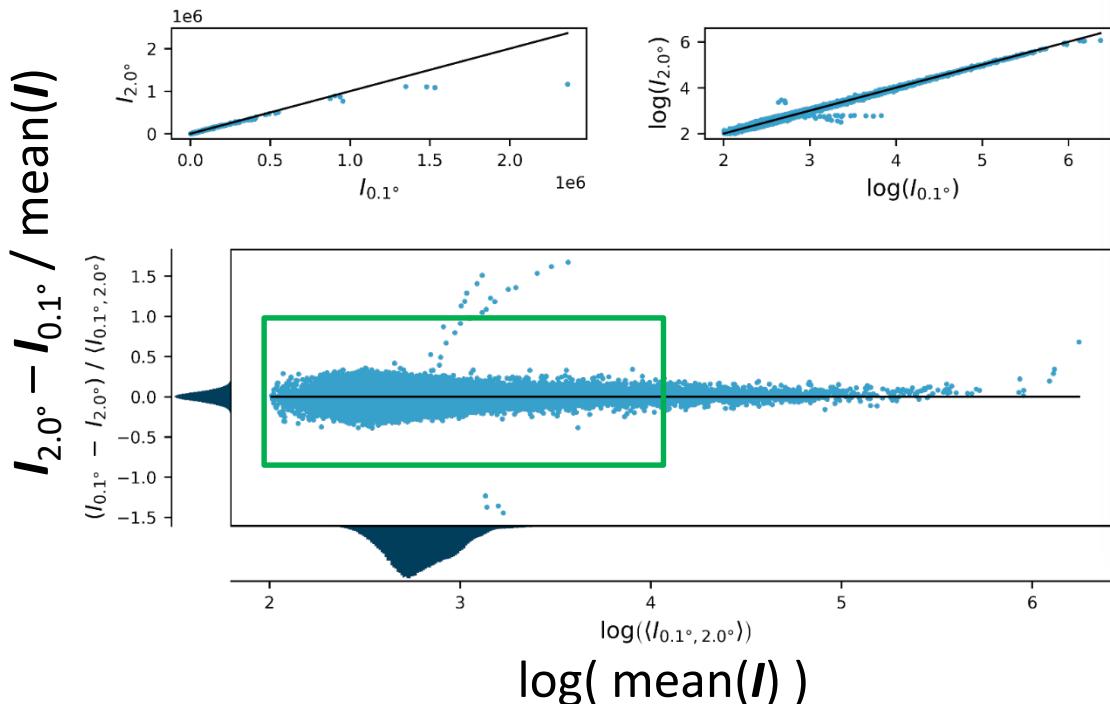
検討項目

- 非常に弱い強度の反射をどう測定するか？
- 測定可能な光の量に制限があるのか？あるとすれば上限はどこか？

項目 1 積分強度の積算をマルチフレーム*で行えば弱い強度の測定性能は十分。

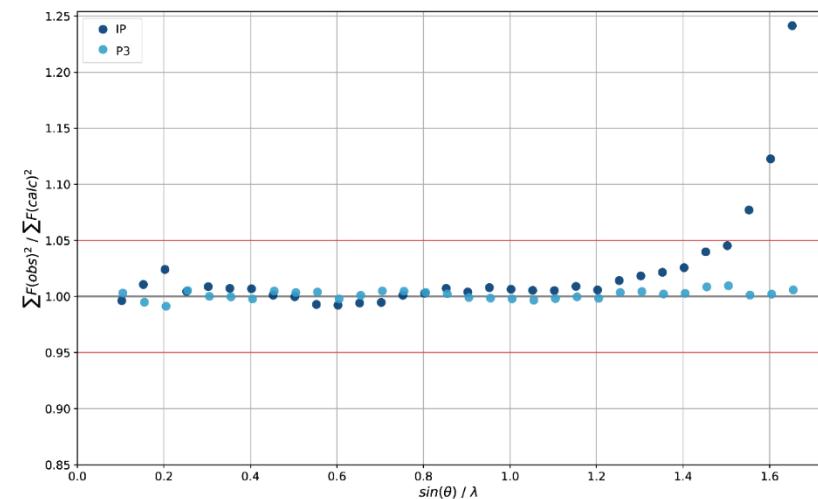
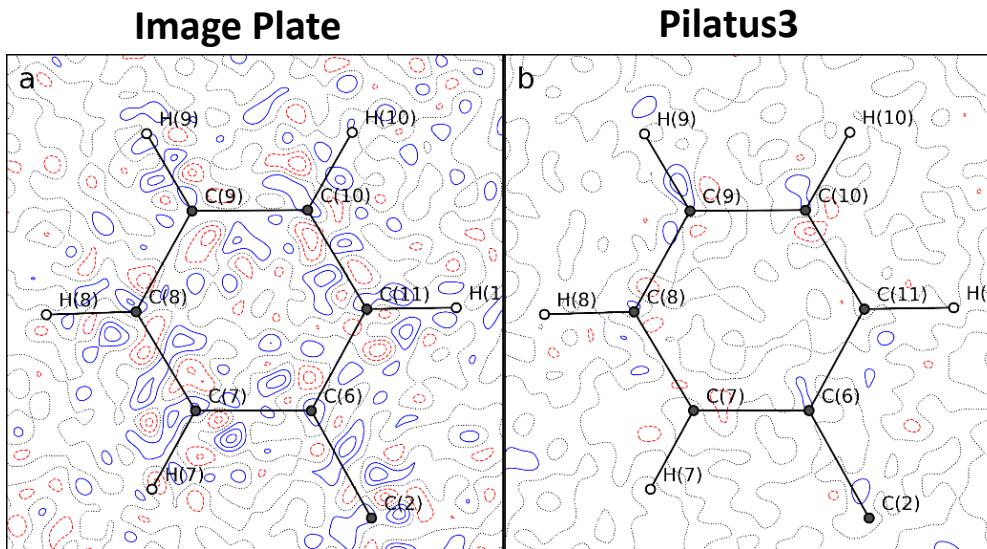
* the recurrence method (SAINT-Plus), average or smart method(CrysAris^{Pro})

No systematic differences in the data collected with a scan width of 2.0° in comparison with data collected at 0.1°



Histogram of the pixel count differences between 0.1° and 2.0° data follows a normal distribution

2. CdTe-PILATUS Detectorの効果的な利用法の確立



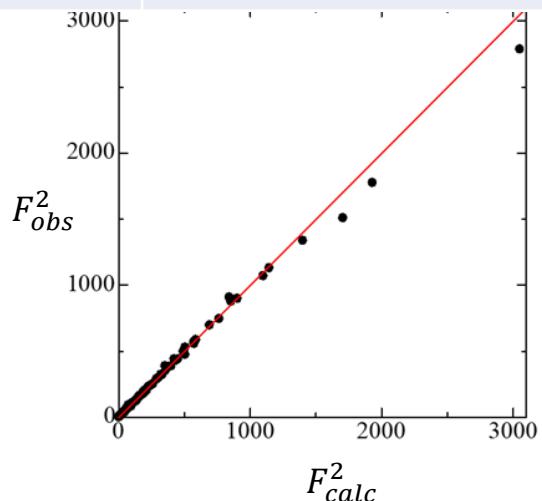
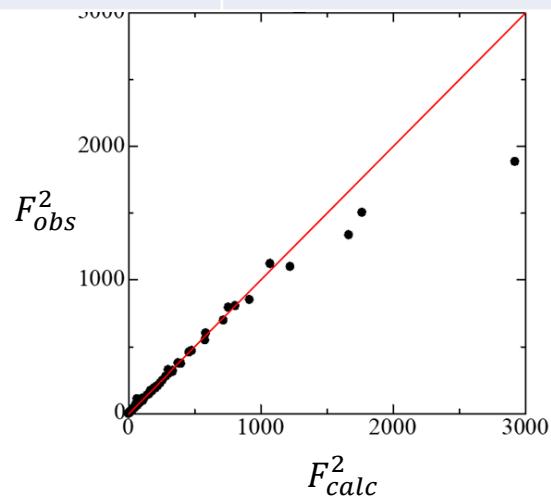
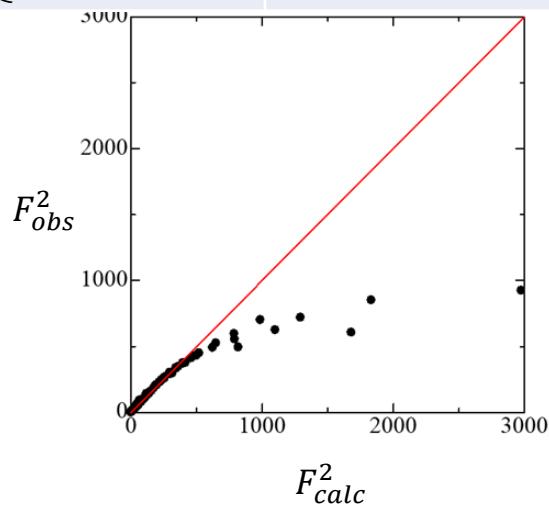
電子密度計測における効果的な利用法

- 最初に ω 180° 領域を $\Delta\omega=0.1^\circ$ ステップ0.1秒で予備測定
- 実験条件は、予備測定から最強回折線強度が60万カウントを下回るように決定
- 測定は $\Delta\omega= 0.1^\circ$ ステップ短時間のファインスライス測定
- 強度が強い回折線には $\Delta\omega= 0.01^\circ$ ステップのファインスライス測定

