

На правах рукописи

Горбунов Михаил Сергеевич

*ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ФОНА
ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ*

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Иркутск – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет»

Научный руководитель

Доктор физико-математических наук,
профессор, Павлинский Гелий
Вениаминович

Официальные оппоненты

Филиппов Михаил Николаевич, доктор
физико-математических наук, профессор,
Институт неорганической химии им. Н.С.
Курнакова РАН, зав. лаб.

Ревенко Анатолий Григорьевич, доктор
технических наук, Институт земной коры
Сибирского отделения РАН (ИЗК СО
РАН), г.н.с.

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт геохимии им.
А.П.Виноградова Сибирского отделения
РАН (ИГХ СО РАН)

Защита состоится «__» _____ 201_ г в _____ ч. на заседании
диссертационного совета Д 212.074.04 при Иркутском государственном университете по
адресу: 664003, г. Иркутск, б. Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского
государственного университета.

Автореферат разослан «__» _____ 201_ г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат физико-математических
наук, доцент

Б.В. Мангазеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Рентгеновская флуоресценция является важной характеристикой элементного состава вещества, это послужило основой для создания рентгенофлуоресцентного метода анализа. Основными преимуществами этого метода являются простота выполняемых операций, высокая экспрессность и точность. Это привело к широкому применению рентгенофлуоресцентного анализа в науке и на производстве. Возбуждение атомов рентгеновскими фотонами должно исключать возникновение фона, по сравнению с возбуждением корпускулярными частицами (электронами), сопровождающимся тормозным излучением, но рентгеновский фон остается достаточно высоким и ограничивает чувствительность метода, ухудшая порог обнаружения элементов. Изучению влияния различных факторов на формирование фона при рентген-флуоресцентном методе анализа посвящен ряд работ [1-4]. Однако неточности используемых моделей возникновения фоновой составляющей не позволяют в полной мере описать формирование спектрометрического сигнала с необходимой точностью.

Среди основных составляющих фона можно выделить следующие: первая является следствием взаимодействия первичного излучения с атомами вещества образца; вторая определяется особенностями системы детектирования (спектрометры с энергетической или волновой дисперсией) и геометрических особенностей спектрометрического тракта; третья возникает, как функция отклика детектора на регистрируемый сигнал.

Для первой составляющей основным вкладом в формирование фонового сигнала является когерентное и некогерентное рассеяние неоднородного первичного излучения от образца. В области малых энергий ($\leq 1-2$ кэВ) интенсивность первичного излучения рентгеновской трубки в значительной мере поглощается выходным окном, поэтому вклад тормозного излучения фото-, Оже и комптоновских электронов, возникающих в облучаемом материале, становится преобладающим. Пренебрежение вкладом процессов многократного взаимодействия первичного излучения в веществе образца также увеличивает неопределенность описания соотношения фон/сигнал [5-7].

Вторая составляющая различна для аппаратуры с волновой и энергетической дисперсией. При волновой дисперсии необходим учет вклада собственной флуоресценции и диффузного рассеяния кристалла – анализатора спектрометрического канала. Для энергодисперсионных спектрометров с широким диапазоном углов взаимодействия (углов падения первичного излучения и отбора флуоресцентного излучения необходимо учитывать) необходимо учитывать, что энергия комптоновского рассеянного излучения существенно зависит от угла рассеяния и приводит к дополнительному уширению пика некогерентного рассеяния. Предложенные физико-

математические модели описания процессов взаимодействия в таких спектрометрах, например [8], не учитывают вклад многократных процессов. Вклад многократных процессов также может существенно влиять на формирование фоновой составляющей [5,8].

Третья составляющая особенно значима для энергодисперсионной аппаратуры, в которой для регистрации излучения используются полупроводниковые детекторы. Функция отклика такого детектора определяет формирование фонового сигнала. Необходимо отметить, что процессам неполного сбора заряда, связанного с наличием «мертвого» слоя детектора, выходом вторичных электронов из чувствительной области детектора и оценке их вклада в формирование функции отклика детектора уделяется недостаточно внимания. Большой интерес представляет выбор оптимальных параметров детектора для решения широкого круга аналитических задач на основе информации о составе фонового излучения и правильного его учета.

Цель работы. Целью работы является изучение физических процессов формирования фона при рентгенофлуоресцентном анализе, совершенствование существующих моделей фона и поиск возможных решений, улучшающих соотношение сигнал/фон.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Оценить теоретически и экспериментально вклад тормозного излучения фото-, Оже и комптоновских электронов в интенсивность фонового излучения в длинноволновой области спектра флуоресценции в спектрометрах с волновой дисперсией;
2. Уточнить физико-математическую модель детектора энергодисперсионного спектрометра с учетом неполного сбора заряда в приповерхностном «мертвом» слое, оценить толщину, при которой вклад процессов, связанных с неполным сбором заряда, будет соизмерим со вкладом, обусловленным выходом вторичных электронов из рабочего объема детектора;
3. Оценить предельное соотношение сигнал/фон, которое может быть обеспечено спектрометрами с энергетической дисперсией при учете толщины и материала полупроводникового детектора. Предложить возможные конструктивные решения, которые позволят улучшить соотношение сигнал/фон для аппаратуры с энергетической дисперсией;
4. Разработать физико-математическую модель энергодисперсионного спектрометра с радиоизотопным источником возбуждения для расчета амплитудного спектра с учетом процессов многократного взаимодействия рассеянного и флуоресцентного излучения в образце, а также геометрических особенностей конструкции спектрометра.

Научная новизна:

1. Показано, что тормозное излучение фото-, Оже- и комптоновских электронов (свободных электронов) вносит существенный вклад в интенсивность фоновых сигналов в области аналитических линий элементов с малым атомным номером ($Z \leq 11$). Учет этого вклада позволяет уточнить модель формирования сигнала и фона;

2. Предложена физико-математическая модель двухслойного полупроводникового детектора (Si-Ge), состоящего из ближайшего к источнику излучения кремниевого и дальнего германиевого детектора. Показано, что применение двухслойного детектора уменьшает вероятность регистрации высокоэнергетического излучения в «горбе» потерь и пиках потерь по сравнению с одиночными Ge и Si(Li) детекторами;

3. Предложена методика расчета амплитудного спектра, зарегистрированного энергодисперсионным спектрометром, учитывающая как многократные взаимодействия излучения в образце и детекторе, так и геометрические особенности системы источник-образец-детектор.

Практическая значимость. Физико-математическая модель полупроводникового детектора применительно к энергодисперсионной аппаратуре позволяет определить влияние детектирующей системы на формирование амплитудного спектра флуоресцентного.

В перспективе использование комбинированного полупроводникового детектора позволит улучшить контрастность и снизить порог обнаружения элементов за счет уменьшения значимых искажений функции его отклика, возникающих в процессе взаимодействия рассеянного первичного и флуоресцентного излучения образца с веществом детектора.

Разработана методика расчета амплитудного спектра излучения, учитывающая вклад геометрических особенностей спектрометрического тракта, процессов многократного взаимодействия первичного и флуоресцентного излучения, влияние функции отклика детектора. Эта методика позволяет моделировать геометрические и конструктивные особенности спектрометрического тракта энергодисперсионного спектрометра.

Защищаемые положения:

1. Теоретические расчеты и экспериментальные исследования вклада тормозного рентгеновского излучения фото-, Оже и комптоновских электронов показывают существенное влияние этого вклада на интенсивность рентгеновского фона в области аналитических линий элементов с малым атомным номером ($Z \leq 11$). Определены граничные условия, при которых вклад тормозного рентгеновского

излучения фото-, Оже и комптоновских электронов, по сравнению с рассеянным первичным излучением, становится преобладающим;

2. Двухслойный комбинированный полупроводниковый детектор, состоящий из ближайшего к источнику излучения кремниевого и дальнего германиевого детектора, улучшает соотношения сигнал/фон при регистрации фотонов высоких энергий, а в области малых энергий за счет снижения вкладов, связанных с искажениями функции отклика;

3. Предложенная модель учета влияния «мертвого слоя» на функцию отклика полупроводникового детектора позволяет оценить граничные условия, при которых вклад «мертвого слоя» соизмерим с вкладом выхода электронов высоких энергий из детектора. Показано, что вкладом «мертвого» слоя можно пренебречь при его толщине менее 0.1 μm ;

4. Методика расчета амплитудного спектра излучения, зарегистрированного энергодисперсионным спектрометром с возбуждением кольцевым радиоизотопным источником ^{241}Am , учитывающая вклад многократных процессов взаимодействия первичного рассеянного и флуоресцентного излучения образца, геометрические особенности и функцию отклика детектирующей системы, позволяет существенно уменьшить неопределенность фона в области пика некогерентного рассеяния первичного излучения источника.

