

Режекторная фильтрация спектра возбуждения при энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии слабых сигналов

А. Г. Турьянский⁺¹⁾, С. С. Гижан^{+*}, В. М. Сенков⁺, И. В. Пиршин⁺, Я. М. Станишевский*

⁺Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Российский университет дружбы народов”, 117198 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 августа 2016 г.

Показана возможность эффективной режекторной фильтрации непрерывного рентгеновского спектра возбуждения в области энергии излучения $E \geq 8$ кэВ. Это позволяет резко повысить чувствительность энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии при детектировании слабых флуоресцентных линий. Спектральная режекция осуществляется путем пропускания первичного пучка через высокоориентированный пиролитический графит с заданными структурными параметрами. Дифракционная экстинкция в пирографите обеспечивает возможность ослабления интенсивности более 20 дБ и режекции спектральной полосы шириной ~ 1 кэВ. Снижение статистических флуктуаций фона упруго рассеянного излучения достигается при совмещении положений дна сформированной спектральной долины и анализируемой флуоресцентной линии. Предложенная схема режекторной фильтрации позволяет также подавлять интенсивные характеристические линии в первичном и рассеянном спектрах излучения.

DOI: 10.7868/S0370274X16180107

Измерение слабых флуоресцентных линий в условиях интенсивного фонового рассеяния первичного спектра возбуждения является одной из основных проблем энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Наиболее распространенный вариант метода предусматривает возбуждение K - и L -серий рентгеновской флуоресценции первичным полихроматическим пучком и регистрацию спектра рассеянного и характеристического излучения полупроводниковым спектрометром [1–3]. Уровень собственного шума охлаждаемого спектрометра в области энергий $E > 1$ кэВ пренебрежимо мал, и поэтому порог чувствительности метода ЭДРС определяется интенсивностью фона рассеянного излучения I_B . Для снижения величины уровня I_B эффективна схема возбуждения объекта поляризованным первичным пучком [4, 5]. Однако это усложняет измерительную схему и требует резкого повышения мощности рентгеновского излучения или использования синхротронного источника [6]. Поэтому на практике в большинстве случаев применяется стандартная схема возбуждения объекта исследования неполяризованным излучением и снижение фона с помощью абсорбционного фильтра, например из Al. Максимальная величина сечения фотопоглощения $Sp(E)$, необходимая для возбуждения флуоресцентной ли-

нии с энергией E_f , достигается при $E \approx E_J$, где E_J – энергия скачка фотопоглощения, причем относительная разница между энергиями E_f и E_J мала, т.е. $(E_J - E_f)/E_J \ll 1$. Поскольку энергетическая зависимость спектра пропускания $T_F(E)$ – медленно меняющаяся функция, то уменьшение интенсивности первичного спектра в области энергий $E < E_J$ путем введения абсорбционного фильтра сильно снижает также выход флуоресцентного излучения. Это требует увеличения времени сбора данных для уменьшения относительных статистических флуктуаций. Очевидно, что оптимальное решение рассматриваемой проблемы может дать режекторный фильтр с высокой крутизной боковых ветвей формируемой спектральной долины на зависимости $T_F(E)$, который используется для подобных задач в оптическом диапазоне [7–9]. В рентгеновском диапазоне режекторным фильтром брэгговского типа может служить тонкий совершенный монокристалл. Однако в силу малости ширины создаваемой полосы режекции (~ 1 эВ), что обычно на два порядка меньше энергетического разрешения энергодисперсионного спектрометра (> 130 эВ), такие фильтры не эффективны и не применяются на практике.

В настоящей работе показана возможность эффективной режекторной фильтрации непрерывного рентгеновского спектра возбуждения с помощью высокоориентированного пиролитического гра-

¹⁾e-mail: algoe-tour@yandex.ru

фита (ВПГ) в широкой полосе спектра шириной до 1 кэВ. Это позволяет резко повысить чувствительность энергодисперсионной спектрометрии, а также подавлять интенсивные спектральные линии в первичном и рассеянном спектрах излучения.