2. CdTe-PILATUS 検出器の効果的な利用法の確立

測定条件と結果

	2021/11/12	2022/1/17	2021/12/7
露光時間[s]	0.1	0.1	0.2
揺動角度 [°]	0.1	0.1	0.2
回転速度[rad/s]	1	1	1
ω の範囲[°]		0~180	
測定枚数	1800	1800	900
X線波長		0.2493 Å	
X線ビームの強度	166300	167900	174200

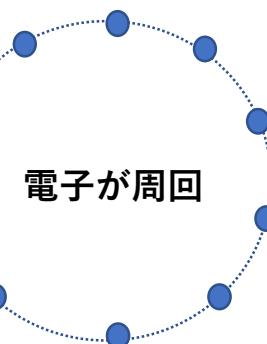


測定した日程によって観測構造因子が異なる

2. CdTe-PILATUS 検出器の効果的な利用法の確立

検出可能数と入射フォトンの比較

<http://www.spring8.or.jp/ja/>



検出器の検出可能数

電子が蓄積リングが一周する時間:

$$4.789 \times 10^{-6} \text{ s}$$

検出器の限界性能: $15 \times 10^6 \text{ counts/s}$

70 nsあたり一つフォトンを検出可能

リング一周当たりにカウントできるフォトンの数

$$4.789 \times 10^{-6} / 70 \times 10^{-9} = \underline{\underline{70 \text{ counts}}}$$

今回のSrTiO₃実験の検出器への入射フォトン数

0.09905 sの間に入射するフォトンの数

約100万 counts

0.09905 sの間の電子の周回数

$$\mathbf{0.09905 / (4.789 * 10^{-6}) = 20682.81 \text{ 回}}$$

リング一周当たりのフォトンの検出器への入射数

$$\mathbf{1000000 \div 20682.81 = \underline{\underline{50 \text{ counts}}}}$$



フォトンが均等に入射する場合すべて検出可能

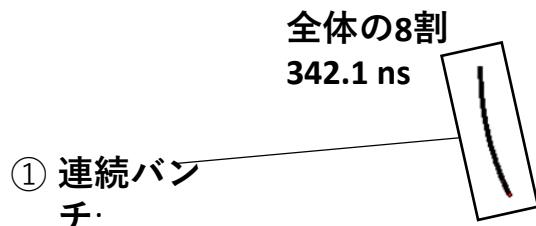
2. CdTe-PILATUS 検出器の効果的な利用法の確立

検出強度

SPring-8の蓄積リングの電子分布

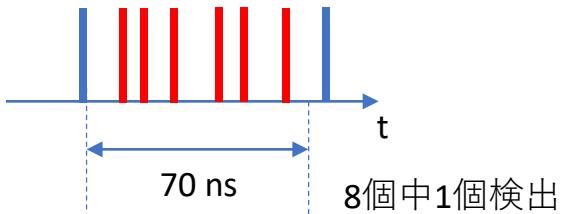
- ・ 均等ではない
- ・ 日によって様々な構造をとる

バンチモード



50個のフォトンの342.1nsでの発生数： $50 \times 0.8=40$

70nsあたりのフォトン $40 \times 70/342.1 = 8$



2021/11/12

蓄積リング

342.1 nsec

② 単バンチ:

$$50 \times 0.2 \div 12 = 0.83$$

0または1フォトンを放出

Fモード 70 ns

<http://www.spring8.or.jp/ja/>

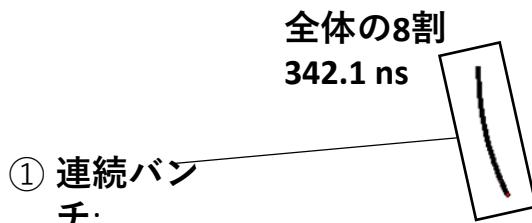
2. CdTe-PILATUS 検出器の効果的な利用法の確立

検出強度

SPring-8の蓄積リングの電子分布

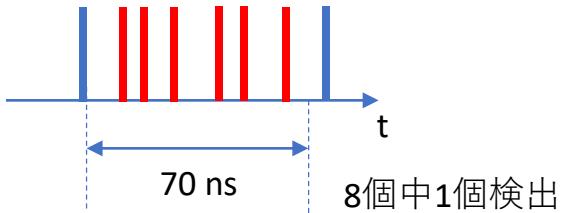
- ・ 均等ではない
- ・ 日によって様々な構造をとる

バンチモード



50個のフォトンの342.1nsでの発生数: $50 \times 0.8 = 40$

70nsあたりのフォトン $40 \times 70 / 342.1 = 8$



2021/11/12

蓄積リング

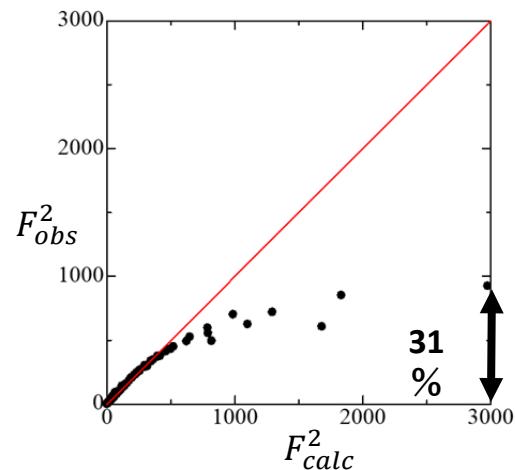
342.1 nsec

② 単バンチ:

$$50 \times 0.2 \div 12 = 0.83$$

0または1フォトンを放出

予想される検出強度 $\frac{40 \times \frac{1}{8} + 10}{50} = 0.3 = 30\%$

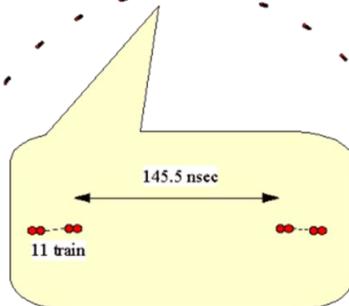


2. CdTe-PILATUS 検出器の効果的な利用法の確立

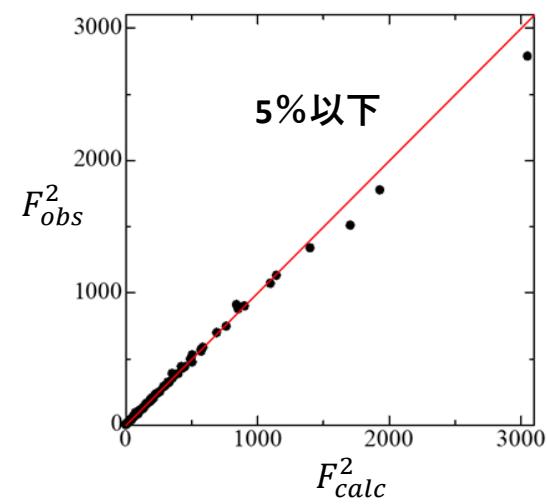
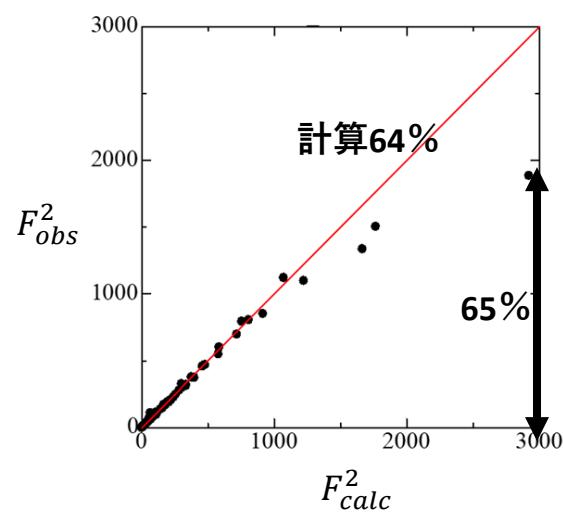
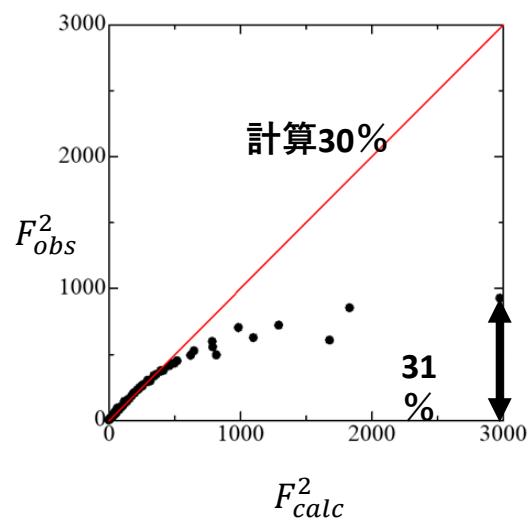
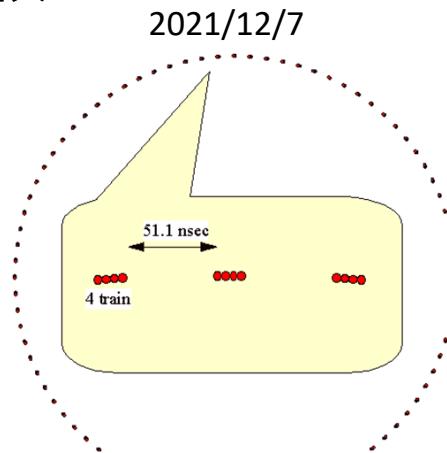
予測と観測構造因子の比較