Достоверность полученных результатов обеспечивается хорошим согласием расчетных моделей и проведенными экспериментальными исследованиями, а также сравнением с литературными данными.

Апробация работы. Материалы работы представлялись на V- VIII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (2006, 2014 в Иркутске, 2008 в Краснодаре и 2011 в г. Новосибирске); XVIII Уральской конференции по спектроскопии (г. Новоуральск, 2007 г.); на Conference on X-Ray Analysis (2006, Улан-Батор, Монголия).

Личный вклад автора. Основные результаты работы получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 статей в журналах из перечня, утвержденного ВАК, 8 тезисов докладов в сборниках трудов научных конференций и 1 патент.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав и заключения; списка литературы (156 ссылок) и изложена на 125 страницах, включая 51 рисунок и 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен обзор существующих моделей формирования фонового сигнала для аппаратуры с волновой и энергетической дисперсией.

Для кристалл-дифракционной аппаратуры интенсивность фонового сигнала описывается следующей моделью [4]:

$$I_{\phi} = I_{p\lambda_1} + I_{p\lambda_2} + I_g^n + I_g^{\phi\lambda} + I_n^{\phi\lambda} + I_{\phi\lambda}^{\phi\lambda} + I_{\phi} + I_c, \quad (1)$$

где $I_{p\lambda_1}$ и $I_{p\lambda_2}$ - фон, связанный с брэгговским отражением кристалл-анализатором рассеянного образцом тормозного излучения рентгеновского источника в первом и во втором порядках отражения; I_g^n и $I_g^{\phi\lambda}$ - интенсивности, связанные с диффузным рассеянием на кристалл-анализаторе первичного и флуоресцентного излучения; $I_n^{\phi\lambda}$ и $I_{\phi\lambda}^{\phi\lambda}$ - флуоресцентное излучение атомов кристалла-анализатора; I_{ϕ} - тормозное излучение свободных электронов образца; I_c - вклад излучения, рассеянного на деталях спектрометра.

Указанное выше тормозное излучение свободных электронов I_{ϕ} оказывается значимым в длинноволновой области спектра вследствие существенного поглощения первичного излучения выходным окном рентгеновской трубки.

Для аппаратуры с энергетической дисперсией структура аналитического сигнала и фона значительно отличается от аппаратуры с волновой дисперсией. Это связано с отсутствием некоторых элементов спектрометрического тракта, а также особенностями его геометрии. Состав фона в большей степени определяется функцией отклика детектора [9], особенностями процессов преобразования энергии падающего излучения в детекторе в амплитудный спектр.

В главе рассмотрены основные параметры современных полупроводниковых детекторов, методики расчета и оценки этих параметров, а также методы моделирования функции отклика.

Во второй главе рассмотрена роль вклада излучения фото-, Оже и комптоновских электронов в формирование фона в аппаратуре с волновой дисперсией.

Спектральная интенсивность тормозного излучения для i элемента в массивном образце при неоднородном первичном излучении может быть представлена в виде:

$$\frac{dN}{d\lambda} = K(\lambda) \int_{\lambda_0}^{\lambda} \frac{N(\lambda_1) \theta(\lambda_1, \lambda) d\lambda_1}{\frac{\mu(\lambda_1)}{\sin\varphi} + \frac{\mu(\lambda)}{\sin\psi}}, \quad (2)$$

где $\theta(\lambda_1, \lambda)$ - вероятность преобразования первичного фотона с длиной волны λ_1 в фотон тормозного излучения свободного электрона с длиной волны λ описывается формулой

Крамерса; $\mu(\lambda_1)$ и $\mu(\lambda)$ - массовые коэффициенты ослабления образцом первичного излучения и тормозного излучения свободных электронов; φ и ψ - углы падения на образец первичного и отбора тормозного излучения, соответственно; $N(\lambda_1)$ -число фотонов первичного излучения в интервале длин волн $d\lambda_1$.

Спектральное распределение вклада свободных электронов:

$$\frac{dN_{общ}}{d\lambda} = \frac{dN_{ph}}{d\lambda} + \frac{dN_{Auger}}{d\lambda} + \frac{dN_C}{d\lambda}. \quad (3)$$

Вклад фотоэлектронов:

$$\frac{dN_{ph}}{d\lambda} = K_i \cdot N_1(\lambda_1) \cdot \frac{7.52 \cdot 10^{-5} \cdot Z_{eff}}{\frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \psi}} \cdot \sum_i C_i \sum_q \tau_{qi}(\lambda_1) \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{qi}} - \frac{1}{\lambda} \right) \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot B(\lambda) \cdot \frac{T}{L}, \quad (4)$$

где $Z_{eff} = \sum_i C_i Z_i$ - эффективный атомный номер флуоресцирующего образца.

Вклад электронов Оже:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{Auger}}{d\lambda} = & K(\lambda) \cdot 7.52 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \frac{1}{\lambda} Z_{eff} \cdot \sum_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda} \frac{N(\lambda_1) \cdot \tau_{Ki}(\lambda_1) \cdot (1 - \omega_{Ki})}{\frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda)}{\sin \psi}} \times \\ & \times \left[0.7 \cdot \left(\frac{1}{\lambda_i^{KLL}} - \frac{1}{\lambda} \right) + 0.3 \cdot \left(\frac{1}{\lambda_i^{KLM}} \right) \right] \cdot \frac{B(\lambda)}{L} d\lambda_1 \end{aligned} \quad (5)$$

где λ_i^{KLL} и λ_i^{KLM} -длины волн, соответствующие энергии KLL- и KLM – Оже переходов.

Вклад комптоновских электронов:

$$\frac{dN_C}{dE} = K_i \cdot N_1 \cdot \frac{7.52 \cdot 10^{-5} \cdot Z_{eff}}{\frac{\mu(E_1)}{\sin \varphi} + \frac{\mu(E)}{\sin \psi}} \cdot \sum_i C_i \int_E^{E_{max i}} \theta(E_1, E_{ei})(E_{ei} - E) \cdot B(E) \cdot \frac{T}{L} dE_e, \quad (6)$$

где $E_{max i}$ –максимальная энергия комптоновских электронов элемента i , а переход к спектральному распределению по длинам волн осуществляется по формуле:

$$\frac{dN_C}{d\lambda} = \frac{dN_C}{dE} \cdot \frac{hc}{\lambda^2}. \quad (7)$$

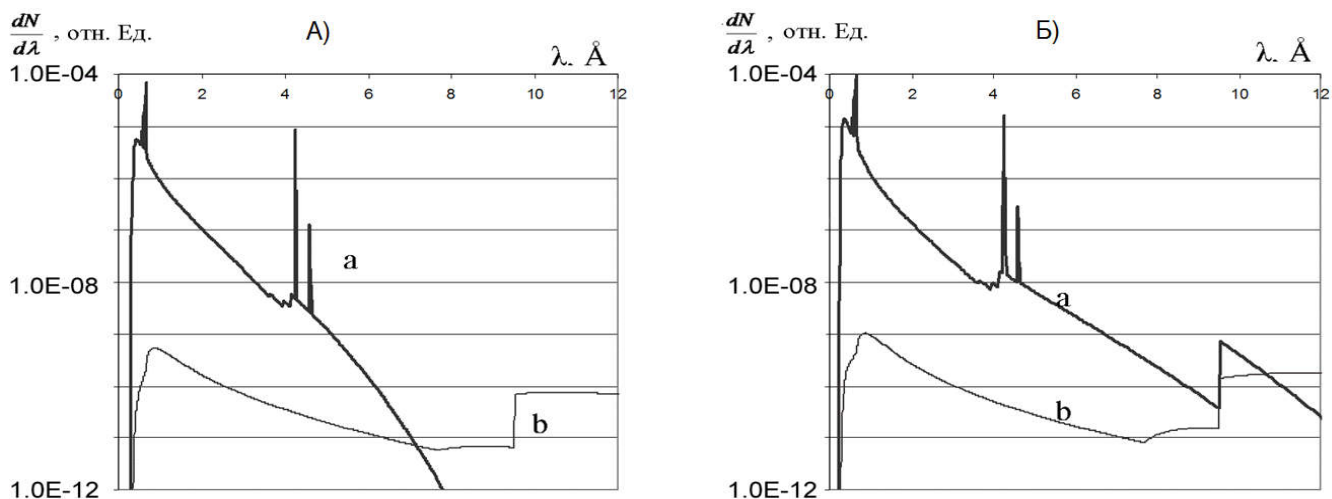


Рисунок 1. Спектр первичного излучения рентгеновской трубки, рассеянного на магниевом образце (а), и тормозного спектра свободных электронов(б) при толщине бериллиевого окна 300 мкм (А) и 75 мкм (Б)

