

УДК 543.427

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ ЛИНЕЙНЫЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В. А. Лабусов^{1,2}, Л. Н. Мазалов³, С. В. Фоменко³,
Д. О. Селюнин^{1,2}, А. В. Бехтерев²

¹Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1
E-mail: labusov@vmtk.iae.nsk.su

²ООО «ВМК-Оптоэлектроника»
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1

³Институт неорганической химии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3

Рассмотрен новый линейный многоэлементный рентгеновский детектор, созданный на основе кремниевой линейки фотодиодов БЛПП-369М4 (количество фотодиодов 2612, шаг размещения 12,5 мкм, высота 4 мм, динамический диапазон 10^4). Приведены структура и характеристики многоэлементного детектора, а также зарегистрированные им рентгеновские эмиссионные $K\alpha_{1,2}$ -, $K\beta_1$ -, $K\beta_5$ -линии и К-спектр поглощения металлической меди на универсальном спектрометре УРС-2И. По разрешению и по отношению сигнал/шум эти спектры существенно превосходят спектры, зарегистрированные газовым ионизационным счетчиком СРПП-21 при одинаковом времени регистрации. Детектор обладает пространственным разрешением 20 мкм и пределом обнаружения рентгеновского излучения, равным 1 кванту при $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Он пригоден для изучения тонкой структуры спектров поглощения в области 1–10 \AA .

Ключевые слова: рентгеновская спектроскопия, спектры эмиссии, спектры поглощения, линейный рентгеновский детектор, линейка фотодиодов.

Введение. Методы рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии в настоящее время находят широкое применение для изучения электронного и пространственного строения молекул, комплексов и твердых тел [1]. При исследовании спектров в области длины волны 1–20 \AA используются рентгеновские спектрометры, в которых излучение с помощью кристаллов-анализаторов разлагается в спектр и регистрируется детекторами рентгеновского излучения [2, 3]. В качестве таких детекторов используются либо фотопленка, либо ионизационные и сцинтилляционные счетчики. В случае фотографической регистрации весь изучаемый участок спектра экспонируется одновременно в одинаковых условиях, что значительно снижает требование к стабилизации интенсивности первичного пучка рентгеновского излучения в процессе съемки спектра. Однако вследствие низкой чувствительности фотопленки при изучении тонкой структуры рентгеновских спектров обычно требуется значительное время экспозиции (десятки часов). При использовании счетчиков детектор вместе со спектральной щелью перемещается вдоль изучаемого участка спектра, последовательно регистрируя распределение интенсивности излучения. Этот способ регистрации спектра предъявляет повышенные требования к стабилизации рентгеновского излучения в течение эксперимента.

В настоящее время в качестве детекторов рентгеновского излучения получили широкое распространение многоэлементные кремниевые детекторы, которые применяются в астрофизике, ядерной физике, физике плазмы и кристаллографии [4]. Однако их применение в рентгеновских спектрометрах ограничено высокой стоимостью. Современное состояние разработок многоэлементных кремниевых детекторов представлено в обзоре [5], где

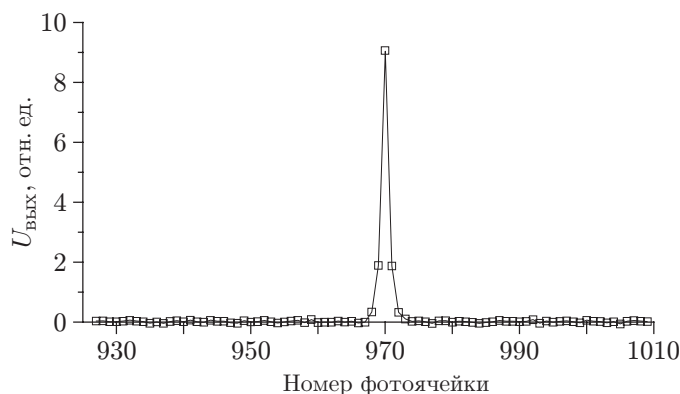


Рис. 1. Выходной сигнал линейки фотодиодов БЛПП-369 при точечном входном воздействии

отмечено, что больший уровень интеграции, меньшая потребляемая мощность и более низкая стоимость достигаются в монолитных активных пиксельных детекторах, в которых чувствительные к радиации ячейки и входные элементы регистрирующей электроники изготовлены на единой кремниевой подложке.