2021/11/12
342.1 nsec

2022/1/17



2021/12/7



2. CdTe-PILATUS 検出器の効果的な利用法の確立

- 1秒100万カウント程度に強度を調整して使用する必要あり
- 電子バンチの詰まったSPring-8のFモードなどでは強度をさらに一桁落とさないと強度の線形性が失われる。

Journal of
Synchrotron
Radiation
ISSN 0909-0495

Received 15 November 2011
Accepted 30 January 2012

Improved count rate corrections for highest data quality with PILATUS detectors

P. Trueb,^{a*} B. A. Sobott,^b R. Schnyder,^a T. Loeliger,^a M. Schneebeli,^a M. Kobas,^a R. P. Rassool,^b D. J. Peake^b and C. Broennimann^a

^aDECTRIS Ltd, 5400 Baden, Switzerland, and ^bSchool of Physics, The University of Melbourne, Victoria 3010, Australia. E-mail: peter.trueb@dectris.com

J. Synchrotron Rad. (2012). **19**, 347–351

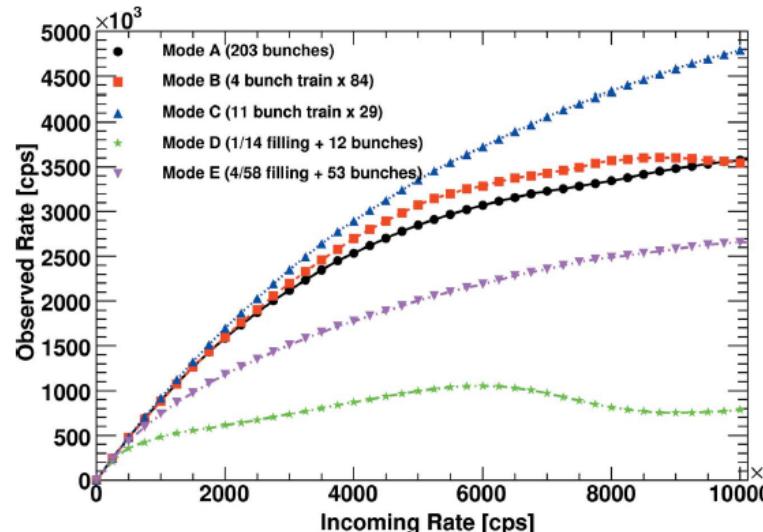


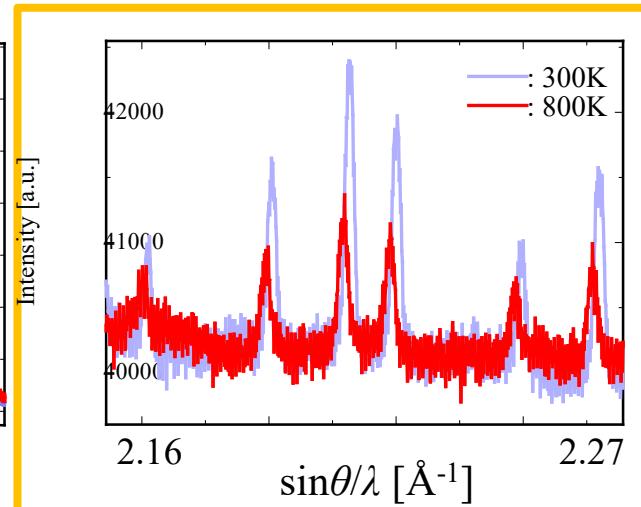
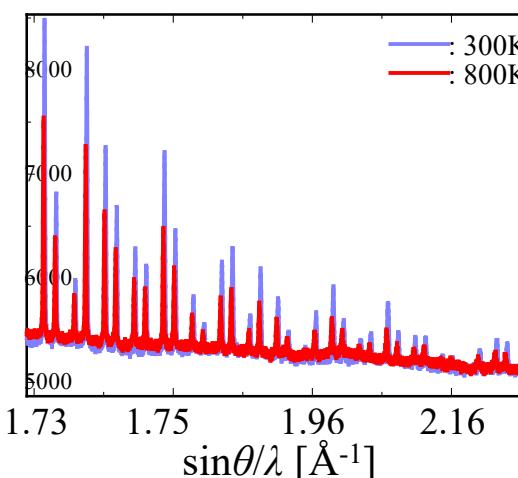
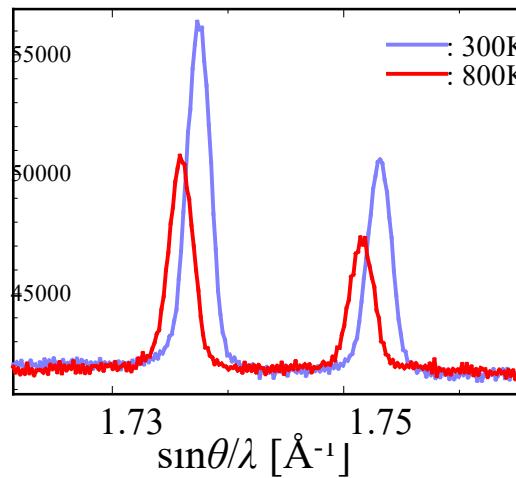
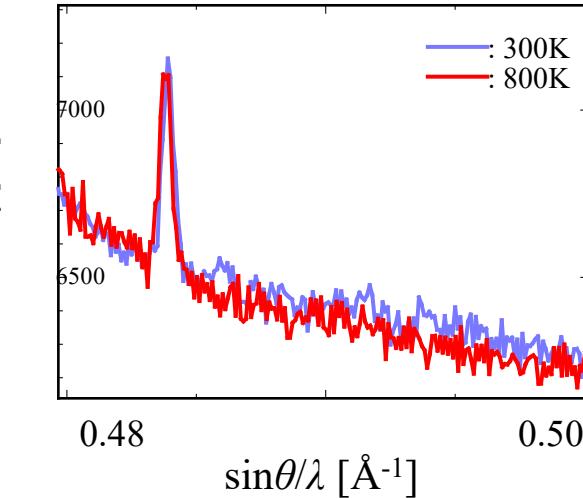
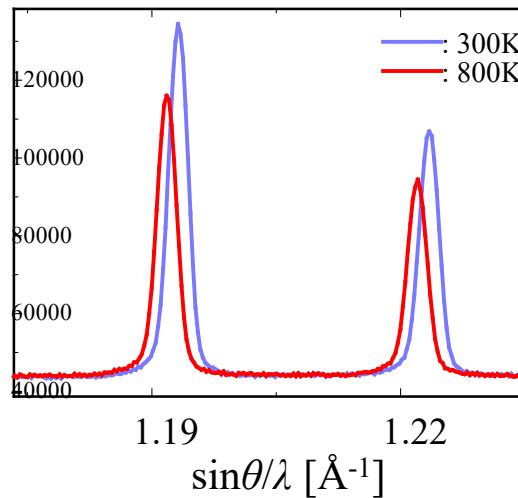
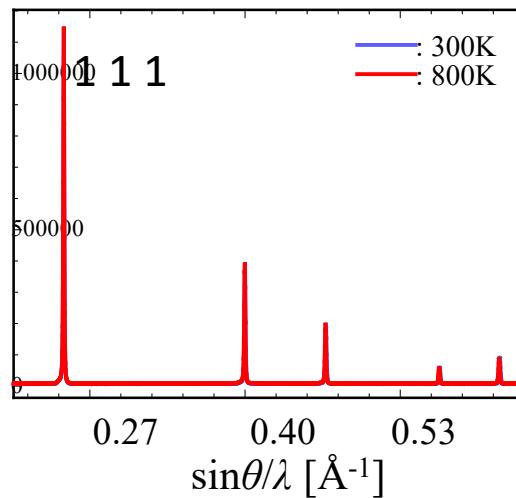
Figure 7

Comparison of different operating modes of the SPring-8 synchrotron at low gain settings and an energy threshold at half the X-ray energy.