Экспериментальная схема для определения параметров ВПГ и демонстрации спектральной режекции (рис.1) была собрана на платформе многофункционального рентгеновского рефлектометра

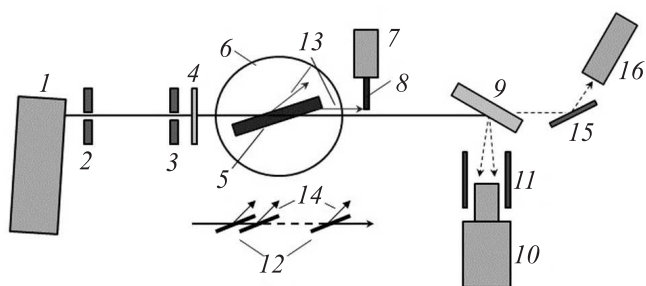


Рис.1. Спектрометрическая схема с режекторной фильтрацией спектра возбуждения: 1 – источник излучения; 2, 3 – коллиматорные щели; 4 – абсорбционный фильтр; 5 – режекторный фильтр из пластины пиролиитического графита; 6 – гониометр; 7 – устройство линейного сканирования; 8 – поглощающий экран; 9 – образец; 10 – рентгеновский спектрометр; 11 – защитный экран; 12 – режекторный фильтр из набора пленок пиролиитического графита; 13, 14 – направления распространения дифракционно отраженного излучения, соответственно, в пластине 5 и наборе пленок 12; 15 – кристалл-монокроматор; 16 – сцинтиляционный детектор

ComplexeX-5 (CDP Systems). Источником излучения являлась острофокусная рентгеновская трубка с медным анодом. Максимальная мощность и дрейф величины мощности излучателя составляли, соответственно, 300 Вт и 0.01 % в час. Для регистрации рентгеновских спектров применялся полупроводниковый рентгеновский спектрометр дрейфового типа X-123 SDD (Amptek) с энергетическим разрешением 140 эВ на калибровочной линии $E = 5.9$ кэВ. Максимальная площадь детектирования с учетом коллиматора составляла 17 мм^2 , толщина детектирующего монокристалла Si – 0.5 мм. Первичный пучок, генерируемый источником 1, пропусклся через абсорбционный фильтр 4 из фольги Al, и направлялся на режекторный фильтр 5. При измерениях в области спектра $E < 15$ кэВ абсорбционный фильтр 4 удалялся. Режекторным фильтром являлась пластина ВПГ. Поток излучения для четных брэгговских отражений, возникающих в пластине ВПГ, удалялся с помощью поглощающего экрана 8 из тантала.

Образец 9 устанавливался по ходу прошедшего через фильтр излучения; спектр рассеянного и флуоресцентного излучения регистрировался спектрометром 10, перед входным окном которого размещался защитный экран 11. Измерения угловой зависимости коэффициента пропускания тонких пленок ВПГ на спектральных линиях CuK_α и CuK_β , генерируемых рентгеновской трубкой, проводились с помощью кристалла-монокроматора 15 и сцинтиляционного детектора 16. При этом пленка ВПГ устанавливалась в положение режекторного фильтра на ось гониометра 6, а образец удалялся.

Для измерения флуоресцентного спектра в области энергий $E > 10$ кэВ на поверхность пластины из полистирена наносился тонкий слой порошка PbO массой ~ 0.1 мг, смешанного с парафином. При этом полученная интенсивность характеристических линий L-серии Pb без фильтрации спектра удовлетворяла условию $I(\text{PbL}) \ll I_B$, где I_B – интенсивность фона рассеянного излучения. Для исследования спектральной режекции в тонких мозаичных структурах использовались пленки ВПГ (АТОМГРАФ АГ) толщиной $40 \div 100$ мкм.

