

УДК 54.084

ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЕВЫХ ДЕТЕКТОРОВ С ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ ДИСКРИМИНАТОРОМ В РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКТОМЕТРАХ

© 2019 г. С. М. Осадчий¹, *, А. А. Петухов¹, В. Б. Дунин²

¹Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических
и радиотехнических измерений, 141570 Менделеево, Московская область, Россия

²Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Московская область, Россия

*E-mail: osm@vniifri.ru

Поступила в редакцию 17.12.2018 г.

После доработки 26.01.2019 г.

Принята к публикации 29.01.2019 г.

Разработаны и применены полупроводниковые кремниевые детекторы с высоким энергетическим разрешением в рентгеновских дифрактометрах “РАДИАН”. Разработка таких детекторов позволила снизить требования к монохроматорам и β-фильтрам, упростить оптическую схему дифрактометра, повысить отношение пик/фон, уменьшить мощность источника излучения и габариты дифрактометра. Для отбора полезных событий в детекторе используется перестраиваемый дифференциальный дискриминатор с регулировкой энергетического окна. Предусмотрена возможность подстройки детектора для работы с различными материалами анода рентгеновской трубки.

Ключевые слова: дифрактометр, полупроводниковый детектор, бета-фильтр, дифференциальный дискриминатор.

DOI: 10.1134/S0207352819080134

ВВЕДЕНИЕ

Основным уравнением рентгеноструктурного анализа является уравнение Вульфа–Брэгга [1]:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (1)$$

связывающее межплоскостное расстояние d_{hkl} , угол дифракции θ и длину волны λ , hkl – индексы дифракции.

В рентгеновских дифрактометрах чаще всего используют трубки с медным анодом, а для рентгеноструктурного анализа – характеристическую линию CuK_α с энергией квантов 8 кэВ и длиной волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Для монохроматизации и для ослабления интенсивности излучения характеристической линии CuK_β применяют кристаллы-монохроматоры и β-фильтры [1–3]. Применение кристаллов-монохроматоров и β-фильтров приводит к дополнительному поглощению излучения рентгеновской трубки и снижает эффективность работы дифрактометра, для компенсации которой приходится повышать мощность источника питания трубки до нескольких киловатт. Применение кремниевых полупроводниковых детекторов с высоким энергетическим разрешением позволило отказаться от жестких требований, предъявляемых к монохроматорам и фильтрам, упростить оптическую схему дифрактометра, повысить отношение пик/фон, уменьшить мощность источника рентгеновского излучения.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТЕКТОРОВ СЕРИИ ППД-К

В [4] продемонстрирована эффективная работа настольных дифрактометров серии “РАДИАН” для решения задач рентгеноструктурного анализа. Доступность качественных кремниевых пластин и технологий их обработки дала возможность создать для этих дифрактометров серию специализированных полупроводниковых Si-pin-детекторов ППД-К-8А,Б (12А,Б). Выбор материала обусловлен тем, что для этих детекторов обеспечивается самая высокая скорость счета по сравнению с другими детекторами, что является важным фактором для дифрактометрии. Полупроводниковый детектор состоит из двух блоков: блока регистрации, который устанавливается на подвижное кольцо гониометра, и блока дискриминатора, расположенного на корпусе гониометра. Для отбора полезных событий используется либо однопороговый дискриминатор (модификация А), либо перестраиваемый дифференциальный (двухпороговый) дискриминатор (модификация Б). Дифференциальный дискриминатор срабатывает и выдает на выходе стандартный сигнал – только на импульсы, амплитуды которых лежат в пределах, задаваемых нижним и верхним порогами дискриминатора. Диапазон регулировки энергетического окна, определяемого разницей между порогами, приведен в табл. 1. Наличие двух порогов в дискри-

Таблица 1. Технические характеристики кремниевых полупроводниковых детекторов

	ППД-К-8А	ППД-К-12А	ППД-К-8Б	ППД-К-12Б
Размеры детектора, мм	8 × 1.5	12 × 1.5	8 × 1.5	12 × 1.5
Толщина чувствительной зоны, мм	0.38	0.38	0.38	0.38
Диапазон энергии регистрируемых гамма-квантов, кэВ	4–30	4–30	4–30	4–30
Диапазон регулировки нижнего уровня однопорогового дискриминатора, кэВ	4–17	4–17	4–17	4–17
Диапазон регулировки энергетического окна дифференциального дискриминатора, кэВ	–	–	0.1–2.0	0.1–2.0

наторе можно также считать реализацией пере-страиваемого одноканального анализатора. Предусмотрена возможность подстройки детектора для работы рентгеновских трубок с железным и кобальтовым анодом на линиях FeK_{α} , CoK_{α} соответственно. Эффективность регистрации рентгеновских квантов в диапазоне значений энергии 6–10 кэВ составляет 98%.