発表内容

1. X線回折に求められる検出器の要求性能
2. PILATUS CdTe検出器の効果的な利用法の確立
3. イメージングプレート検出器におけるデータ補正
4. フラットパネル検出器におけるデータ補正

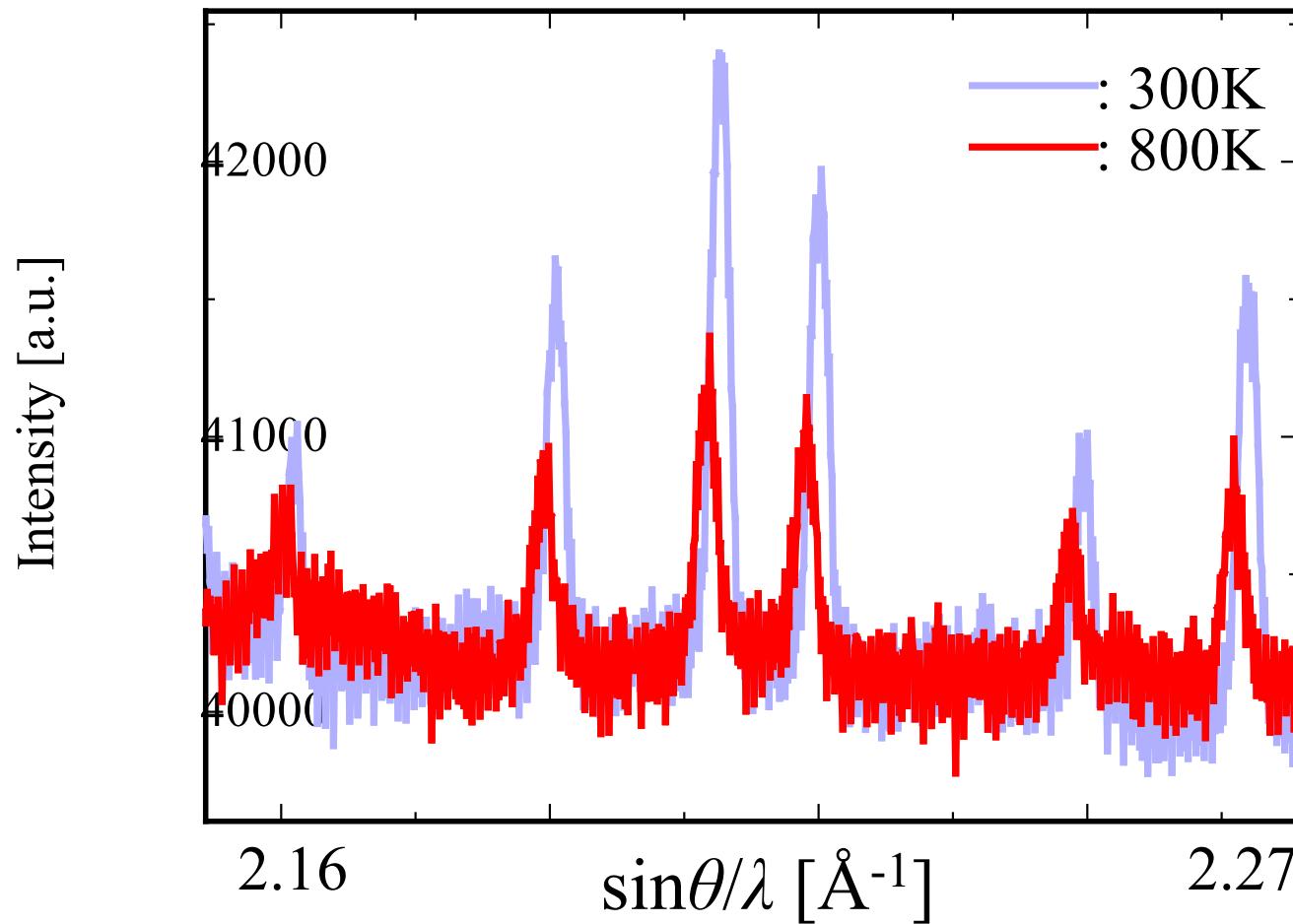
Powder Profiles of 300, 800 K datasets



In $\sin\theta/\lambda > 2.0$, the intensities of 800K becomes less than 50 % of 300 K.



Low Signal-Noise ratio of High Angle Region



It is difficult to see the Bragg peaks of 800 K data due to the low signal to noise ratio.



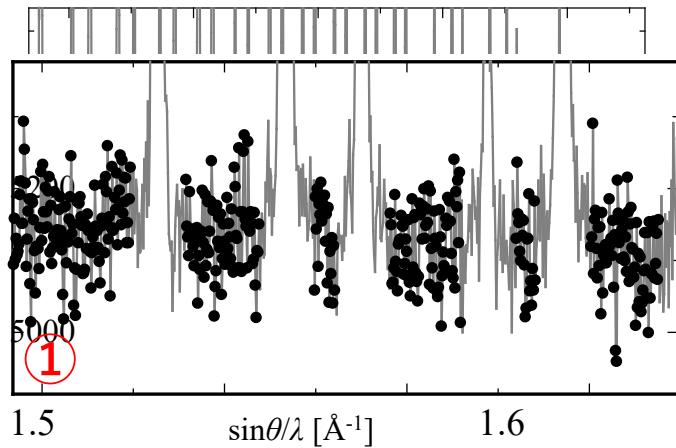
Analysis of background noise



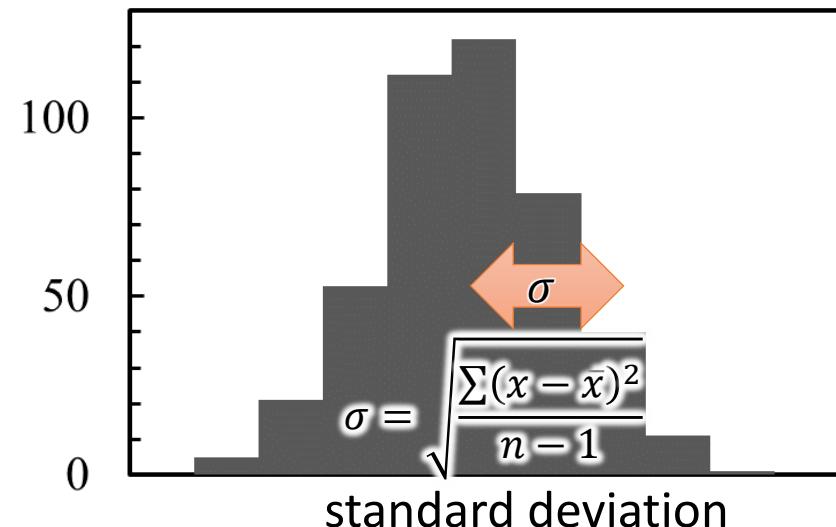
Estimation of the Amount of Background Noise

Background intensities

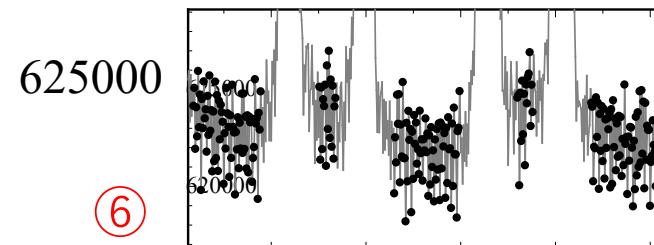
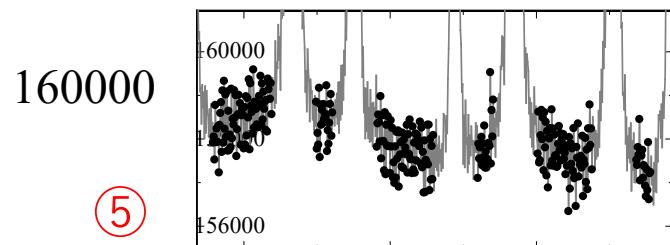
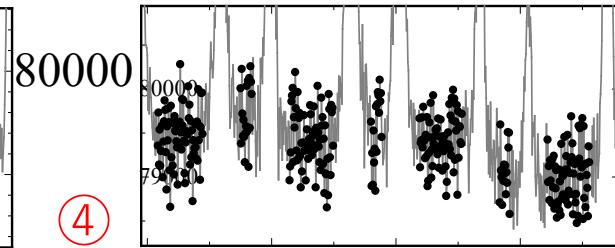
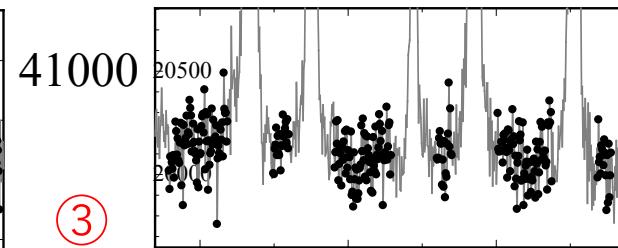
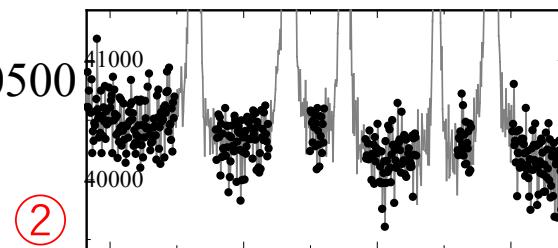
Intensity [counts]