Одним из типов монолитных активных пиксельных детекторов, пригодных для применения в качестве детектора рентгеновского излучения, являются кремниевые линейки фотодиодов БЛПП-369, выпускаемые предприятием «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск). Структура, характеристики и возможности линеек БЛПП-369 приведены в [6]. Такие линейки применяются в составе многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) [7]. Линейка БЛПП-369 содержит 2580 фотодиодов, имеющих шаг размещения 12,5 мкм, высоту 1 мм, динамический диапазон 10^4 и спектральную чувствительность в диапазоне 160–1100 нм. Эти фотодиоды чувствительны к рентгеновскому излучению в области длины волны 1,54 Å и имеют ширину отклика при точечном воздействии рентгеновского излучения (пространственное разрешение) не более 20 мкм, что позволяет использовать их для регистрации рентгеновских спектров [8] (рис. 1). Одна из модификаций линейки — БЛПП-369М4 — характеризуется увеличенной до 4 мм высотой фотодиодов, что позволяет вдвое уменьшить уровень квантового шума при регистрации одномерных распределений излучения.

Цель предлагаемой работы — рассмотреть возможность применения линеек фотодиодов БЛПП-369М4 для прямой регистрации тонкой структуры рентгеновских абсорбционных и эмиссионных спектров с разрешением 0,2 эВ на универсальном рентгеновском спектрометре УРС-2И [9, 10].

Рентгеновская установка. Спектрометр УРС-2И создан в Институте неорганической химии СО РАН и выпущен малой серией на Опытном заводе СО РАН (г. Новосибирск). Он предназначен для получения рентгеновских спектров веществ и материалов, находящихся в различных агрегатных состояниях. В спектрометре УРС-2И применяется схема фокусировки по Иогану (радиус круга Роуланда $R = 500$ мм, радиус изгиба кристалла-анализатора $2R = 1000$ мм). Данный спектрометр позволяет исследовать с высоким разрешением ($\sim 10^{-4}$) рентгеновские флуоресцентные и эмиссионные спектры газов и жидкостей [1], а также спектры малоустойчивых химических соединений при различных температурах [9].

В спектрометре (рис. 2) предусмотрены две возможности движения приемной щели: вдоль фокального круга (ФК) и вдоль дуги перемещения ΔS [9, 10]. Первый вариант перемещения соответствует стандартному способу фокусировки рентгеновского излучения на

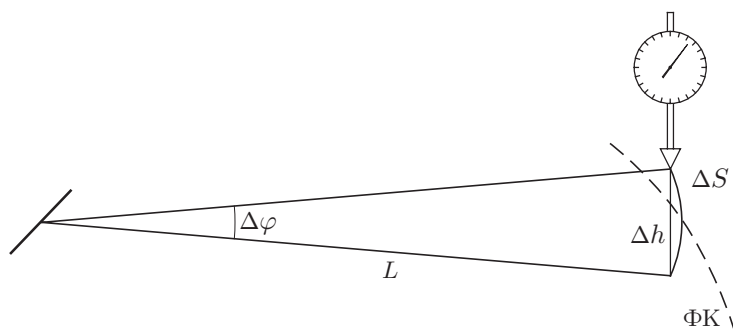


Рис. 2. Кинематическая схема спектрометра УРС-2И

круге Роуланда [2, 3]. Соответствующая схема фокусировки позволяет изучать рентгеновские спектры в большом интервале углов Вульфа — Брэгга. Второй вариант регистрации спектров возможен при движении щели вдоль дуги ΔS , при этом допускается небольшая дефокусировка спектра на концах интервала. Поскольку при исследовании тонкой структуры эмиссионных линий и ближней тонкой структуры краев поглощения — структуры XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Structure) — угловые интервалы перемещения щели ($\Delta\phi$) не превышают $\sim 1^\circ$, то соответствующая дефокусировка не сказывается на качестве спектров. Вследствие конечного размера фокусного пятна рентгеновской трубки ($\varnothing \sim 5$ мм) при неподвижном кристалле-анализаторе на фокальной окружности ΔS фиксировался рентгеновский спектр в пределах $\pm\Delta\phi$ углов Вульфа — Брэгга. Значение $\Delta\phi$ определяется размером рабочей области кристалла-анализатора, а также размерами фокусного пятна трубки. В данной работе значение ΔS составляло 10–12 мм.