Спектральное распределение рассеянного образцом первичного излучения $\frac{dN_{sc}}{d\lambda}$ рассчитывается [10] по формуле:

$$\frac{dN_{sc}}{d\lambda} = K(\lambda) \cdot N(\lambda_1) \cdot \frac{\frac{d\sigma(\lambda_1)}{d\Omega} \exp[-\mu_{Be}(\lambda_1)\rho_{Be}d_{Be}]}{\left(\frac{1}{\sin\varphi} + \frac{1}{\sin\psi}\right)\mu(\lambda_1)}, \quad (8)$$

где $\frac{d\sigma(\lambda)}{d\Omega}$ - дифференциальный коэффициент рассеяния первичного излучения с длиной волны λ_1 в элементарный телесный угол $d\Omega$;

Показано, что при некоторой длине волны вклад тормозного излучения рентгеновской трубки, рассеянного на образце, становится незначительным по сравнению с вкладом тормозного излучения свободных электронов (Рисунок 1). При толщине бериллиевого окна рентгеновской трубки 300 мкм это происходит при длинах волн порядка 6 – 7 Å (область $K\alpha$ - линии фосфора и кремния). При толщине окна 75 мкм – при длинах волн 10 – 11 Å (область $K\alpha$ – линий магния и натрия).

Модель формирования фонового сигнала Φ для длинноволновой области аппаратуры с волновой дисперсией определяется зависимостью:

$$\Phi = a_0 + a_{el}N_{el} + a_{fl}N_{fl} + a_dN_d + \sum_{i=1}^n a_i \frac{\sigma(\lambda_i)}{\mu(\lambda_i)}, \quad (9)$$

где N_{el} - интенсивность фона, обусловленного фото-, Оже и комптоновскими электронами; N_{fl} - интенсивность, связанная с флуоресценцией кристалла-анализатора; N_d - интенсивность, связанная с диффузным рассеиванием первичного и флуоресцентного

излучения на кристалл-анализаторе; сумма величин $\frac{\sigma(\lambda_i)}{\mu(\lambda_i)}$ определяет наличие в фоновом сигнале вклада высших порядков отражения, рассеянного первичного излучения.

Коэффициенты модели найдены регрессионным методом с использованием сведений об экспериментальных интенсивностях фона для набора образцов, не содержащих определяемый элемент (фоновые образцы). После нахождения значений коэффициентов уравнения (9) установлена значимость отдельных процессов в формировании фона для области $NaK\alpha$ -линии (в том числе, вклад фото- и Оже электронов).

Измерения фоновых интенсивностей Φ проводились для линии $NaK\alpha$ с использованием многоканального рентгеновского спектрометра СРМ-25 (Рентгеновская трубка с Rh – анодом; d_{Be} 300 мкм; U 30 кВ; кристалл-анализатор RbAP; спектрометрическая схема Иогансона). В качестве фоновых образцов использованы Se, Si, SiO_2 , S, TiO_2 , Cr_2O_3 , Ni, Cu, MoO_3 , которые подобраны так, чтобы можно было оценить влияние высших порядков отражения от кристалла-анализатора на формирование фона.

Регрессионное уравнение (9) связывает экспериментальные интенсивности Φ фоновых образцов с расчетными величинами факторов, влияющих на эти интенсивности, и позволяет оценить согласие между результатами расчета и эксперимента:

$$\Phi = -0.1325 + 0.3584 N_2 + 0.5141 N_d + 0.5386 N_{fl}^{kr}, \quad (10)$$

$$\Phi = -0.2267 + 0.3608 N_2 + 0.4390 N_d + 0.4893 N_{fl}^{kr} + 0.1013 N_e. \quad (11)$$

Модель уравнения (10) не учитывает вклад тормозного излучения свободных электронов N_e в формирование фонового сигнала, а (11) - учитывает.

Оценка различных вкладов в регрессионной модели показала, что из всех порядков отражения кристаллом-анализатором, рассеянного на образце первичного излучения, значимым в формировании фона оказался только второй порядок (обозначен, как N_2).

Статистическая обработка экспериментальных и расчетных интенсивностей (таблица 1) показала, что в случае пренебрежения тормозным излучением свободных электронов расхождение между результатами расчета и экспериментальными данными характеризуется коэффициентом вариации, равным 12,7%. При учете этой составляющей рентгеновского фона коэффициент вариации оказался равным 4,2%, то есть уменьшился примерно в 3 раза.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные интенсивности (относительные единицы) для $NaK\alpha$ – линии, найденные для фоновых образцов.

Фоновые образцы		Si	SiO ₂	S	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Ni	Cu	Se	MoO ₃
Экспериментальные и-ти		0.60	0.32	4.31	1.38	1.43	1.19	1.00	0.84	2.22
Расчетные и-ти	без учета N_e	0.59	0.40	4.26	1.54	1.43	1.10	1.07	0.62	2.26
	с учетом N_e	0.59	0.31	4.30	1.47	1.38	1.11	1.05	0.86	2.19

Данные, приведенные в таблице 2, показывают зависимость различных компонент фона от элементного состава образца. Следует заметить, что роль вклада свободных электронов в формировании фонового излучения на $NaK\alpha$ –линии существенно зависит от состава образцов, а также условий возбуждения.

Таблица 2. Вклады отдельных составляющих в формирование фонового сигнала.

Образец	Фотоэлектроны	2-ой порядок	Флуоресценция.	Диффузн. расс
Se	32.6%	50.0%	11.0%	6.4%
S	5.3%	57.1%	33.7%	3.9%
SiO ₂	21.8%	27.6%	-	50.6%
TiO ₂	2.9%	60.0%	37.1%	-

В третьей главе рассмотрены физические модели расчета функции отклика полупроводникового детектора. Эти модели позволяют с использованием метода Монте Карло производить расчет функции отклика с учетом радиационных потерь при выходе фотонов из чувствительной области детектора после процесса фотопоглощения и комптоновского рассеяния.

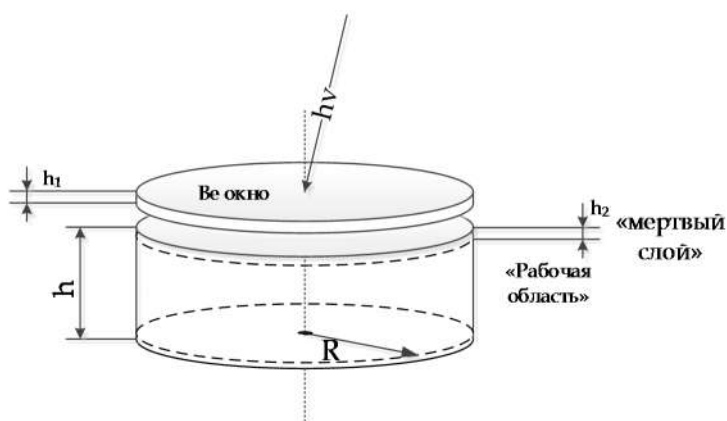


Рисунок 2. Схема области поглощения полупроводникового детектора

На рисунке 2 представлена геометрическая схема полупроводникового детектора, используемая для расчета параметров функции отклика. Детектор представляет цилиндрическое тело с радиусом R и высотой h . Непосредственно перед входом в детектор установлено бериллиевое окно толщиной h_1 . Параметр h_2 характеризует область приповерхностного «мертвого» слоя, где заряд, возникающий в процессе взаимодействия фотона с веществом детектора, «собирается» не полностью.

На рисунке 2 представлена геометрическая схема полупроводникового детектора, используемая для расчета параметров функции отклика. Детектор представляет цилиндрическое тело с радиусом R и высотой h . Непосредственно перед входом в детектор установлено бериллиевое окно толщиной h_1 . Параметр h_2 характеризует область приповерхностного «мертвого» слоя, где заряд, возникающий в процессе взаимодействия фотона с веществом детектора, «собирается» не полностью.

$$E'_{out} = p_{зар}(h)(E_{det} - E_{det_out}), \quad (12)$$

где E'_{out} - энергия, с которой будет зарегистрирован в амплитудном спектре фотон, попавший в детектор с энергией E_{det} ; E_{det_out} - энергия выхода фотона, покинувшего детектор (может быть как равна, так и не равна нулю), $p_{зар}(h)$ - относительное количество заряда, собранное в детекторе при некоторой глубине h события, приводящего к поглощению рентгеновского фотона и появлению электронов высокой энергии.