На рис.2 представлены результаты измерения угловых зависимостей коэффициентов пропускания T_o от угла скольжения θ монохроматического пучка относительно поверхности свободно подвешенных

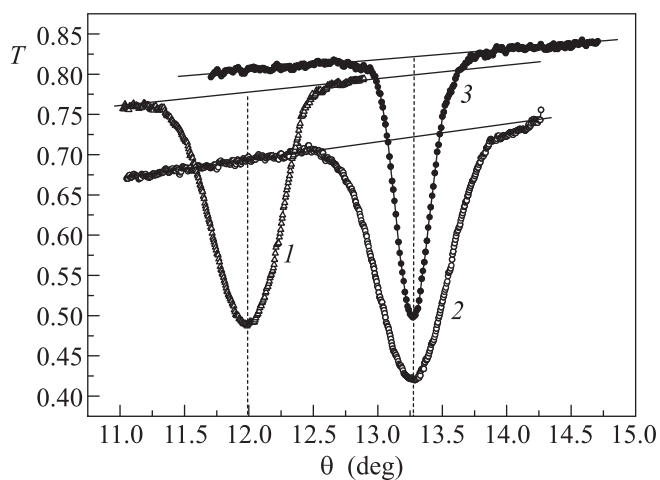


Рис.2. Угловые зависимости коэффициентов пропускания свободно подвешенной пленки пиролиитического графита толщиной 75 мкм для монохроматических линий CuK_β (1), $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (2) и пленки толщиной 46 мкм на линии $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (3)

в вертикальной плоскости пленок ВПГ толщиной 75 мкм (1, 2) и 46 мкм (3). Измерения проводились путем углового сканирования пленки ВПГ с угловым шагом $\Delta\theta = 0.005^\circ$ при фиксированном поло-

жении монохроматора и сцинтилляционного детектора по ходу прямого пучка. Зависимости (2) и (3) получены на линии $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (8.048 кэВ), кривая (1) – на линии CuK_{β} (8.905 кэВ). Сплошными линиями показаны угловые зависимости коэффициента пропускания в графите, полученные по табулированным данным коэффициента ослабления [10] без учета дифракции излучения. Наблюдаемые минимумы зависимости $T_o(\theta)$ точно соответствуют брэгговским углам дифракции θ_B в графите и возникают вследствие дифракционной экстинкции.

Полный коэффициент пропускания может быть представлен как $T_o(\theta) = T_{\text{ex}}(\theta)T_a(\theta)$, где $T_{\text{ex}}(\theta)$ и $T_a(\theta)$, соответственно, коэффициенты пропускания, обусловленные дифракционной экстинкцией и ослаблением, связанным с фотопоглощением и комптоновским рассеянием. Таким образом, отношение $T_o(\theta)/T_a(\theta)$ дает нормированную функцию $T_{\text{ex}}(\theta)$. Полная ширина провала $T_{\text{ex}}(\theta)$ на уровне $[1 - T_{\text{min}}(\theta_B)]/2$ для пленок толщиной 75 и 46 мкм, соответственно, равна 0.54° и 0.31° . Указанные величины точно совпадают со значениями угла мозаичности $\Delta\omega$ кристаллических блоков пленок ВПГ, определяемыми стандартным методом путем углового качания образца и регистрации интенсивности дифракционного отражения. Для используемого в эксперименте неполяризованного излучения минимумы $T_{\text{ex}}(\theta)$ на линии $\text{CuK}_{\alpha 1}$ для пленок 75 и 46 мкм равны соответственно 0.58 и 0.60. При дифракционном отражении (0002) в области спектральной линии $\text{CuK}_{\alpha 1}$ поляризационный фактор P равен 0.8, а в области линии $\text{MoK}_{\alpha 1}$ (17.48 кэВ) $P = 0.95$. Поэтому в общем случае глубина спектральной долины, характеризуемая величиной $T_{\text{min}}(\theta)$, возрастает для s -поляризованного и снижается для p -поляризованного излучений, однако при высоких энергиях влияние поляризации мало.