Во всех перечисленных случаях рентгеновское излучение после прохождения входной приемной щели детектора, расположенной на ФК, попадает в детектор, который вместе с входной щелью перемещается по ФК. Стандартное измерение на спектрометре осуществляется при перемещении спектральной щели вдоль ФК и отсчете числа импульсов, отвечающих каждому положению щели. На фокальном круге можно также разместить фотопленку. Тогда на ней будет одновременно зарегистрирован участок спектра в пределах углов $\Delta\phi$, под которыми излучение может падать из источника на кристалл-анализатор. В данном случае пленка выступает как пространственно разделенный детектор излучения.

Рассмотренные конструктивные особенности прибора УРС-2И позволяют использовать линейные многоэлементные твердотельные детекторы для регистрации рентгеновских спектров, располагая их по хорде ФК или ΔS . В данной работе такой детектор устанавливался по хорде Δh вне вакуумного объема спектрометра УРС-2И непосредственно за выходным отверстием тубуса [9], закрытым вакуумно-плотным бериллием толщиной $d = 0,1$ мм. Детектор располагался на подвижной юстировочной платформе, перемещение которой вдоль направления падающего пучка обеспечивало установку чувствительной к излучению поверхности детектора в положение, соответствующее наименьшей ширине изучаемой линии.

Линейный рентгеновский детектор создан на основе линейки фотодиодов БЛПП-369М4, схема которой приведена на рис. 3. Генерированные рентгеновскими квантами заряды накапливаются в МОП-емкостях (интеграторах). По окончании накопления заряды одновременно переносятся на входные емкости усилителей с использованием короткого параллельного ПЗС-регистра, после чего одновременно начинается новый цикл накопления в интеграторах и последовательное считывание выходных сигналов усилителей с помощью коммутатора.

Параметры полупроводниковых детекторов существенно зависят от температуры

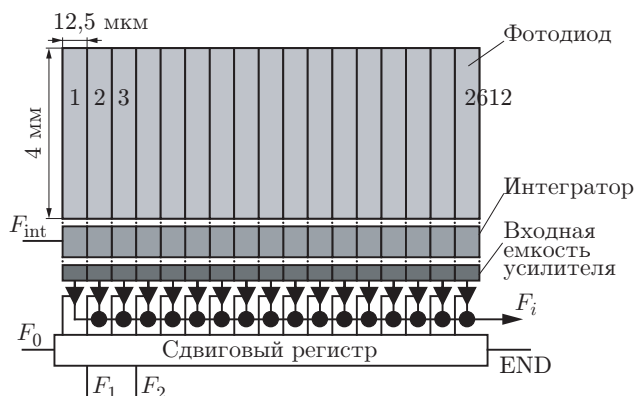


Рис. 3. Структурная схема линейки фотодиодов БЛПП-369М4 с интегрирующими, усилительными и управляющими элементами

окружающей среды. Так, например, темновой ток фотодиодов линейки БЛПП-369 при уменьшении температуры на 20°C падает в 10 раз. Поэтому при регистрации спектра для компенсации темнового тока путем вычитания заранее измеренных опорных значений необходимо, чтобы линейка работала при постоянной температуре. В то же время для снижения порога ее чувствительности требуется уменьшать значение среднеквадратического отклонения (СКО) выходного сигнала при отсутствии излучения, что достигается путем уменьшения температуры [11].