Детектор работает в режиме счета гамма-квантов. Гамма-квант регистрируется Si-pin-детектором, работающим в режиме полного обеднения. Электронный сигнал усиливается зарядочувствительным усилителем и проходит через LC-фильтр десятого порядка, который улучшает отношение сигнал/шум. Суммарный коэффициент преобразования зарядочувствительного усилителя 1 мВ на 100 электронов. Для уменьшения паразитной емкости и токов утечки плату зарядочувствительного усилителя изготавливают из фторопласта. Выбор необходимого энергетического окна регистрации рентгеновских квантов задается уровнями дискриминаторов, изготовленных на микросхемах AD790, и логическим устройством на основе микроконтроллера Microchip, осуществляющим анализ входящих импульсов в течение 1.35 мкс от момента срабатывания первого дискриминатора, задержка которых происходит в LC-фильтре. Выходной сигнал детектора – сигнал ТТЛ (транзисторно-транзисторная логика). Конструкция детектора адаптирована для установки на подвижном кольце гониометра. Металлический корпус защищает от наводок расположенного поблизости высоковольтного блока питания и от рассеянного излучения. Ориентация детектора *n*-контактом к падающему пучку приводит к дополнительной фильтрации излучения и уменьшению фона, обусловленного тормозным излучением трубки. Имеется возможность установки на входном окне фиксированных щелей размером от 0.1 до 1 мм и β -фильтров. Отсутствие системы охлаждения детектора позволяет уменьшить массу блока регистрации и существенно снизить требования, предъявляемые к конструкции гониометра, исключить потери на входном бериллиевом окне и упростить юстировку дифрактометра. Основные характеристики разработанных детекторов приведены в табл. 1.

Для калибровки и настройки детекторов использовали гамма-источник ^{57}Co и спектроанализатор В4К-САЦП-USB, характеристики кото-

рого приведены в [5]. Спектроанализатор был подключен к выходу зарядочувствительного усилителя. На рис. 1 приведен спектр источника ^{57}Co , измеренный детектором и спектроанализатором при температуре 22°C. Для типовых детекторов ППД-К-8А,Б и ППД-К-12А,Б в режиме без дискриминаторов разрешение на линии 6.4 кэВ составляет ~1.65 кэВ, или 25%, а на линии 14.4 кэВ – порядка 11%. Это существенно лучше, чем, например, 55% на линии MnK_{α} сцинтилляционного детектора БДС-25 NaI(Tl) в многофункциональном рентгеновском дифрактометре ДРОН-7(8), выпускаемом НПП “Буревестник” [6]. Измеренная разрешающая способность детекторов соответствует результатам [7], полученным для Si-pin-детекторов без принудительного охлаждения.

Одним из традиционных, но весьма сложных путей совершенствования детекторов является применение принудительного охлаждения и добавления спектрометрического тракта обработки сигнала. Это позволяет улучшить энергетическое разрешение детектора. Так, например, у детектора LYNXEYE XE-T фирмы Bruker энергетическое разрешение 0.38 кэВ [8]. Для решения задач рентгеноструктурного анализа с применением дифрактометров в заводских [9] и экспертных лабораториях [10] нет необходимости в таких усложнениях. Существенно улучшить характеристики можно, добавляя еще один порог в дискриминатор детектора. Наличие дифференциального дискриминатора позволяет настраивать энергетическое окно так, чтобы его ширина была равна или меньше, чем разность значений энергии линий K_{β} – K_{α} материала анода трубки. При такой настройке можно уменьшить толщину β -фильтра или исключить его, но при уменьшении энергетического окна снижается эффективность регистрации рентгеновских квантов детектором.

ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЕВЫХ ДЕТЕКТОРОВ ППД-К В ДИФРАКТОМЕТРАХ “РАДИАН”

Для поиска оптимальных настроек на дифрактометре “РАДИАН” ДР-02 [11] в геометрии Брэгга–Брентано [12] были измерены дифрактограммы стандартного образца порошка Al_2O_3 [13] с применением кремниевых детекторов при различных настройках, а также детекторов других типов.