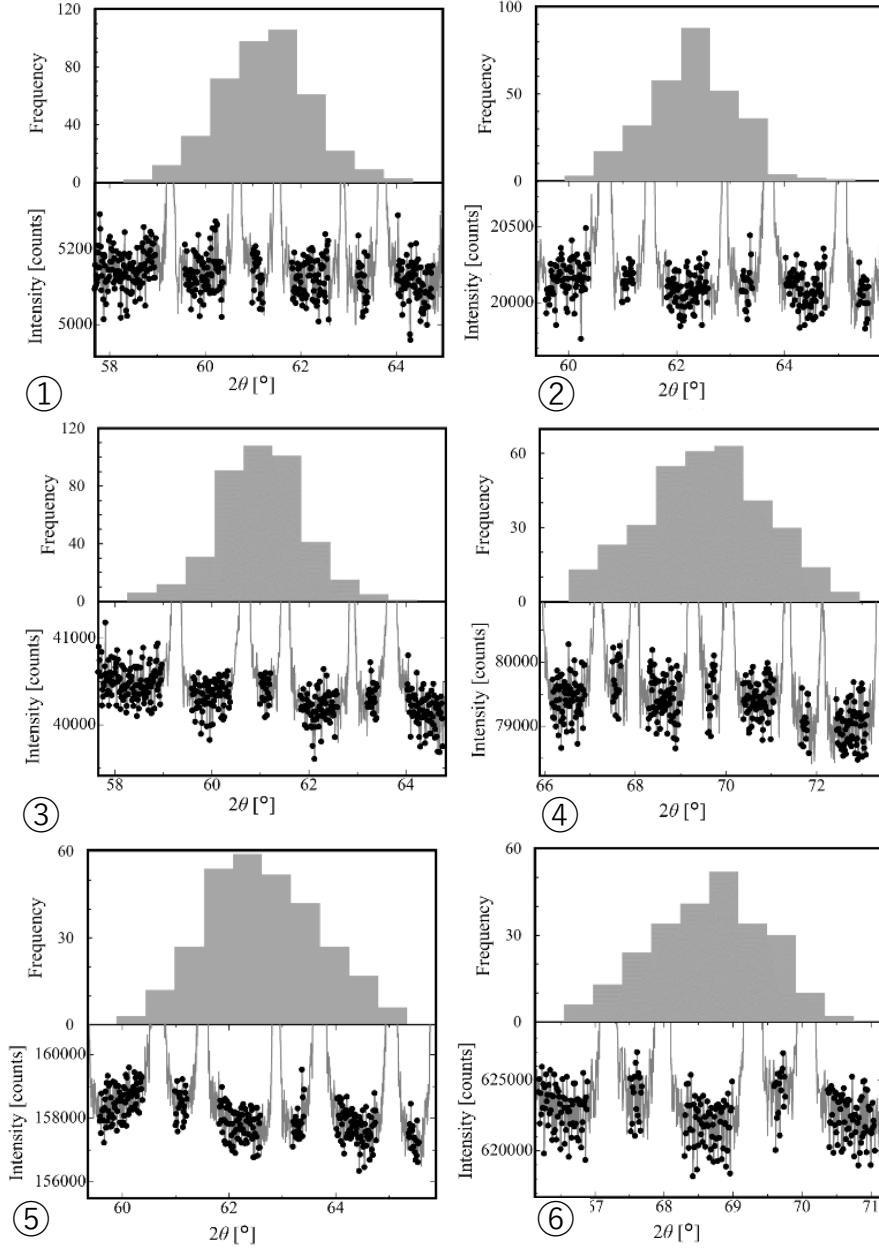
Intensity histograms



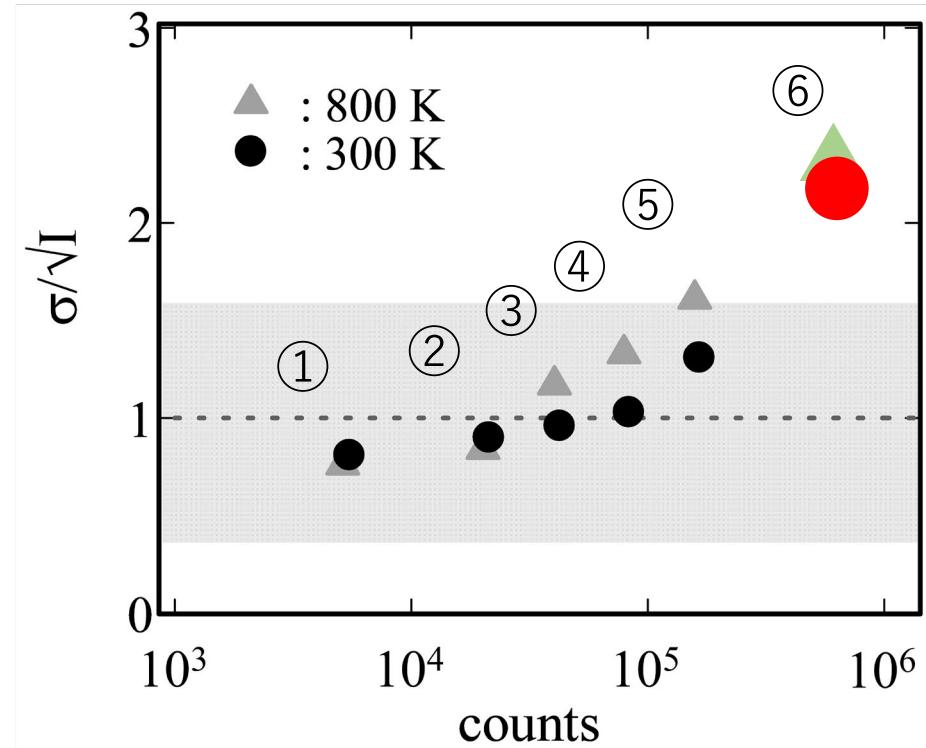
σ should obey a Poisson distribution if they originate only from random noise



Estimation of the Background noise



The ratios between estimated σ and ideal standard deviation \sqrt{I}



σ/\sqrt{I} exceeded to 2.0 for 6.0×10^5 counts.

Existence of systematic noise

Fourier Series Expansion

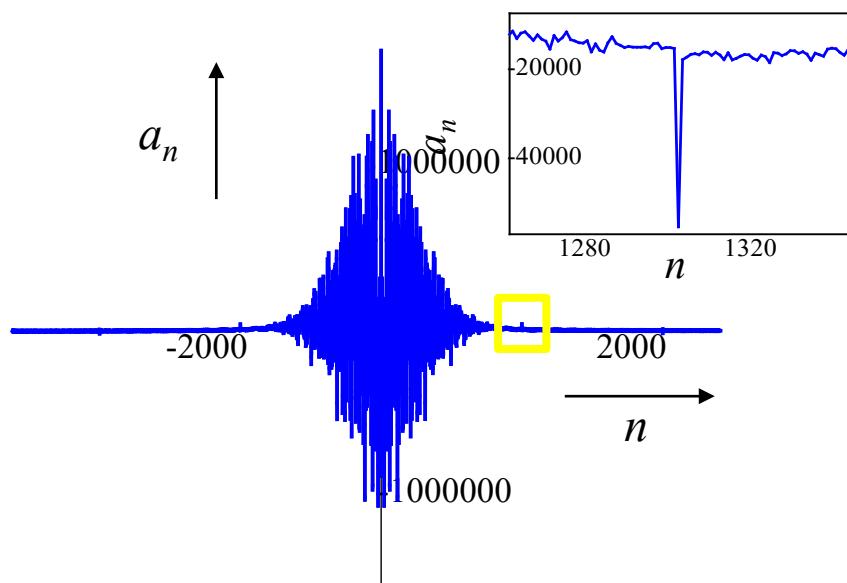
$$f(x) = a_0 + 2 \sum_{n=-N/2}^{N/2} \left(a_n \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) + b_n \sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) \right)$$

The number of data points $N = 7848$

Fourier coefficients

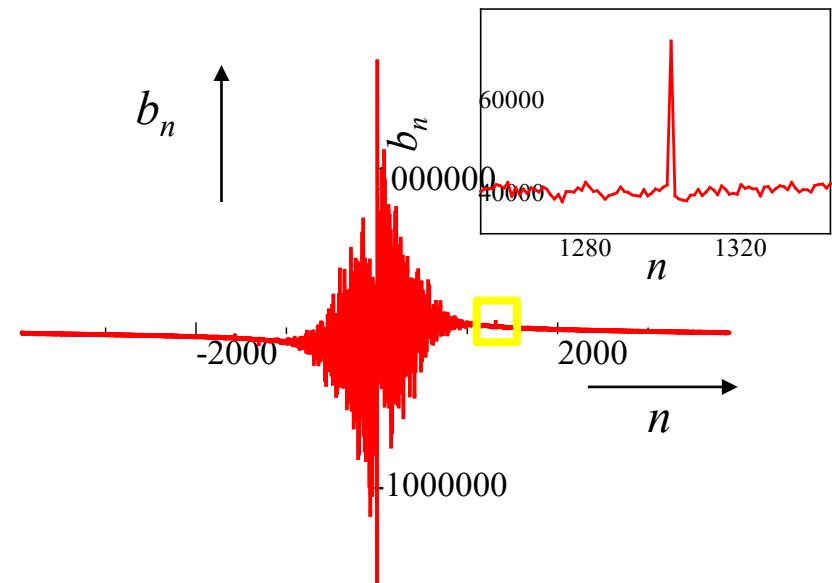
$$a_n = \frac{1}{L} \sum_{r=1}^N f_r \cos\left(\frac{2n\pi}{L} \cdot r\Delta\right)$$

$$b_n = \frac{1}{L} \sum_{r=1}^N f_r \sin\left(\frac{2n\pi}{L} \cdot r\Delta\right)$$