Конструкция линейного рентгеновского детектора выполнена следующим образом. Линейка фотодиодов БЛПП-369М4 в бескорпусном (кристалльном) исполнении установлена в герметичный корпус с входным окном из бериллиевой фольги, служащей, с одной стороны, для защиты фотодиодов от воздействия видимого света, а с другой — для прохождения рентгеновского излучения. Вся поверхность кристалла линейки, содержащая схему накопления и считывания сигнала, кроме фотодиодов, защищена от воздействия рентгеновского излучения с помощью свинцовой пластины. Охлаждение и стабилизация температуры линейки достигаются с помощью термоэлектрического холодильника Пельтье. В тепловом контакте с кристаллом линейки находится датчик температуры, входящий в состав системы ее стабилизации. Корпус наполнен сухим азотом с избыточным давлением. В нем установлены датчики контроля давления газа и температуры корпуса, а также энергонезависимая память для хранения информации о линейке.

Линейный рентгеновский детектор с линейкой фотодиодов БЛПП-369М4 положен в основу многоканального анализатора рентгеновских спектров, который является модификацией анализатора МАЭС [7]. В отличие от стандартного анализатора МАЭС линейный рентгеновский детектор применяется в качестве блока многоканального детектора. Структура анализатора (рис. 4) включает в себя линейный рентгеновский детектор, блок электронной регистрации, блок питания 11 и компьютер 10 с программным обеспечением «Атом» [12]. Детектор содержит кристалл линейки фотодиодов 1 и термостат на основе микрохолодильника Пельтье 2. Блок электронной регистрации состоит из усилителя выходного сигнала линейки фотодиодов 3, системы стабилизации температуры кристалла линейки 4, 16-разрядного АЦП 5, формирователя уровней управляющих напряжений 6, контроллера 7, таймера 9 и буфера сигналов 8. Этот блок предназначен для управления работой линейного рентгеновского детектора по фотоэлектрическому преобразованию рентгеновского спектра в выходной сигнал при заданном времени экспозиции (от 10 мс до 100 с), его оцифровке и вводу в компьютер (за один цикл измерения количество вводимых спектров обычно составляет несколько сотен). Кроме того, блок электронной регистрации

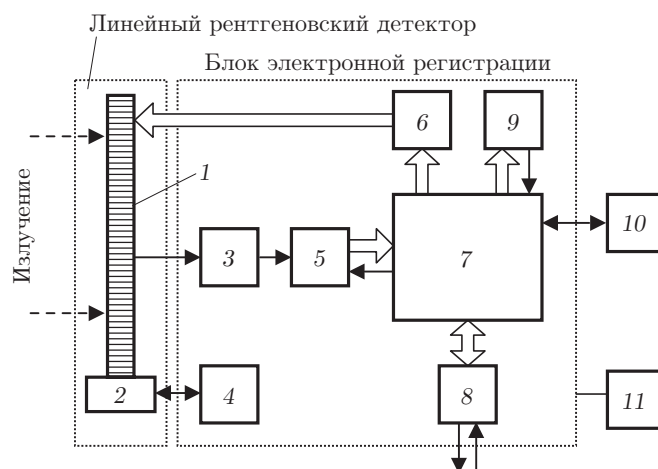


Рис. 4. Блок-схема многоканального анализатора рентгеновских спектров

может управлять физической установкой с помощью буфера сигналов.

Регистрация, обработка и анализ рентгеновских спектров осуществляется программным обеспечением «Атом» в среде MS Windows 2000/XP, позволяющим регистрировать спектры с разным базовым временем экспозиции, а также проводить их цифровое накопление. Программа отображает спектры в любом масштабе, дает возможность изучать весь спектр или выбранный участок, совмещать изображения нескольких спектров для визуального сравнения, а также обеспечивает сохранение данных и их последующую многократную обработку, вывод на печать, передачу данных на другие носители.

Работа всех устройств запускается нажатием соответствующей пиктограммы (кнопки с картинкой) на мониторе компьютера. Контроллер обеспечивает управление блоком электронной регистрации, а также связь с компьютером через интерфейс. После ввода в таймер времени экспозиции появляются импульсы, период которых соответствует заданному времени экспозиции. По мере поступления этих импульсов контроллер создает временную диаграмму сигналов, передаваемых в формирователь уровней управляющих напряжений, с выхода которого они поступают для управления линейкой фотодиодов. Под управлением этих сигналов линейка проводит параллельное накопление генерированных зарядов всех фотоячеек и последовательный вывод сигналов. После усиления сигналы фотоячеек подвергаются аналого-цифровому преобразованию, а полученные цифровые значения передаются контроллером через интерфейс в компьютер. Связь блока электронной регистрации с компьютером осуществляется с использованием стандартного интерфейса связи Ethernet-100.