На рисунке 3 представлены примеры зависимости эффективности сбора заряда $p_{зар}(h)$ от толщины «мертвого» слоя. При регистрации фотона в этой пространственной области в дополнение к «хвосту потерь», обусловленному выходом электронов высоких энергий, добавляется хвост, обусловленный «мертвым» слоем детектора.

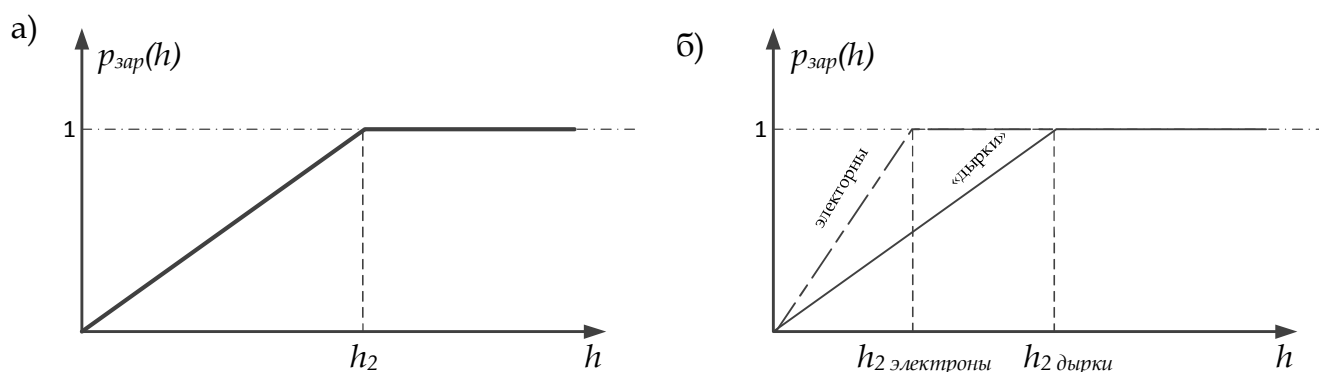


Рисунок 3. Зависимость эффективности сбора заряда от глубины регистрации рентгеновского фотона. Толщина «мертвого» слоя h_2 задается как параметр. а) для одинаковой эффективности сбора заряда обоих знаков; б) для разной эффективности сбора заряда электронов и дырок.

На рисунке 4 представлена структура расчетной функции отклика детектора - $K(E, E_0)$, как функции фотона с энергией E_0 , попавшего в детектор и зарегистрированного с энергией E аппаратурой

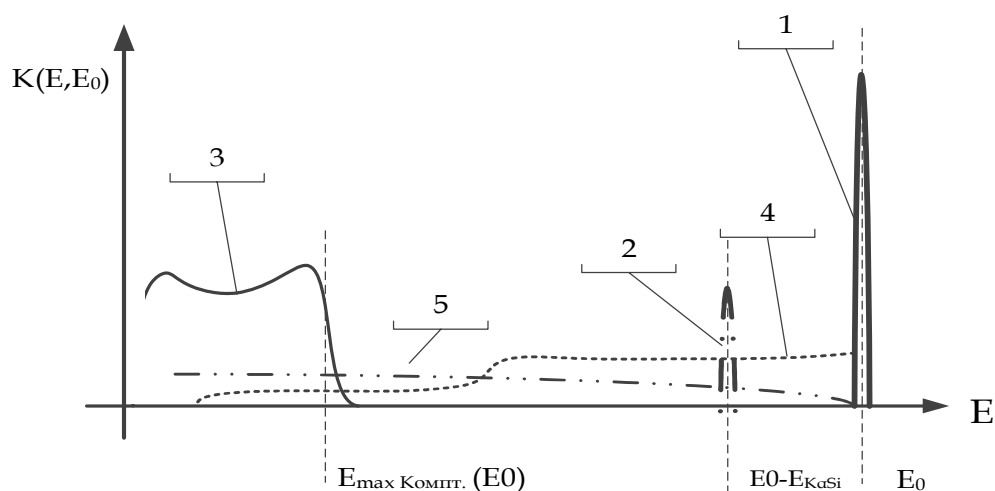


Рисунок 4. Структура расчетной функции отклика Si(Li) детектора: 1- пик полного поглощения; 2- пик К-потерь; 3- «горб» («плато») потерь; 4- «хвост» «мертвого» слоя; 5- «хвост», связанный с выходом электронов высоких энергий.

На рисунке 5 представлена расчетная функция отклика детектора с различными параметрами толщины «мертвого слоя», как показывает анализ рассматриваемой зависимости, при уменьшении толщины «мертвого» слоя снижается вероятность регистрации фотонов в хвосте, связанном с неполным сбором заряда. При толщине «мертвого» слоя $0.1 \mu\text{m}$ его уровень приближается к уровню хвоста, связанного с выходом электронов высоких энергий из чувствительной зоны детектора. Следует отметить, что вероятность регистрации фотона в хвосте потерь, обусловленном «мертвым» слоем, пропорциональна толщине этого слоя, поскольку она меньше, чем длина свободного пробега рентгеновского фотона в веществе детектора.

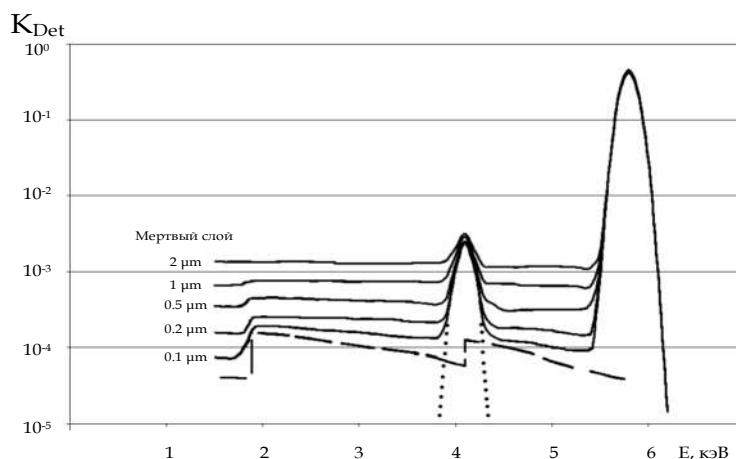


Рисунок 5. Расчетная функция отклика детектора ($E_0 = 5.9 \text{ кэВ}$) с учетом «мертвого» слоя. Сплошная линия – функция отклика детектора, прерывистая линия – вклад неполного сбора заряда, связанного с выходом электронов из чувствительной области детектора.

На рисунке 6 сопоставлен расчет амплитудного спектра для Si(Li) детектора с экспериментальными данными [8].

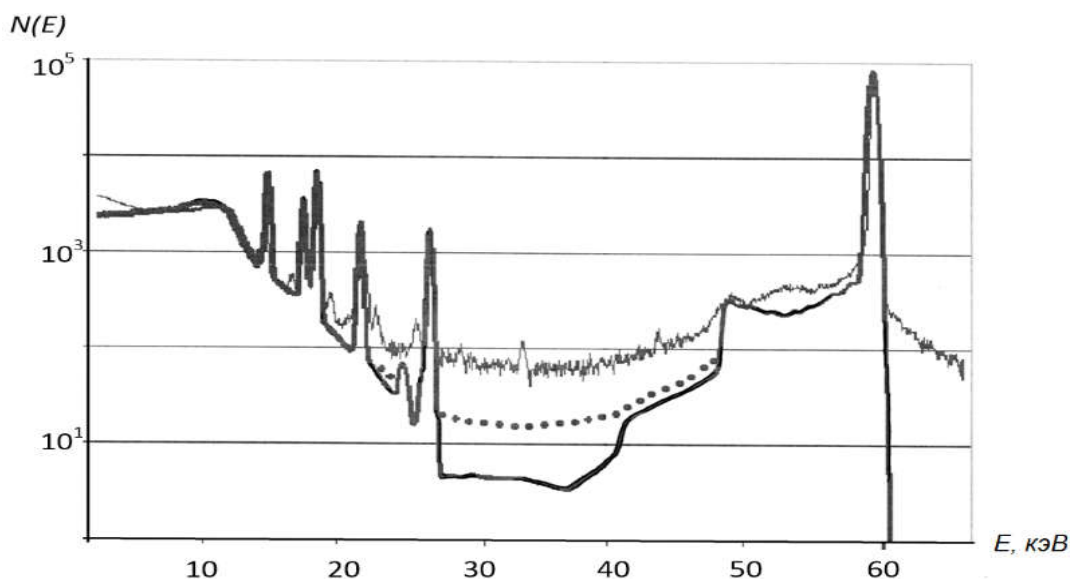


Рисунок 6. Амплитудный спектр, полученный облучением Si(Li) детектора излучением источника ^{241}Am ; толстая линия – результат расчетов [8], тонкая линия – эксперимент [8], точечная - результат расчетов с учетом «мертвого» слоя детектора.