peak at $n=1308$

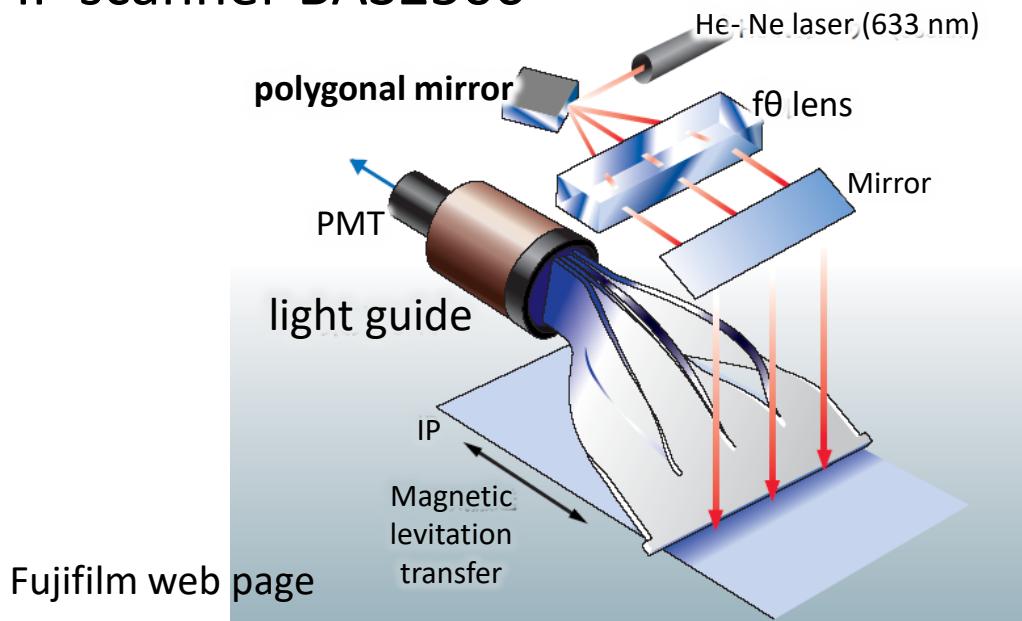
$7848/1308=6$



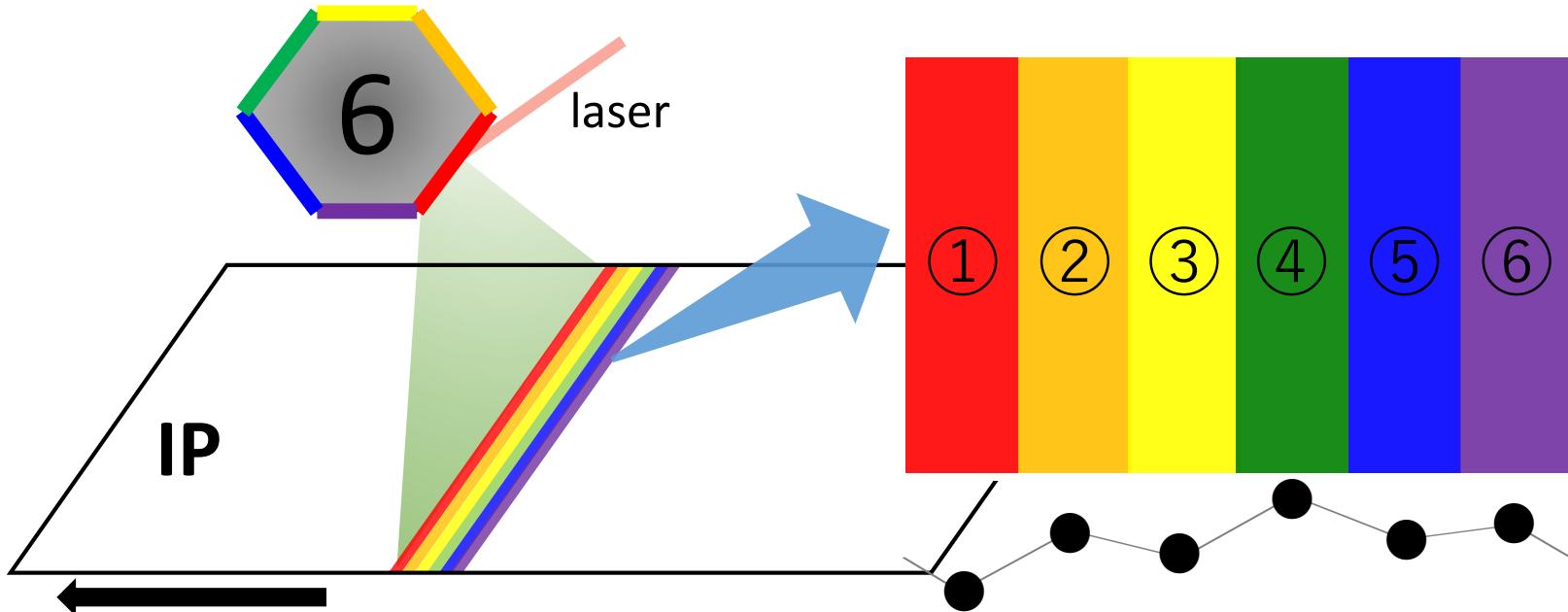
6 data-point step noise

Systematic Error

IP scanner BAS2500



Fujifilm web page



Six-sided Polygonal Mirror

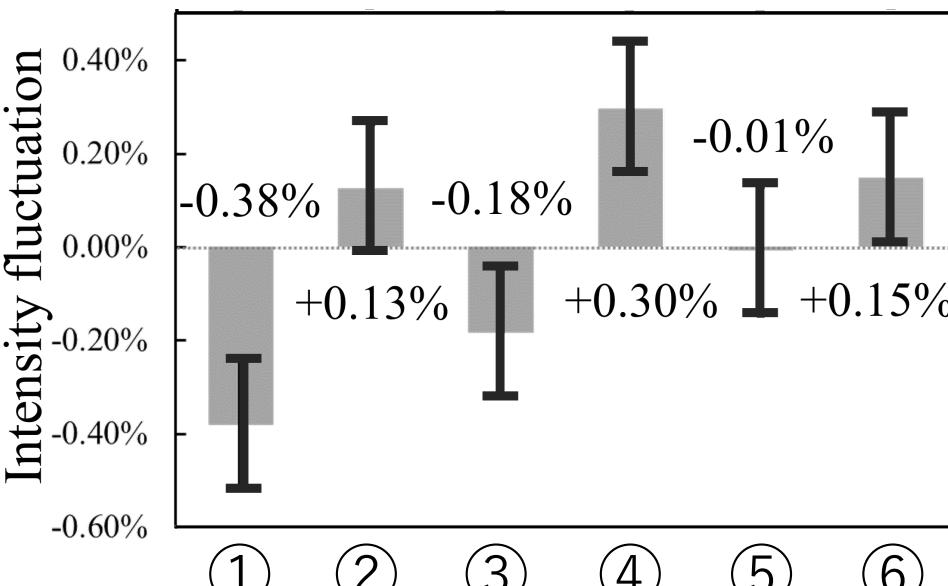
- non-uniformity of reflectivity
- Shift and tilt



Estimation of the 6 data point step noise

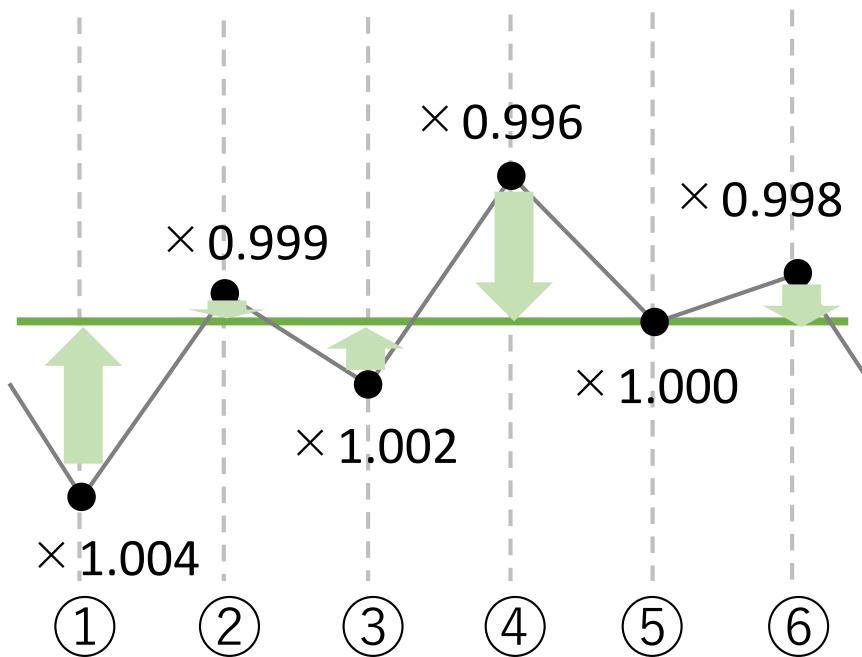
Sum up the background region at every six-data-point step

Intensity fluctuation from
the averaged value



Maximum fluctuation is 0.4%

Data correction was carried out by multiplying every six data points.