Регистрация рентгеновских спектров проводилась при базовом времени экспозиции $t_0 = 1-4$ с. Полное время регистрации спектра составляло $t = nt_0$, где n — количество накоплений. Значения выходного сигнала $U_{\text{ВЫХ}}$ измерялись в процентах от полной шкалы АЦП (100 % соответствует значению 2^{16}). За интенсивность излучения принималось $I_{\text{дет}} = U_{\text{ВЫХ}} - U_{\text{ВЫХ}}^0$, где $U_{\text{ВЫХ}}^0$ — значение выходного сигнала в отсутствие излучения. Перед регистрацией спектров проводилось «профилирование» — устанавливалось соответствие между номером фотодиода и энергией рентгеновского кванта.

Результаты эксперимента. В качестве исследуемого образца была выбрана металлическая медь, рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры которой хорошо известны.

Спектр $\text{Cu}(\text{K}\alpha_{1,2})$. При получении эмиссионных спектров металлической меди был использован кварцевый кристалл-анализатор размером $10 \times 40 \times 0,5$ мм (плоскость $10\bar{1}1$ —

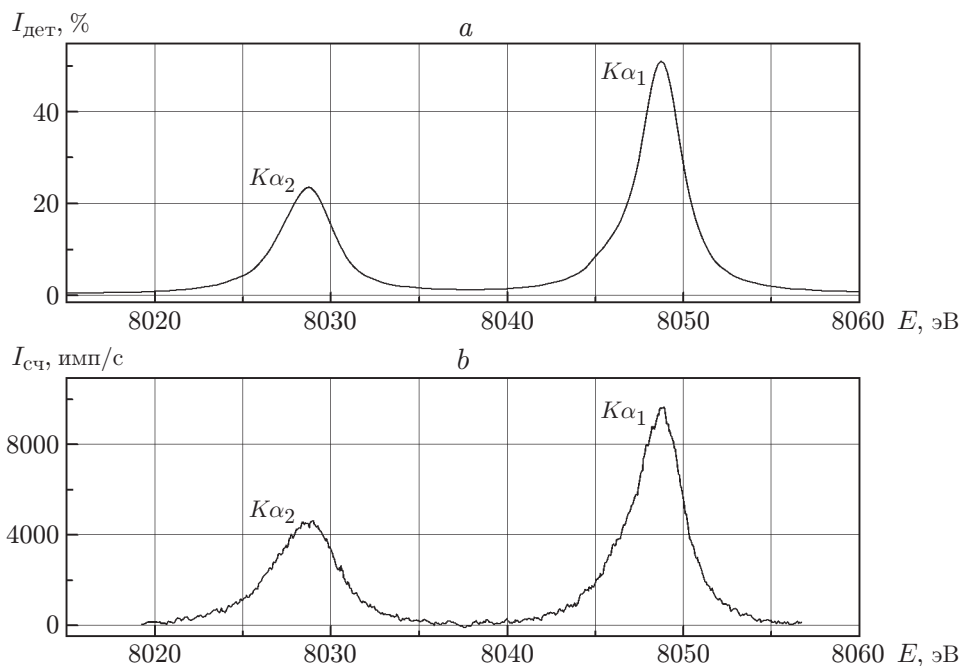


Рис. 5. Спектр $\text{Cu}(K\alpha_{1,2})$: зарегистрированный линейным рентгеновским детектором (а) и газовым ионизационным счетчиком СРПП-21 (b)

ромбоздр) с радиусом изгиба 1000 мм [9]. Рабочий режим рентгеновской трубки $U = 20$ кВ и $I = 30$ мА. Излучателем служил медный анод. Спектральные линии $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$, полученные с помощью линейки БЛПП-369М4 ($t_0 = 1$ с, $n = 100$), изображены на рис. 5, а без дополнительной обработки (без сглаживания). Эти же линии, полученные с помощью счетчика СРПП-21, для сравнения приведены на рис. 5, b. Счетчик с входной щелью размером $0,15 \times 10$ мм перемещался по хорде Δh (см. рис. 2) со скоростью 5 мм/мин. Постоянная интегрирования $\tau = 12$ с. Полное время регистрации спектров было одинаковым и составляло 100 с.