По результатам этого сравнения можно сделать вывод о хорошем согласии экспериментальных и расчетных данных в диапазонах энергий 0-25 кэВ и 40-60 кэВ, что говорит о правильности выбранной модели. Наличие серьезных отклонений в области энергий 25-40 кэВ вызвано рядом факторов: неточность модели спектрального распределения источника первичного излучения; возможные процессы рассеяния излучения на деталях спектрометра; не учёт тормозного излучения альфа-частиц и электронов, возникающих вследствие торможения альфа-частиц и т.д.[11].

В качестве одного из возможных путей улучшения характеристик полупроводниковых детекторов в рамках работы предложено комбинирование детекторов из различных материалов с целью компенсации искажений функций отклика детектора и улучшения соотношения сигнал/фон.

На рисунке 7 представлена схема двухслойного полупроводникового детектора, состоящего из ближайшего к источнику излучения кремниевого и дальнего германиевого детектора, сигналы отдельных детекторов суммируются по схеме антисовпадений счетной аппаратурой.

Расчет процессов взаимодействия осуществляется аналогично обычным детекторам, но с модификацией алгоритма на расчет в двухкомпонентной системе.

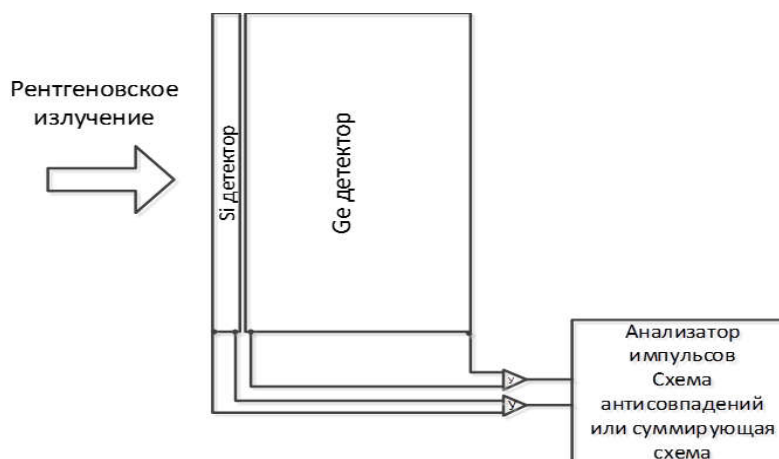


Рисунок 7. Схема комбинированного двухслойного детектора

В отличие от одиночного детектора структура функции его отклика сложнее. Общая структура функции отклика имеет характерные особенности как кремниевого, так и германиевого детекторов (рисунок 8):

- наличие пиков вылета для основных линий кремния и германия,
- общего пика полного поглощения
- несколько уменьшенного «горба» потерь.
- интенсивность пиков потерь в комбинированном детекторе существенно ниже, чем для однослойных Ge.

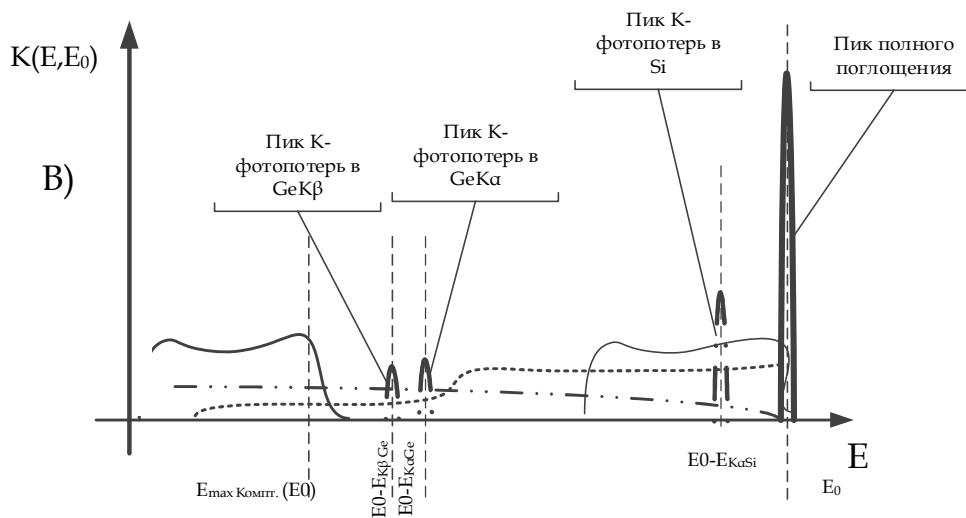
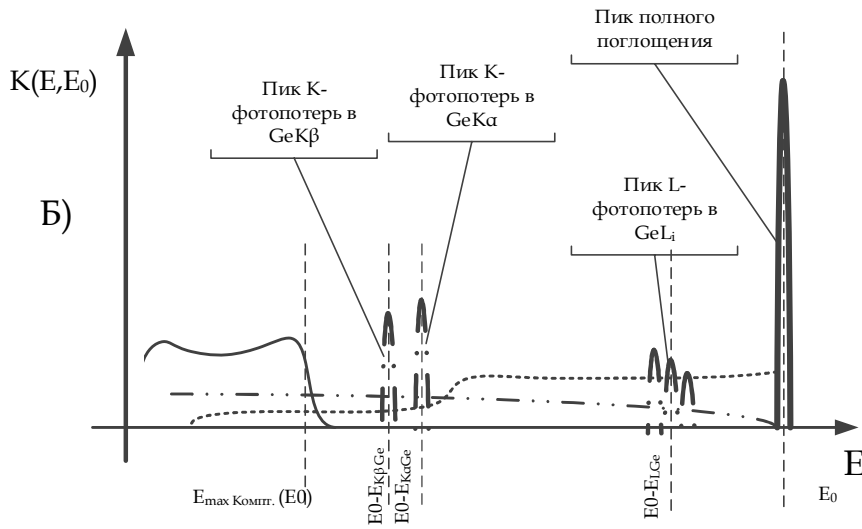
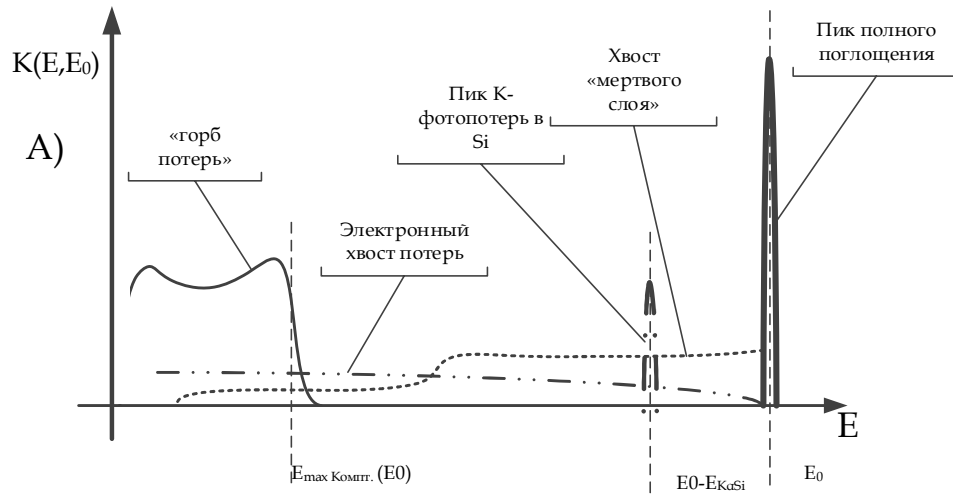


Рисунок 8. Схематичная структура функции отклика детектора: А) Si – детектора; Б) Ge – детектора; В) двуслойного детектора Si-Ge;

Результаты моделирования эффективности такого детектора представлены на рисунке 9.