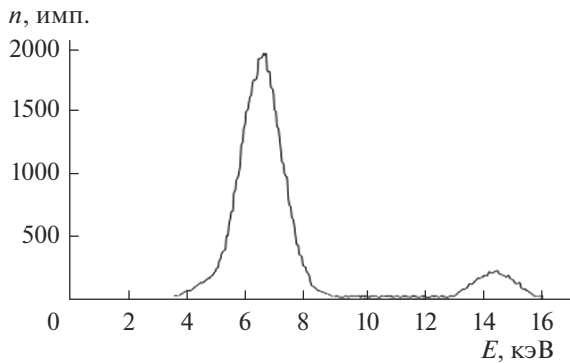


Рис. 1. Спектр источника ^{57}Co — количество отсчетов детектора n в канале, соответствующем энергии E за время набора спектра.

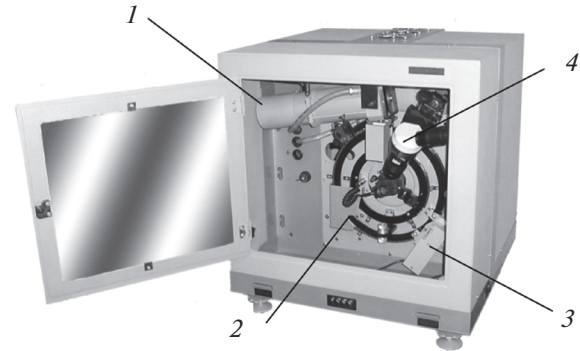


Рис. 2. Рентгеновский дифрактометр ДР-02 “РАДИАН”: 1 — рентгеновская трубка; 2 — вертикальный гониометр; 3 — детектор; 4 — видеокамера с объективом.

В дифрактометре “РАДИАН” ДР-02 (рис. 2) использовалась трубка БСВ-25 с медным анодом и вертикальный гониометр $\theta-2\theta$ диаметром 314 мм. Напряжение на трубке $U = 30$ кВ, ток $I = 5$ мА. Дифрактограммы, демонстрирующие особенности работы детекторов, представлены на рис. 3–8. Сканирование с шагом $2\theta_{\text{ш}} = 0.05^\circ$ осуществлялось следующим образом. При смещении детектора на угол $2\theta_{\text{ш}}$ образец поворачивался на угол $\theta_{\text{ш}}$ с помощью механизма деления угла. Для сопоставления рефлексов на рисунках приведены их индексы.

На рис. 3 показана дифрактограмма, полученная с помощью сцинтилляционного детектора CsI(Tl), а на рис. 4 представлены две дифрактограммы, измеренные с помощью детектора ППД-К-8А с однопороговым дискриминатором и детектора с ППД-К-8Б с дифференциальным дискриминатором. Дифференциальный дискриминатор настраивали таким образом, чтобы ширина энергетического окна была ~ 0.9 кэВ, а характеристическая линия материала анода меди CuK_α была в центре энергетического окна. Для сопоставления рефлексов на рисунках приведены их индексы. Сравнение дифрактограмм на рис. 3 и 4 демонстрирует преимущество кремниевых детекторов. Сравнение дифрактограмм на рис. 4 показывает, что отношение пик/фон для детектора с дифференциальным дискриминатором выше, а подавление рефлексов, соответствующих характеристической линии CuK_β -линии, сильнее, чем в случае однопорогового. Энергетическое разрешение детектора ППД-К-8Б оказалось несколько хуже, чем требуется для полного подавления рефлексов, соответствующих CuK_β . Высота дифракционных максимумов, соответствующих характеристической линии CuK_β , в случае ППД-К-8Б заметно меньше, чем в случае ППД-К-8А, но все же они достаточно велики и будут мешать при обработке дифрактограммы. Это объясняется тем, что разность значений энергии $K_\beta - K_\alpha = 0.86$ кэВ для меди [14, 15] сравнима с шириной энергетического окна дифференциального дискриминатора в этом детекторе.

Не меняя настроек детектора ППД-К-8Б, для большего подавления рефлексов, соответствующих характеристической линии CuK_β , дополнительно использовали тонкий (8 мкм) никелевый β -фильтр. Для сравнения на рис. 5 представлены дифрактограммы, полученные с β -фильтром и без него. Из рис. 5 видно, что детектор ППД-К-8Б с тонким никелевым β -фильтром работает удовлетворительно, ослабляя рефлекс, соответствующий характеристической линии CuK_β , более чем 100 раз.