Можно заметить, что отношение сигнал/шум в спектре, зарегистрированном линейным детектором, существенно больше, чем в спектре, полученном с помощью счетчика. Также выше разрешающая способность спектрометра с линейным детектором, которая составляет $E/\Delta E = 2,5 \cdot 10^4$ с учетом истинного значения $\Delta E_{\text{ист}} = 2,31$ эВ [13]. Дисперсия спектрометра в этой области спектра равна 0,18 эВ/фотодиод (14 эВ/мм).

Из приведенных на рис. 5 графиков с учетом 30 %-ной квантовой эффективности газового ионизационного счетчика СРПП-21 и соотношения площадей фотодиода и входной щели счетчика следует, что 1 квант с энергией $E \approx 8$ кэВ увеличивает выходной сигнал детектора на 0,05 %, что в 2 раза больше СКО выходного сигнала при времени экспозиции $t = 1$ с в отсутствие излучения. Это свидетельствует о том, что предел обнаружения рентгеновского излучения линейным рентгеновским детектором составляет 1 квант.

Спектр $\text{Cu}(K\beta)$. Изучение последних рентгеновских линий, несущих информацию о состоянии энергетического спектра валентных электронов, является одной из важнейших задач рентгеновской спектроскопии. Эти линии имеют значительно меньшую интенсивность по сравнению с характеристическими $K\alpha$ -линиями. Так, для интенсивностей линий К-серии меди выполняются соотношения $IK\alpha_1 : IK\alpha_2 : IK\beta_1 : IK\beta_5 = 100 : 50 : 20 : 0,15$ [13]. Эти соотношения иллюстрируют экспериментальные трудности, связанные с изучением тонкой структуры линий рентгеновского спектра $K\beta_1$ и $K\beta_5$ вследствие их малой интенсивности. На рис. 6 показаны $K\beta_1$ - и $K\beta_5$ -линии металлической меди, зарегистриро-

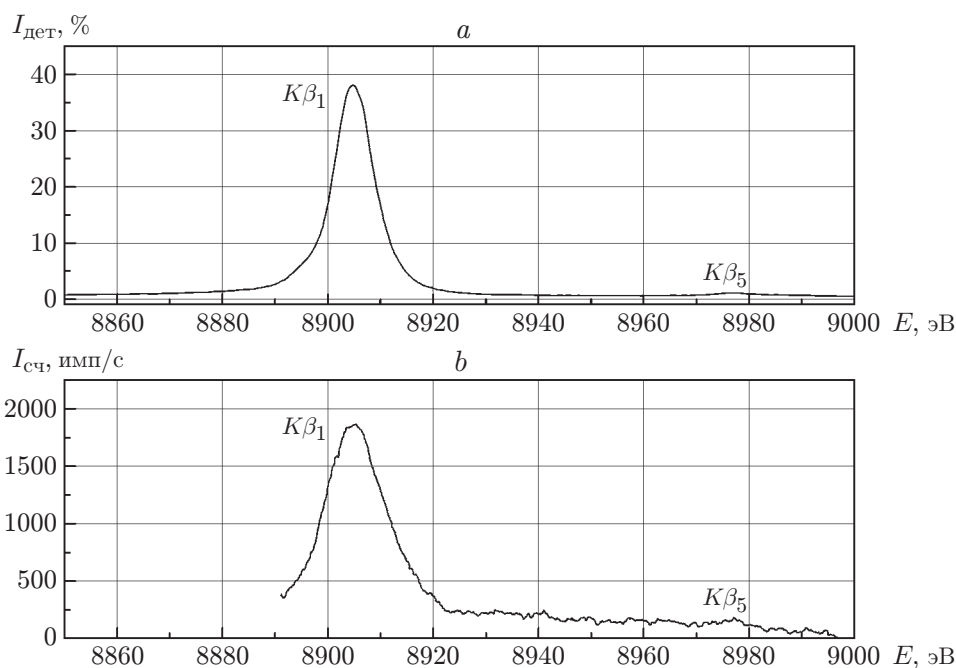


Рис. 6. Спектр $\text{Cu}(K\beta_{1,5})$: зарегистрированный линейным рентгеновским детектором (а) и газовым ионизационным счетчиком СРПП-21 (б)