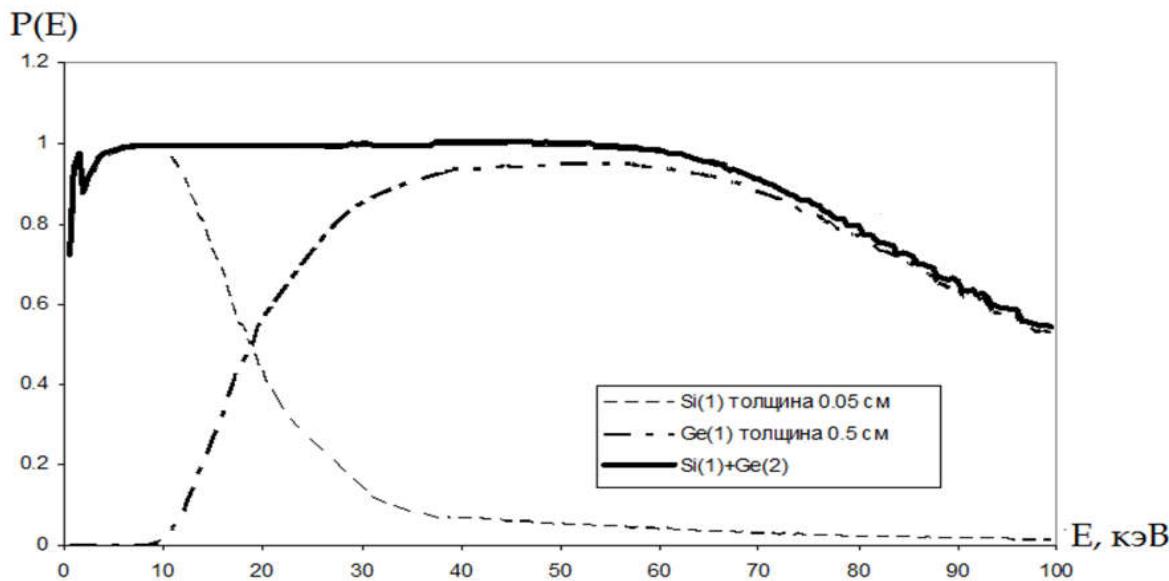


Рисунок 9. Вероятности регистрации фотона в пике полного поглощения двуслойного детектора из Si и Ge и его отдельных компонентов. Тонкая прерывистая линия – Si(Li) детектор толщиной 0.05 см; Толстая штрихпунктирная линия – Ge детектор с толщиной 0.5 см. Толстая сплошная линия – эффективность двуслойного детектора.

В комбинированном детекторе регистрация фотонов энергии до 20 кэВ осуществляется кремниевым детектором.

Фотоны в диапазоне энергий 8-40 регистрируются как в Si-, так и в Ge- детекторах. При этом важно отметить, что фотон, возникший в процессе флуоресценции в веществе германиевого детектора и вышедший за его пределы через входную поверхность Ge детектора в активную область кремниевого детектора, будет с большой долей вероятности поглощен. При этом необходимо отметить, что данный фотон будет зарегистрирован в пике потерь германиевого детектора и в пике полного поглощения кремниевого. Эти события будут зарегистрированы одновременно и обработаны счетной и анализирующей электроникой. Аналогично рассматривается одно- и многократные процессы рассеяния фотонов внутри вещества комбинированного детектора.

При дальнейшем росте энергии первичных фотонов (более 40 кэВ) регистрация осуществляется германиевым детектором.

Сравнение комбинированных Si-Ge детекторов с различными геометрическими параметрами показывает, что увеличение толщины кремниевого детектора ухудшает характеристики комбинированного детектора. Это связано с тем, что с ростом толщины детектора более 5 мм увеличение вероятности регистрации фотонов больших энергий (более 40-60 кэВ) практически не наблюдается, но растет регистрация в «горбе» потерь, связанном с комптоновским рассеянием излучения веществом детектора. Толщина Si-

детектора, устанавливаемого перед Ge детектором, должна быть такая, чтобы эффективность Si- детектора на линиях флуоресценции германия была близка к 1; также должна быть обеспечена малая эффективность Si- детектора в области энергий более 20-30 кэВ, чтобы предотвратить регистрацию излучения в «горбе» потерь, что ограничивает толщину детектора в районе 1 мм.

При сравнении комбинированного полупроводникового детектора (Si-Ge) с однослойным можно выделить следующие преимущества:

- вероятность регистрации в пике полного поглощения при высоких энергиях излучения близка к эффективности одиночного Ge- детектора, это определяется поглощением Ge- детектора;

- отсутствует провал эффективности, связанный с *K* краем поглощения Ge, так как фотоны в заданном диапазоне энергий в основном поглощаются Si- детектором и вероятность их регистрации в Ge детекторе крайне мала;

- снижена вероятность регистрации фотонов в «горбе потерь», это объясняется малой толщиной Si- детектора, т.к. большинство фотонов больших энергий (более 40 и 60 кэВ) проходят кремниевый детектор без взаимодействия, а вклад Ge- детектора в общий «горб потерь» значительно ниже ;

- интенсивность *K*- пиков потерь Ge для комбинированного детектора на несколько порядков ниже, чем для Ge- однослойного детектора, это связано с процессом одновременной регистрации сигналов двуслойного детектора;

На рисунке 10 представлен расчетный амплитудный спектр флуоресценции *Cu* образца, зарегистрированного с помощью однослойных Si-, Ge- и двуслойного Si-Ge- детекторов (источник первичного излучения ^{109}Cd). Для Si- детектора фон в области 2-20 кэВ увеличен вследствие регистрации высокоэнергетического излучения (линия 88 кэВ источника ^{109}Cd) в «горбе потерь», для случая Ge- детектора значительная часть фона в области энергий 10-15 кэВ характеризуется регистрацией в пиках потерь. При этом рассматриваемый комбинированный Si-Ge- детектор имеет наименьший уровень фона вследствие более низкой вероятности регистрации в «горбе потерь» по сравнению с Si - детектором и пиках потерь по сравнению с Ge – детектором.

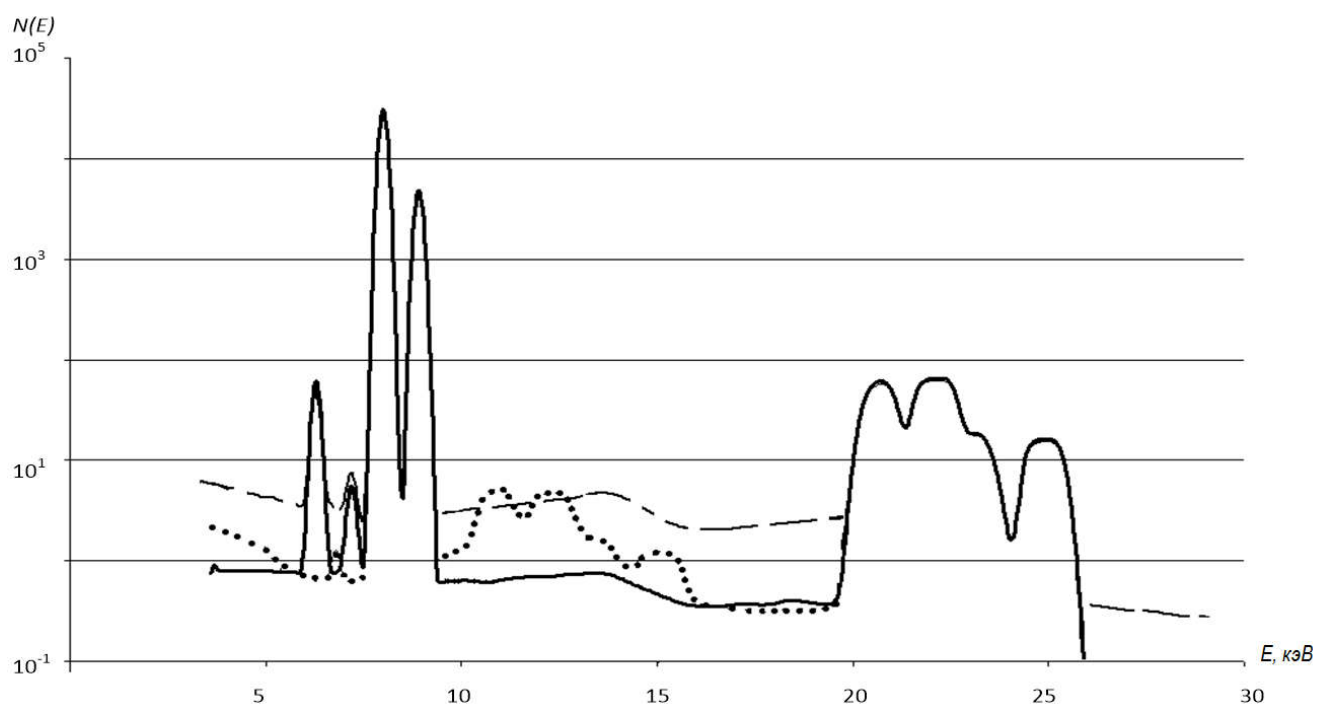


Рисунок 10. Расчетный уровень сигнала и фона . Пунктирная линия - Si-детектор (толщиной 5 мм); точечная линия – Ge детектор (толщина 5 мм); непрерывная линия – комбинированный детектор Si-Ge (толщина Si-детектора 0.5 мм , толщина Ge-детектора 5 мм). Источник излучения – ^{109}Cd . Графики совмещены по линии $\text{Cu } K\alpha$.