Для сравнения эффективности детектора ППД-К-8А с никелевым β -фильтром толщиной 15 мкм и детектора ППД-К-8Б с β -фильтром толщиной 8 мкм были получены соответствующие дифрактограммы (рис. 6). Из рис. 6 следует, что использование детектора с дифференциальным дискриминатором эффективнее, чем детектора с однопороговым дискриминатором: интенсивность пиков больше, а уровень фона меньше.

Для анализа возможностей увеличения чувствительности детектора путем увеличения его площади получены дифрактограммы, измеренные детекторами одного типа с кремниевыми пластинами различной длины. На рис. 7 приведе-

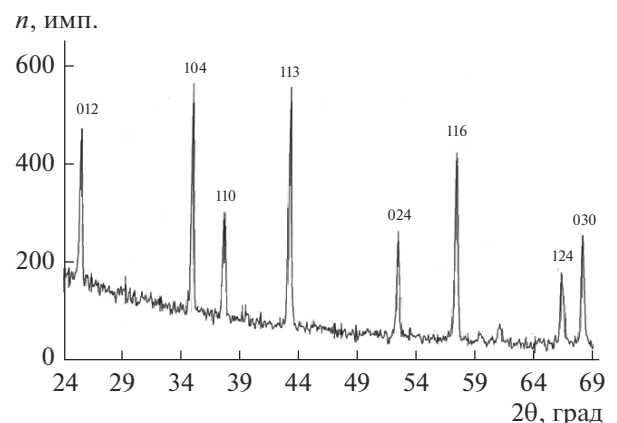


Рис. 3. Дифрактограмма Al_2O_3 , полученная с использованием сцинтилляционного детектора CsI(Tl) и никелевого β -фильтра толщиной 30 мкм. Здесь и далее n — количество отсчетов детектора за 1 с.

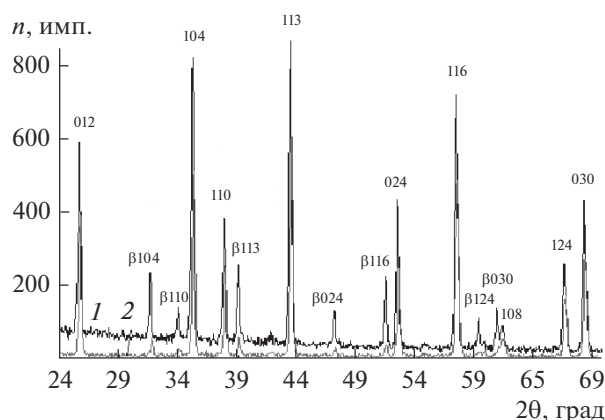


Рис. 4. Дифрактограммы Al_2O_3 , полученные с использованием детекторов без β -фильтра: ППД-К-8А с однопороговым дискриминатором (1); ППД-К-8Б с дифференциальным дискриминатором (2). Здесь и далее символ β возле индексов рефлексов означает, что рефлекс соответствует β -линии материала анода трубки.

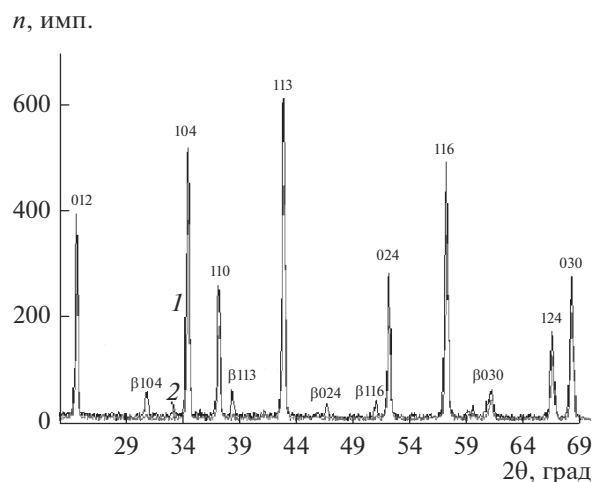


Рис. 5. Дифрактограммы Al_2O_3 , полученные с использованием детектора ППД-К-8Б: с никелевым β -фильтром толщиной 8 мкм (1); без β -фильтра (2).