ванные на спектрометре УРС-2И линейным рентгеновским детектором и газовым ионизационным счетчиком. Рабочий режим рентгеновской трубки $U = 20$ кВ и $I = 30$ мА, базовое время экспозиции $t_0 = 4$ с, количество накоплений $n = 25$. Как и при регистрации линий $\text{Cu}(K\alpha_{1,2})$, соотношение сигнал/шум спектра, зарегистрированного линейным детектором, выше, чем в спектре счетчика, по которому невозможно определить форму $K\beta_5$ -линии. При этом изучение тонкой структуры этой линии, отвечающей переходу внешних валентных $3d$ - и $4s$ -электронов на К-уровень атома меди, представляет наибольший интерес. $\text{Cu}(K\beta_5)$ -линия, полученная с помощью линейного рентгеновского детектора, показана в увеличенном масштабе на рис. 7. Как видно, такой детектор позволяет не только зарегистрировать эту линию, но и получить сведения об ее форме. Необходимо отметить, что получение $\text{Cu}(K\beta_5)$ -линии с таким же соотношением сигнал/шум с помощью газового ионизационного счетчика СРПП-21 требует значительно большего времени.

Рентгеновские К-спектры поглощения. Изучение рентгеновских спектров поглощения позволяет получить сведения о свободных электронных состояниях зонного спектра, а также о незанятых молекулярных уровнях молекул или комплексов. В последние годы исследование тонкой структуры главного края рентгеновского поглощения (XANES-структуры) широко используется для изучения геометрического строения ближайшего окружения атома, испытывающего рентгеновское поглощение [1, 14, 15]. В этой связи изучение тонкой структуры главного края рентгеновского К- и L-поглощения является одной из приоритетных областей с практическим применением рентгеновских спектров (XANES-спектроскопия).

К-спектры поглощения однородной медной фольги (спектры 2 и 3) показаны на рис. 7. Спектр 2 получен на УРС-2И при напряжении возбуждения $U = 20$ кВ и токе $I = 30$ мА с помощью линейного рентгеновского детектора ($t_0 = 1$ с, $n = 100$). Толщина фольги составляла 10 мкм. Спектр сглажен прямоугольным фильтром с основанием 5. Для сравнения на рисунке представлен спектр К-края поглощения меди 3, снятый на двухкристальном спектрометре [16]. Видно, что К-спектры поглощения меди, полученные на УРС-2И линейным

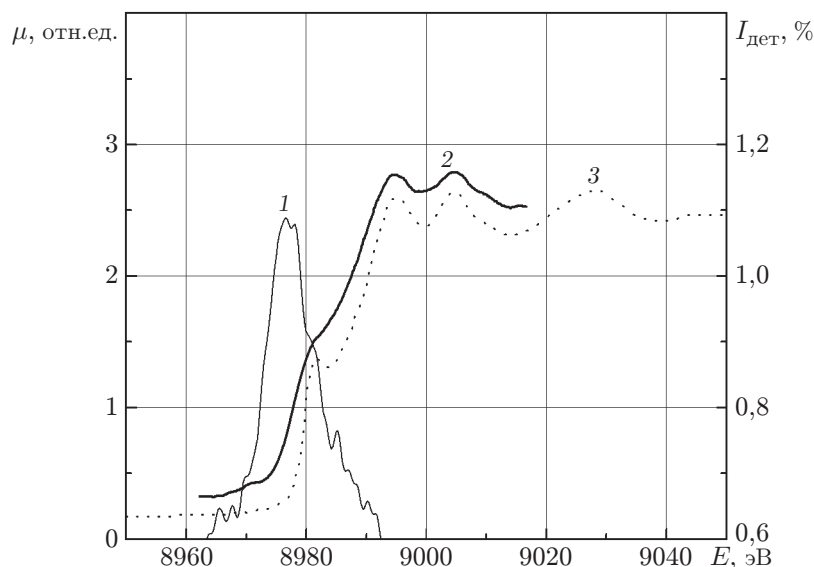


Рис. 7. $K\beta_5$ -линия (кривая 1) рентгеновского эмиссионного спектра меди, зарегистрированная линейным рентгеновским детектором, К-спектр поглощения меди (2), полученный линейным рентгеновским детектором на спектрометре УРС-2И, и К-спектр (3), полученный на двухкристальном спектрометре