В **четвертой** главе представлена методика и результаты расчета амплитудного спектра излучения, учитывающие процессы многократного взаимодействия излучения в образце, геометрические особенности системы источник-образец-детектор. Приведена оценка вклада многократных процессов в фоновое излучение на примере спектрометра с энергетической дисперсией и возбуждением от кольцевого радиоизотопного источника ^{241}Am . Предлагаемая методика имеет следующие существенные отличия от приведенных в [7-8]: производится моделирование первичного излучения и его пространственного распределения, рассмотрены многократные процессы взаимодействия первичного излучения с веществом образца, а не только рассеяние, а также рассмотрено пространственное и угловое распределение фотонов, покидающих образец в процессе взаимодействия.

Геометрическая модель для расчета процессов взаимодействия представлена на рисунке 11.

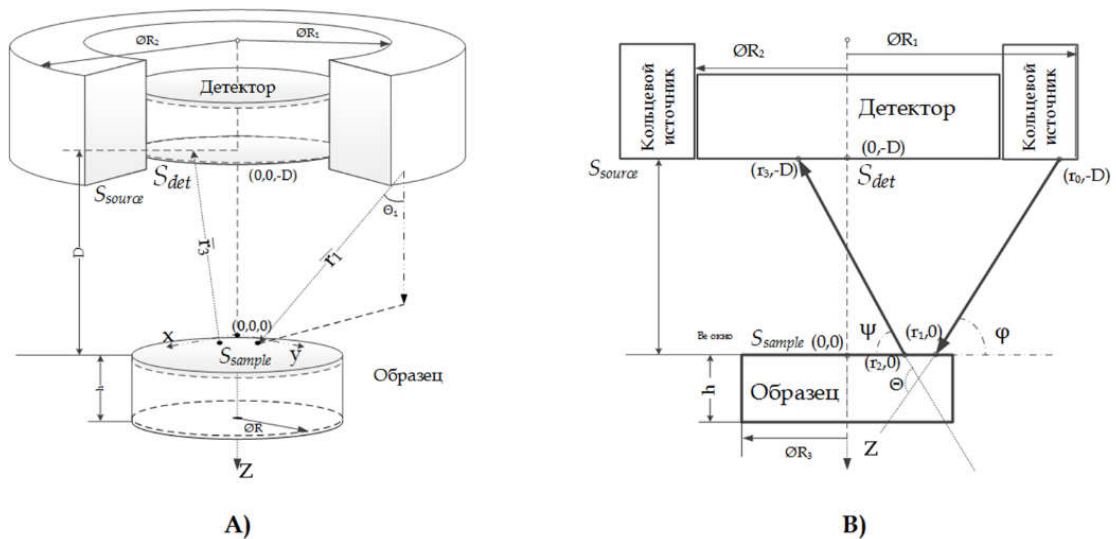


Рисунок 11. Модель расчета геометрического фактора

А) модель спектрометра

В) схема хода лучей падения первичного излучения φ и отбора флуоресцентного излучения ψ .

Полученные в процессе моделирования амплитудные спектры излучения, покинувшего образец и зарегистрированного детектором, были скорректированы с учетом функции отклика детектора (рисунок 12).

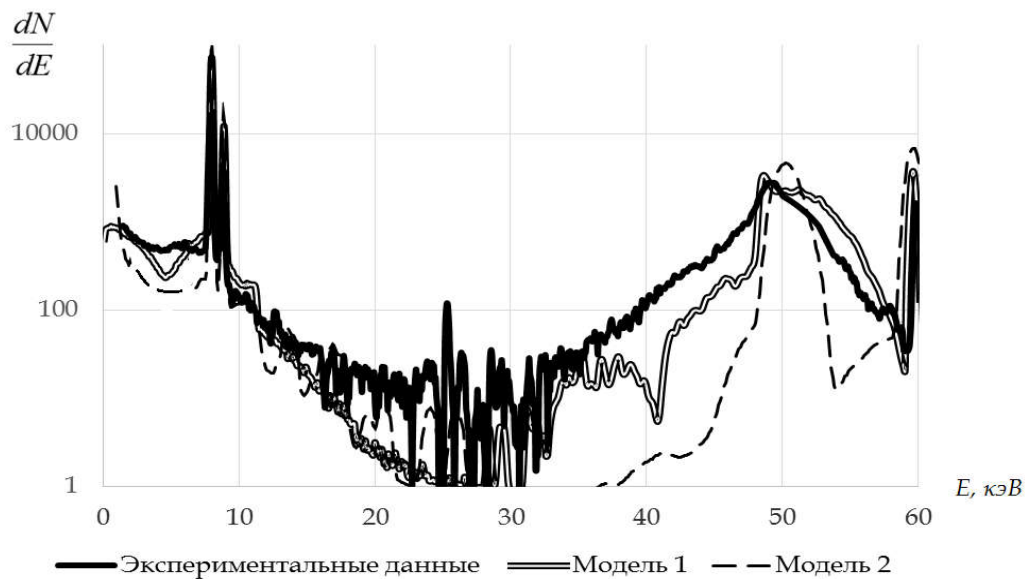


Рисунок 12. Сравнение экспериментального и расчетного спектров: расчеты модели многократного взаимодействия (Модель 1) и расчетных данных работы [8] (Модель 2) (источник ^{241}Am , образец Cu)

В области энергий 48-60 кэВ (где фон обусловлен однократным и двукратным комптоновским рассеянием первичного и флуоресцентного излучения в образце) улучшается точность описания фона в спектре по сравнению с работой [8] за счет включения в рассмотрение двух и более кратных процессов. Погрешность описания спектра в этой области составляет $\pm 10\%$.

В областях энергий менее 48 кэВ фон обусловлен многократным комптоновским рассеянием, поэтому представленная методика дает лучший результат. Однако, в данном случае погрешность описания фона остается достаточно высокой, что может быть связано с неточностями значений дифференциальных сечений рассеяния, либо пренебрежением процесса рассеяния излучения на деталях и элементах спектрометра.

Для энергий от 15 кэВ до 40 кэВ разница может достигать порядка, что, вероятно, связано с неполной информацией о спектре излучения радиоактивного источника ^{241}Am .

ВЫВОДЫ

1. Произведены теоретические расчеты и экспериментальные исследования вклада тормозного излучения фото-, Оже и комптоновских электронов рентгеновского спектра в области флуоресценции элементов с малым атомным номером ($Z \leq 11$) для аппаратуры с волновой дисперсией. Показано, что при некоторой длине волны вклад рассеянного излучения рентгеновской трубки становится незначительным, по сравнению с вкладом свободных электронов, и зависит от толщины выходного Be окна. При толщине выходного окна 75 мкм эта граница расположена в области 10 – 11 Å. Разработана статистическая модель формирования фона, учитывавшая тормозное излучение свободных электронов. Хорошее согласие результатов расчета и эксперимента, выполненного для $\text{NaK}\alpha$ канала спектрометра СРМ-25, подтверждает значимость вклада тормозного излучения свободных электронов в процесс формирования фона и их корреляцию с элементным составом анализируемого объекта.

2. Предложена модель учета «мертвого слоя» для расчета функции отклика $\text{Si}(\text{Li})$ полупроводникового детектора, оценено влияние толщины «мертвого слоя» на функцию отклика. Показано, что при снижении его толщины до 0.1 μm и менее вклад «мертвого слоя» становится соизмеримым с вкладом выхода электронов высоких энергий из чувствительной области детектора. Сравнение расчетных амплитудных спектров $\text{Si}(\text{Li})$ детектора, учитывающих и не учитывающих «мертвый» слой, с экспериментальными данными для случая облучения радиоизотопным источником ^{241}Am свидетельствует о приемлемом качестве предложенной модели.

3. Предложена физико-математическая модель двухслойного комбинированного полупроводникового детектора, обладающего лучшими свойствами, нежели одиночные $\text{Si}(\text{Li})$ или Ge детекторы. Использование комбинированного детектора позволит значительно снизить вклад фонового излучения при регистрации сигнала и тем самым улучшить соотношение сигнал/фон по сравнению с традиционными схемами.