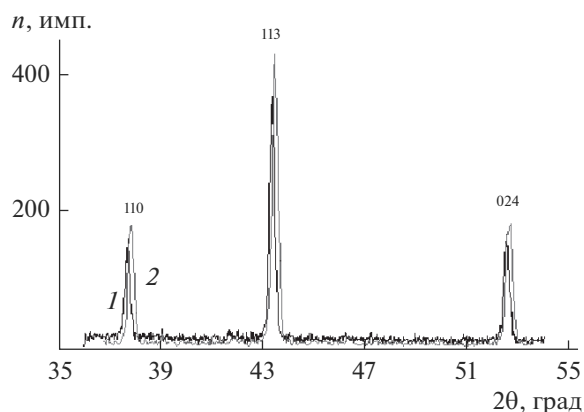


Рис. 6. Дифрактограммы Al_2O_3 , полученные с использованием детекторов: ППД-К-8А с никелевым β -фильтром толщиной 15 мкм (1); ППД-К-8Б с β -фильтром толщиной 8 мкм (2).

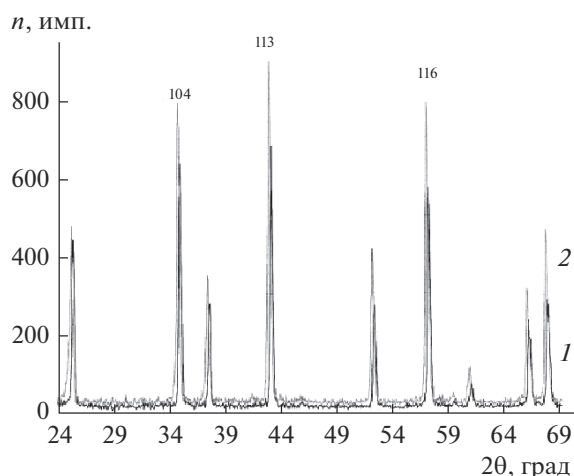


Рис. 7. Дифрактограммы Al_2O_3 , полученные с использованием детекторов: ППД-К-8Б (1), ППД-К-12Б (2) с никелевым β -фильтром толщиной 8 мкм.

ны дифрактограммы Al_2O_3 , полученные с использованием детекторов модификации Б с пластинами различной длины: ППД-К-8Б (8×1.5 мм) и ППД-К-12Б (12×1.5 мм). Увеличение длины приводит к росту интенсивности рефлексов и уменьшению отношения пик/фон.

Таким образом, из всех испытанных детекторов оказался лучшим ППД-К-12Б с дифференциальным дискриминатором с окном шириной 0.9 кэВ и дополнительным β -фильтром толщиной 8 мкм. Сравним этот детектор с полупроводниковым детектором другого производителя. На рис. 8а приведены для сравнения дифрактограммы Al_2O_3 , полученные на дифрактометре ДР-02 "РАДИАН" с детектором ППД-К-12Б и дифрактометре X'Pert PRO фирмы PANalytical [16] с полупроводниковым многоэлементным детектором X'Celerator. Детектор X'Celerator с лучшим, чем ППД-К-12Б, разрешением позволяет более четко разделить

пики $\text{Cu}K_{\alpha 1}$ и $\text{Cu}K_{\alpha 2}$ для некоторых рефлексов, например, для рефлекса 030 (рис. 8б). Тем не менее, в целом дифрактограммы достаточно хорошо совпадают, что подтверждает эффективность работы детектора ППД-К-12Б с дифференциальным дискриминатором в дифрактометре ДР-02 "РАДИАН". Оценка углового разрешения составляет 0.1° . Относительная погрешность измерения межплоскостного расстояния, рассчитанная по формуле $\Delta d/d = \text{ctg}\theta \Delta\theta$ из [1], для $\theta = 34^\circ$ составила 0.25%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты демонстрируют, что разработанные полупроводниковые кремниевые детекторы более эффективны, чем сцинтилляционные детекторы $\text{NaI}(\text{Tl})$. Эффективность применения в рентгеновских дифрактометрах детекторов с дифференциальным дискриминатором выше на 15%, чем детекторов с однопороговым дискри-