рентгеновским детектором и на двухкристальном спектрометре имеют схожую форму.

Заключение. Таким образом, созданный в предлагаемой работе на основе линейки фотодиодов БЛПП-369М4 линейный рентгеновский детектор обладает пространственным разрешением 20 мкм и пределом обнаружения рентгеновского излучения, равным 1 кванту при $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Полученные с его помощью на УРС-2И рентгеновские эмиссионные спектры с $K\alpha_{1,2}$ -, $K\beta_1$ -, $K\beta_5$ -линиями и К-спектр поглощения металлической меди по разрешению и по отношению сигнал/шум существенно превосходят спектры, зарегистрированные газовым ионизационным счетчиком СРПП-21 при одинаковом времени регистрации. Так, зарегистрированная им $K\beta_5$ -линия позволяет анализировать ее форму, а спектр К-края поглощения меди соответствует известным в научной литературе данным. Разрешающая способность спектрометра УРС-2И с линейным рентгеновским детектором составляет $E/\Delta E = 2,5 \cdot 10^4$. Такие детекторы пригодны для изучения тонкой структуры рентгеновских спектров эмиссии и поглощения в области 1–10 \AA .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазалов Л. Н. Рентгеновские спектры. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. 329 с.
2. Блохин М. А. Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Физматгиз, 1959. 386 с.
3. Мазурицкий М. И. Рентгеновская оптика: Уч. пособие. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2005. 91 с.
4. Брытов И. А. Детекторы рентгеновского излучения: Уч. пособие. С.-Пб.: НПФ «Буревестник», 2006. 120 с.
5. Акимов Ю. К. Кремниевые детекторы излучений // Приборы и техника эксперимента. 2007. № 1. С. 5–34.
6. Лабусов В. А., Бехтерев А. В. Линейки фотодиодов — базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Специальный выпуск. 2007. 73. С. 7–12.

7. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н. и др. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров // Аналитика и контроль. 2005. **9**, № 2. С. 110–115.
8. Валиев К. А., Имамов Р. М., Протопопов В. В. и др. Разработка прибора для оперативного контроля шероховатостей сверхгладких поверхностей больших размеров методом рентгеновского сканирования. М., 1997. 15 с. (Препр. /ФТИ РАН; № 21).
9. Садовский А. П., Вайнштейн Э. Е., Финогенов В. М., Ауштикайлис В. И. Спектрометр для исследования тонкой структуры рентгеновских спектров (УРС-1И) // Приборы и техника эксперимента. 1966. № 1. С. 174–177.
10. Вайнштейн Э. Е., Садовский А. П., Герасимов В. М., Финогенов В. М. Автоматический рентгеновский спектрометр для исследования тонкой структуры спектров УРС-3И // Приборы и техника эксперимента. 1968. № 1. С. 197–199.
11. Лабусов В. А. Многокристальные сборки многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Специальный выпуск. 2007. **73**. С. 13–17.
12. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. Программное обеспечение для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа — пакет «Атом» // Там же. С. 18–25.
13. Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982.
14. Ведринасий Р. В., Гегузин И. И. Рентгеновские спектры поглощения твердых тел. М.: Энергоиздат, 1991. 184 с.
15. Кондратенко А. В., Мазалов Л. Н., Тополь В. А. Высоковозбужденное состояние молекул. Новосибирск: Наука, 1982. 176 с.
16. Greaves G. N., Durham P. J., Diakun G., Quinn P. Near-edge X-ray absorption spectra for metallic Cu and MN // Nature. 1981. **294**, N 12. P. 139–142.

Поступила в редакцию 20 февраля 2009 г.