4. Предложена методика расчета амплитудного спектра флуоресцентного излучения, учитывающая многократные процессы в образце, а также геометрические особенности энергодисперсионного спектрометра, которая позволяет существенно уменьшить неопределенность фона в области пика некогерентного рассеяния первичного излучения и улучшить согласие экспериментальных и расчетных данных по сравнению с моделями, учитывающими только однократные процессы.

Результаты данной работы могут быть использованы для совершенствования рентгенофлуоресцентной аппаратуры, оптимизации узлов детектирования и геометрических параметров спектрометров, а также для эффективной оценки вкладов различных факторов в фоновой сигнал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О рентгеновском фоне в длинноволновой области спектра / А. Г. Ревенко [и др.] // Заводская лаборатория. – 1970. – Т. 36, № 2. – С. 166-169.
2. Исследование состава фона в коротковолновой области рентгеновского спектра флуоресценции / Б. Л. Сухоруков [и др.] // Журнал аналитической химии. – 1975. – Т. 30, № 2. – С. 372-375.
3. Павлинский, Г. В. Формирование фона в кристалл-дифракционной аппаратуре в длинноволновой области рентгеновского спектра / Г. В. Павлинский, Н. Н. Имешкенова, Д. В. Ившев // Журнал аналитической химии. – 1991. – Т. 43, № 3. – С. 525-531.
4. Ревенко, А. Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов / А. Г. Ревенко. – Новосибирск : Наука, 1994. – 264 с.
5. Fernández, J. E. Effects of the x-ray scattering anisotropy on the diffusion of photons in the frame of the transport theory / J. E. Fernández, V. G. Molinari, M. Sumini // Nuclear Instruments and Methods In Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1989. – Vol. 280. – P. 212-221.
6. Белых, В. В. Многократно рассеянное излучение при рентгенорадиометрическом методе анализа / В. В. Белых, А. Н. Смагунова, В. А. Козлов // Журнал аналитической химии. – 1994. – Т. 49, № 10. – С. 1092-1096.
7. Fernández, J. E. Polarization effects and photon transport in x-ray spectrometry / J. E. Fernández // X-ray spectrometry. – 1995. – Vol. 24. – P. 283-292.
8. Формирование аналитического сигнала и фона в флуоресцентном рентгенорадиометрическом анализе при использовании радиоактивного источника ^{241}Am и Si(Li) детектора / А. Ю. Портной [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59, № 11. – С. 1171-1180.

9. Жуковский, А. Н. Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ с полупроводниковыми детекторами / А. Н. Жуковский, Г. А. Пшеничный, А. В. Мейер. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 160 с.
10. Бахтиаров, А. В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии / А. В. Бахтиаров. – Л. : Недра, 1985. – 144 с.
11. Коляда, В. М. Рентгеноспектральный анализ с ионным возбуждением / В. М. Коляда, А. К. Зайченко, Р. В. Дмитриенко. – М. : Атомиздат, 1978. – 248 с.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. An estimation of EDXRF spectrometer properties, based on a two-layer composite Si-Ge detector / A. Yu. Portnoy, G. V. Pavlinsky, **M. S. Gorbunov**, Yu. I. Sidorova // X-ray spectrometry. – 2012. – V. 41, № 5. – P. 298-303 (DOI: 10.1002/xrs.2396).
2. Pavlinsky, G. V. Contribution of bremsstrahlung of free electrons to formation of the background component for NaK α X-ray fluorescence / G. V. Pavlinsky, **M. S. Gorbunov**, L. I. Vladimirova // X-Ray Spectrometry. – 2012. – T. 41, № 4. – С. 247-252.
3. Pavlinsky, G. V. X-ray Radiation Arising in Free Electron/Substance Interaction / G. V. Pavlinsky, A. Yu. Dukhanin, **M. S. Gorbunov** // Radiation physics research progress / ed. by Aidan N. Camilleri. – New York, 2008. – P. 301-328.
4. Portnoy, A. Yu. An estimation of the signal to background ratio limited by photon and electron transport in EDXRF / A. Yu. Portnoy, G. V. Pavlinsky, **M. S. Gorbunov** // X-ray spectrometry. – 2010. – V. 39, № 1. – P. 41-51.
5. **Горбунов, М. С.** Длинноволновое тормозное излучение свободных электронов, возникающих в облучаемом материале / М. С. Горбунов, Г. В. Павлинский // Тезисы докладов XVIII Уральской конференции по спектроскопии. – Новоуральск, 2007. – С. 90-91.
6. **Горбунов, М. С.** Оценка влияния геометрии EDXRF спектрометра на форму спектра при учете многократного рассеяния / М. С. Горбунов, А. Ю. Портной, Г. В. Павлинский // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. – Иркутск, 2014. – С. .
7. **Горбунов, М. С.,** Оценка влияния геометрии энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра на форму спектра при учете многократного рассеяния / М. С. Горбунов, А. Ю. Портной, Г. В. Павлинский // Научное приборостроение. – 2014. – Т. 24, № 3. – С. 16-21.

8. Комбинированный полупроводниковый детектор рентгеновского излучения: пат. 2413244 Рос. Федерация: МПК G01T 1/24 (2006.01) / А. Ю. Портной, Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов** ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Иркутский гос. ун-т путей сообщения (ИрГУПС (ИрИИТ)). – № 2009118070/28 ; заявл. 12.05.2009 ; опубл. 27.02.2011, Бюл. № 6. – [10 с.].
9. Об оптимизации соотношения сигнал/фон в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе / А. Ю. Портной, Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов**, П. Зузаан, Б. Эрдемчимег // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 5. – С. 511-520.
10. Об особенностях фона, обусловленных переносом и сбором электронов в Si детекторе / А. Ю. Портной, Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов**, Ю. И. Сидорова // Научное приборостроение. – 2011. – Т. 21, № 4. – С. 145-150.
11. Об оценке свойств энергодисперсионного спектрометра на базе многослойных комбинированных детекторов / А. Ю. Портной, Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов**, Ю. И. Сидорова // Тезисы докладов VII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. – Новосибирск, 2011. – С. .
12. Оценка возможности оптимизации соотношения сигнал/фон в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе / А. Ю. Портной, Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов**, Е. О. Баранов // Тезисы докладов V Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. – Иркутск, 2006. – С. 72.
13. Оценка свойств рентгеновского флуоресцентного энергодисперсионного спектрометра на основе двухслойного комбинированного детектора / А. Ю. Портной, Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов**, Ю. И. Сидорова // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67, № 3. – С. 274.
14. Павлинский, Г. В. О формировании фоновой составляющей аналитического сигнала в длинноволновой области рентгеновского спектра флуоресценции / Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов**, Л. И. Владимирова // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67, № 3. – С. 265.
15. Павлинский, Г. В. Об оптимизации соотношения сигнал/фон в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе / Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов**, Е. О. Баранов // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. – Краснодар, 2008. – С.102.
16. Павлинский, Г. В. Соотношение интенсивностей тормозного излучения фото-, Оже- и комптоновских электронов, возникающих в облучаемом материале / Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов**, А. Ю. Портной // Тезисы докладов V Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. – Иркутск, 2006. – С. 90.

17. Павлинский, Г. В. Тормозное излучение свободных электронов, возникающих в облучаемом образце / Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов**, А. Ю. Портной // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2009. – № 7. – С. 25-32.

18. Павлинский, Г. В. Тормозное излучение фото-, Оже и Комптоновских электронов – составляющая фона в длинноволновой области рентгеновской флуоресценции / Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов**, А. Ю. Портной // Тезисы докладов «Conference on X-Ray Analysis for 30th Anniversary of XRF Analysis in Mongolia» (2006). – Улан-Батор, 2006. – С.16.

19. Портной, А. Ю. Метод оценки энергетических и пространственных параметров рентгеновских и гамма детекторов в области энергий до 1 МэВ / А. Ю. Портной, Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов** // Тезисы докладов конференции «Неразрушающий контроль и диагностика». – Томск, 2008. – С. 110.

20. Портной, А. Ю. Об оценке свойств комбинированного двухслойного рентгеновского детектора / А. Ю. Портной, Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов** // Научное приборостроение. – 2010. – Т. 20. – С. 39-45.

21. Свойства двухслойных комбинированных детекторов и рентгеновских флуоресцентных энергодисперсионных спектрометров на их основе / А. Ю. Портной, Г. В. Павлинский, **М. С. Горбунов**, Ю. И. Сидорова // Научное приборостроение. – 2012. – Т. 22, № 1. – С. 25-35.