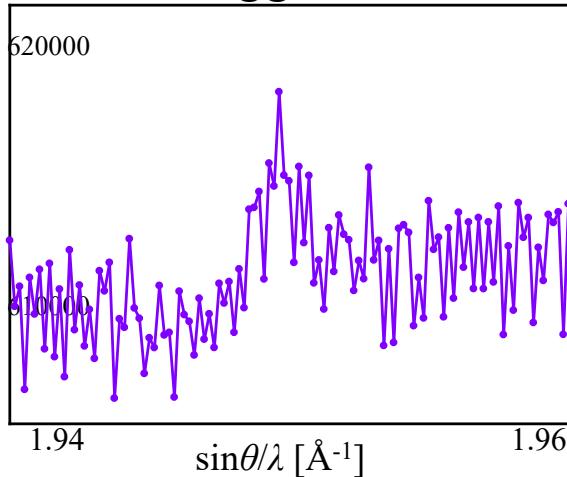


Data correction

uncorrected

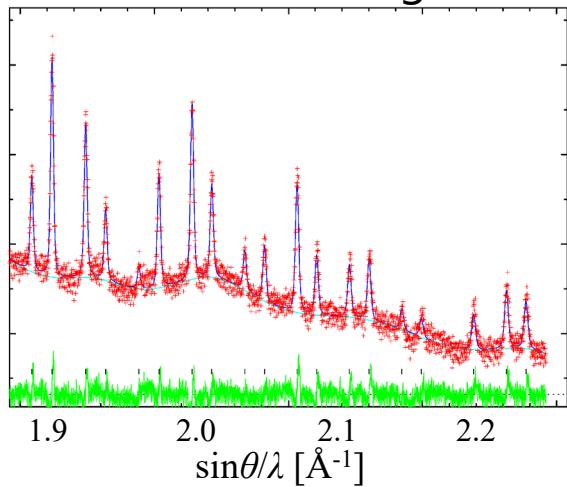
8 8 8 Bragg reflection

Intensity [counts]



Pattern fitting

Intensity [a.u.]



corrected

8 8 8 Bragg reflection

620000

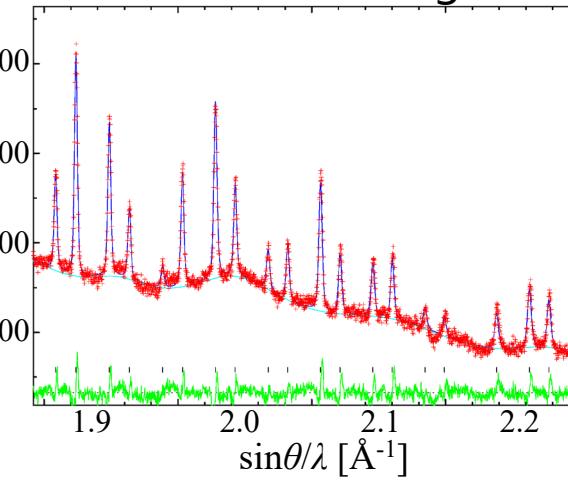
1.94

$\sin\theta/\lambda [\text{\AA}^{-1}]$

1.96

Pattern fitting

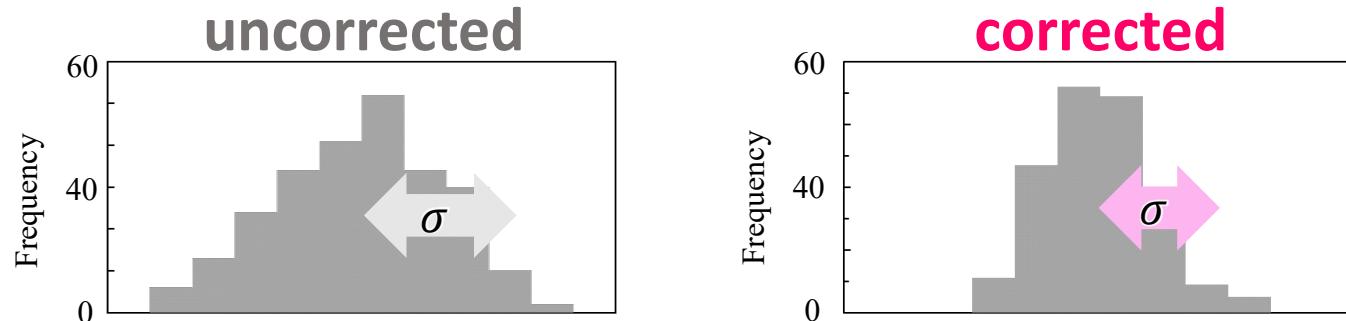
Intensity [a.u.]



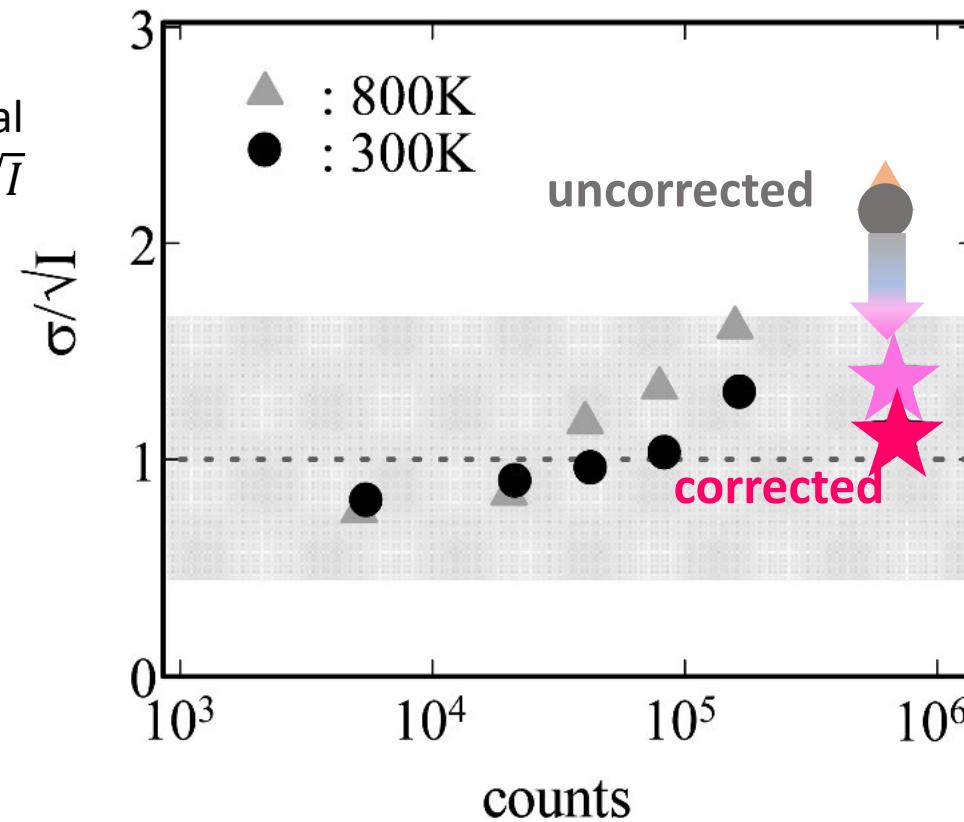
Intensity fluctuation becomes less than 50% of uncorrected data

Data correction

Intensity
Histogram



The ratios between
estimated σ and ideal
standard deviation \sqrt{I}



Corrected data



Charge density study

Summary

- Data correction for the noise from IP reader required for the extraction of the Bragg intensities of weak reflection at 800 K.



STRUCTURAL SCIENCE
CRYSTAL ENGINEERING
MATERIALS

ISSN 2052-5206

Received 17 July 2018

Accepted 22 October 2018

Edited by P. Macchi, University of Bern,
Switzerland

Keywords: data correction; imaging-plate data;
charge-density study; high statistics data.

Structure factors and charge-density study of diamond at 800 K

Yuka Deguchi^a and Eiji Nishibori^{a,b*}

^aGraduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan, and ^bFaculty of Pure and Applied Sciences and Tsukuba Research Center for Energy Materials Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan. *Correspondence e-mail: nishibori.eiji.ga@u.tsukuba.ac.jp

The structure factors of diamond were determined by synchrotron radiation X-ray powder diffraction at 800 K at $\sin \theta/\lambda \leq 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ reciprocal resolution. The structure factors were estimated using six powder profiles measured on beamline BL02B2 at SPring-8 (Hyogo, Japan). A high reciprocal resolution at $\sin \theta/\lambda \leq 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ was required to reveal the temperature dependence of the charge density, due to the high Debye temperature of $\theta_D = 1860 \text{ K}$ of diamond.