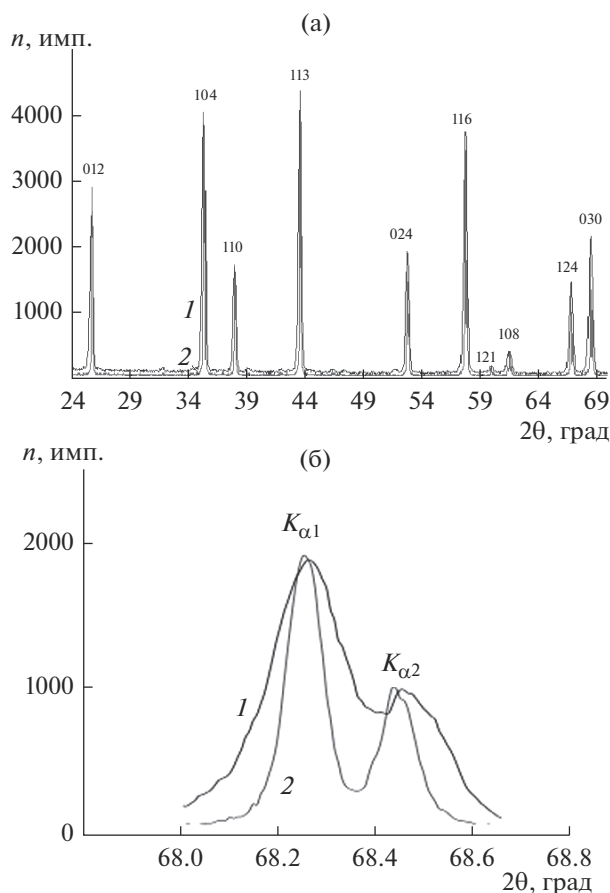


Рис. 8. Дифрактограммы Al_2O_3 , полученные на дифрактометрах: ДР-02 “РАДИАН” (1) с детектором ППД-К-12Б; X’PERT PRO PANALYTICAL (2) с детектором X’CELERATOR. Рефлексы от 012 до 030 (а). Рефлекс 030 в увеличенном масштабе (б).

минатором. Показано, что оптимальный результат дает применение кремниевых детекторов с дифференциальным дискриминатором и тонким никелевым β -фильтром толщиной 8 мкм. В этом случае без существенной потери мощности излучения удается полностью устранить рефлексы, соответствующие SuK_{β} -линии, уменьшить фон от тормозного излучения рентгеновской трубки и обеспечить высокую скорость счета детектора.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.Е. Асадчикову за содействие в измерении дифрактограмм на дифрактометре X’Pert PRO в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСиС, 2002. 360 с.
2. Jenkins R. // X-ray Techniques: Overview in Encyclopedia of Analytical Chemistry. Ed. Meyers R.A. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. P. 13269.
3. Фульц Б., Хау Дж.М. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов. М.: Техносфера, 2011. 904 с.
4. Осадчий С.М., Коваленко П.П., Толтекин И.Г. // Тез. VI нац. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов. РСНЭ 2007. Москва, 2007. С. 618.
5. www.parsek.ru
6. http://www.bourestvestnik.ru
7. Vasiliev G.P., Voloshyn V.K., Deiev O.S. et al. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchr. Neutron Tech. 2014. V. 8. № 2. P. 391.
8. https://www.bruker.com/ru/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d2-phasor/xe-t-edition.html (Bruker Corporation)
9. Сидохин Ф.А., Сидохин А.Ф., Сидохин Е.Ф. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 3. С. 39.
10. Применение рентгеноструктурного анализа в криминалистических исследованиях. Учеб. пособие / Ред. Колмаков А.И. М.: ЭКЦ МВД РФ, 1998. 112 с.
11. www.fundmetrology.ru
12. Cline J.P., Mendenhall M.H., Black D. et al. // J. Res. Nati. Inst. Stand. Technol. 2015. V. 120. P. 173.
13. Государственный стандартный образец – дифракционные свойства кристаллической решетки (ГСО 8631-2004, оксид алюминия. ПРИ-7а). www.fundmetrology.ru/09_st_obr/2list.aspx
14. Рентгенотехника. Справ. Кн. 1. / Ред. Клюев В.В. М.: Машиностроение, 1980. 430 с.
15. Рентгенотехника. Справ. Кн. 2. / Ред. Клюев В.В. М.: Машиностроение, 1980. 384 с.
16. http://www.panalytical.com/Xray-diffractometers.htm (PANalytical)

Application of Silicon Detectors with Differential Discriminator in X-Ray Diffractometers

S. M. Osadchii, A. A. Petukhov, V. B. Dunin

Silicon semiconductor detectors with high energy resolution have been developed and used in X-ray RADIAN diffractometers. The application of such detectors allowed reducing the requirements for monochromators and β -filters, simplifying the optical scheme of the diffractometer, increasing the peak/background ratio, reducing the power of the radiation source and the dimensions of the diffractometer. To select useful events in the detector, a tunable differential discriminator with energy window adjustment is used. It is possible to adjust the detector for work with different materials of the X-ray tube anode.

Keywords: diffractometer, semiconductor detector, β -filter, differential discriminator.