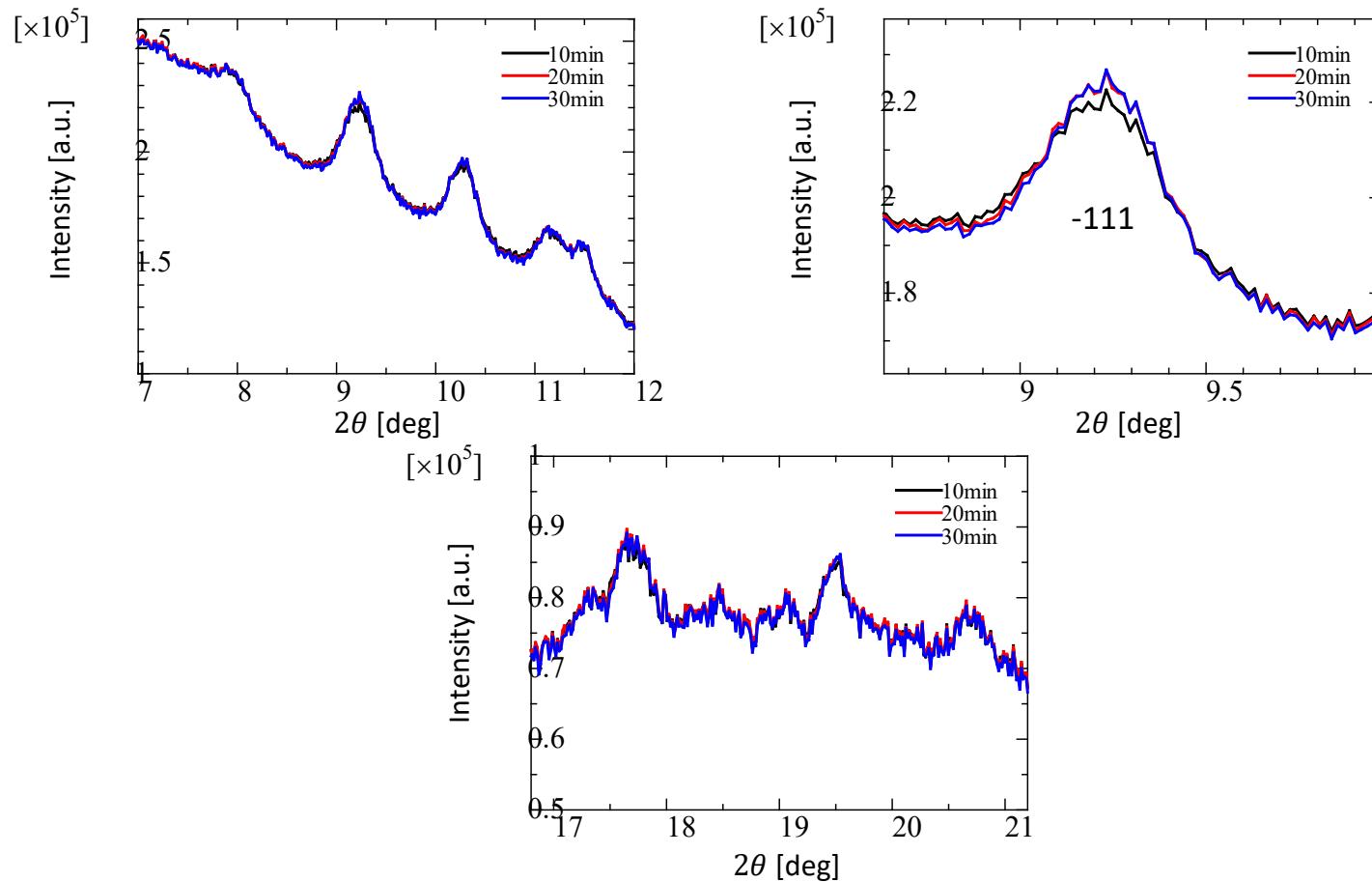
FLAT Panel Detector 2020～



XRD3025 シリーズ

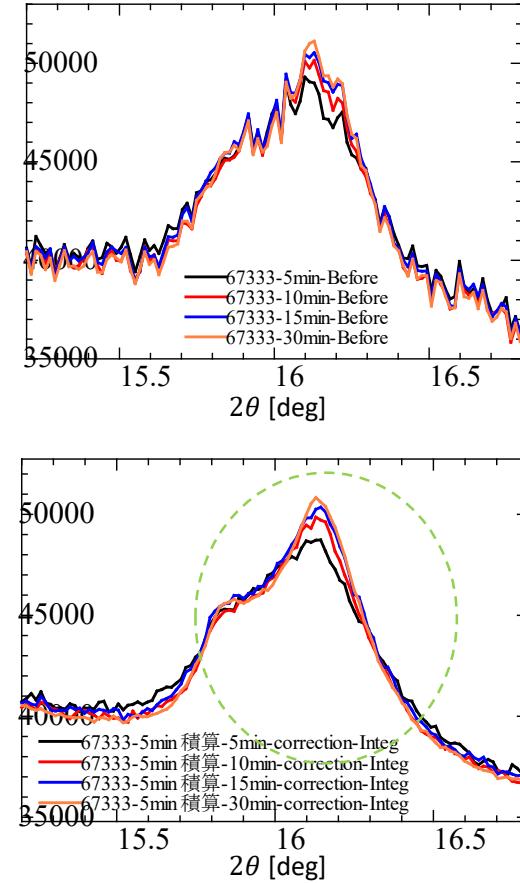
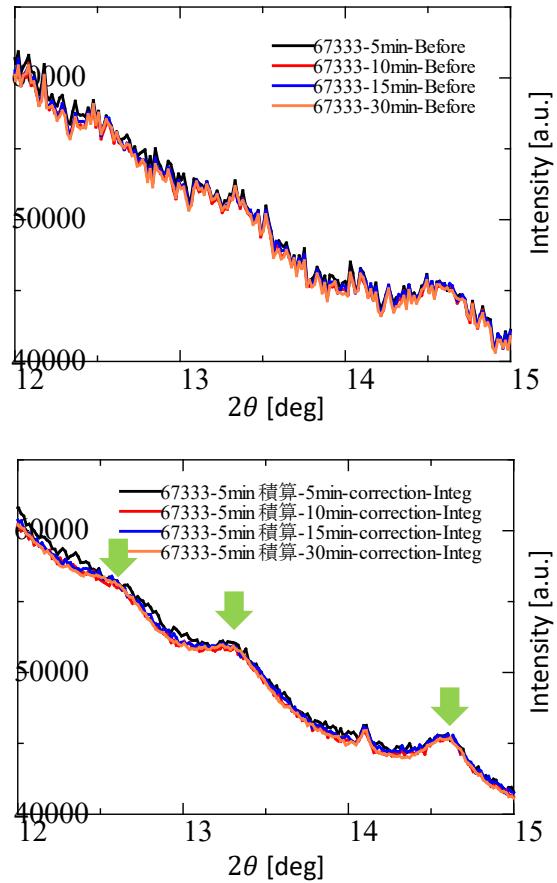
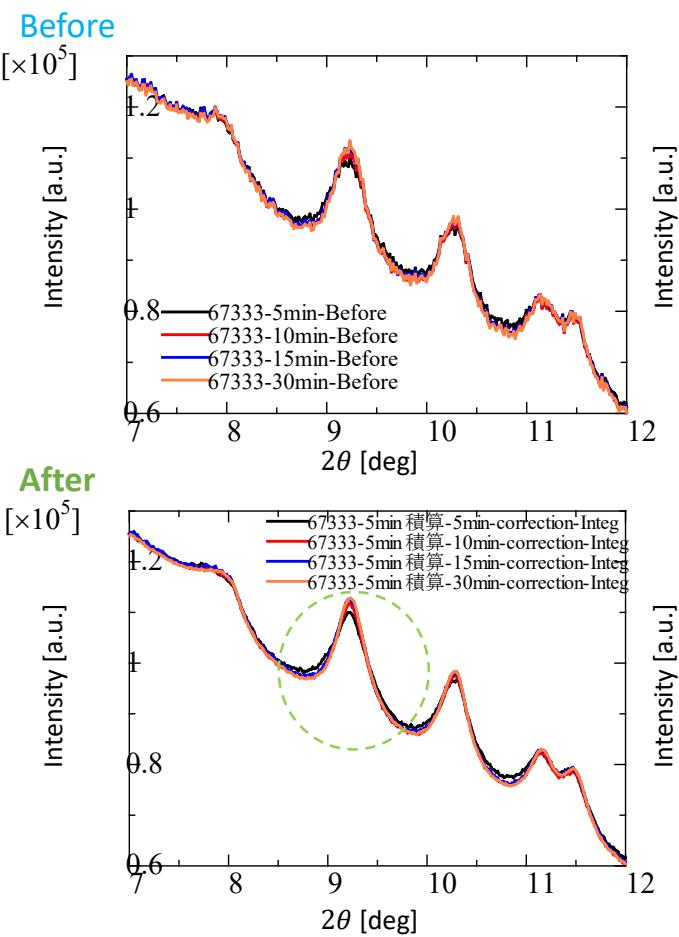
- 高精細・高感度FPD
- 対応エネルギー: 最大 450kV
- ピクセルピッチ : 100μm
- アクティブエリア : 30x25cm
- インターフェース : GigE

In-situ powder diffraction data of HfO₂ nanoparticles



In-situ data collected at 673 K and 33 MPa showed very slight decrease in the width of -111 reflection.

Before and after the intensity correction



S/N ratio was significantly improved.

放射光、X線自由電子レーザーを使った物質 科学研究における検出器利用の最適化

- ・ 大強度の放射光で6～7桁のダイナミックレンジを持つデータ測定が可能となった。
- ・ これらの研究で利用される2次元、1次元検出器は、6桁まで数えることは可能なものの線形性の保証は4桁程度しかないことが分かった。
- ・ 素子間の感度ばらつき補正によりIP、MYTHEN、FLAT Panelなどの検出器で6桁のダイナミックレンジを生かした研究が行えることが分かった。