Вследствие углового распределения кристаллических блоков, в спектре пучка, прошедшего через образец ВПГ, повернутый на угол θ_B , в первом порядке дифракционного отражения (0002) режектируется спектральная полоса, ширина которой в кэВ определяется выражением

$$\Delta S_E = \frac{12.4[\sin(\theta_B + \Delta\omega/2) - \sin(\theta_B - \Delta\omega/2)]}{2d \sin(\theta_B + \Delta\omega/2) \sin(\theta_B - \Delta\omega/2)}, \quad (1)$$

где 12.4 – размерный коэффициент, d – межплоскостное расстояние в кристалле графита в Å. Подставляя измеренные значения $\Delta\omega$ и θ_B для пленок толщиной 75 и 46 мкм, получаем спектральные полосы режекции ΔS_E : 322 и 184 эВ для брэгговского угла $\theta_B = 13.28^\circ$ в области линии $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (8.048 кэВ). Поскольку при увеличении E величина θ_B монотонно

снижается, то, как следует из (1), спектральная полоса режекции расширяется. Подставляя значения θ_B при $E = 17.5$ кэВ, получаем для рассматриваемых пленок толщиной 75 и 46 мкм величины ΔS_E , соответственно равные 1.56 и 0.89 кэВ.

Необходимыми условиями эффективности спектральной режекции являются увеличение глубины спектральной долины и подавление потока излучения, возникающего при четных многократных отражениях, направление которого совпадает с направлением первичного пучка. Эта задача может быть решена при использовании пластины ВПГ достаточной толщины или набора последовательно расположенных пленок по схеме, показанной на рис. 1 (п. 12). Существенное преимущество дистанционного расположения пленок заключается в том, что оно позволяет вывести из объема ВПГ наиболее интенсивную часть дифракционного потока, возникающую при первом брэгговском отражении.

Используя полученные экспериментальные результаты для отдельных пленок ВПГ, определим энергетические зависимости коэффициента пропускания $T_{\text{ex}}(E)$ для набора пленок, брэгговский угол которых настроен на дифракцию при $E = 10$ кэВ. Выберем для определенности $\Delta\omega = 0.54^\circ$ и $\text{min } T_{\text{ex}} = 0.67$; первичное излучение считаем поляризованным. На рис. 3 показаны расчетные энер-

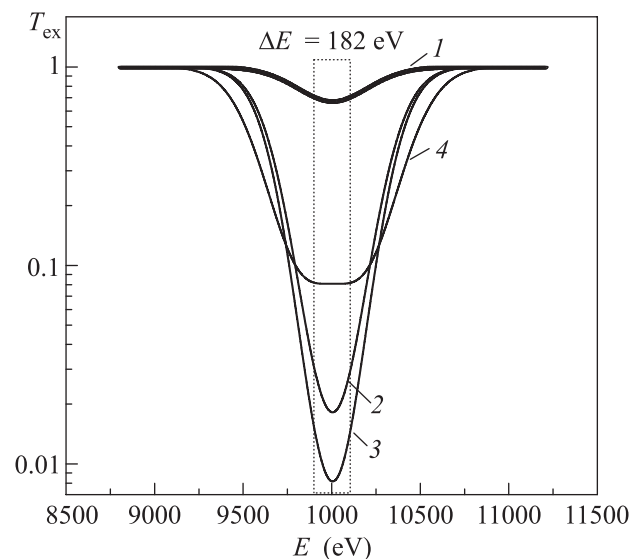


Рис. 3. Энергетические зависимости коэффициента пропускания T_{ex} , обусловленные экстинкцией: 1 – фильтр из единичной пленки толщиной 75 мкм ($\Delta\omega = 0.54^\circ$); 2, 3 – соответственно, наборы из 10 и 12 пленок ВПГ; 4 – набор из 12 пленок ВПГ с попарным смещением брэгговского угла θ_B на величину $0.38\Delta\omega$

гетические зависимости коэффициента пропускания $T_{\text{ex}}(E)$, обусловленные экстинкцией, для набора из 10 и 12 пленок ВПГ (кривые 2 и 3, соответственно). Достигаемое ослабление в минимуме $T_{\text{ex}}(E)$ составляет соответственно 17 и 21 дБ. Для сравнения на кривой 1 показана соответствующая зависимость для отдельной пленки толщиной 75 мкм. Штриховым контуром выделена спектральная полоса, ширина которой равна величине энергетического разрешения полупроводникового спектрометра при $E = 10$ кэВ. Дополнительное расширение спектральной полосы режекции может быть достигнуто путем относительно углового поворота, т.е. установки пленок на углы $\theta_B \pm \Delta\theta$. Зависимость $T_{\text{ex}}(E)$ для набора из 10 пленок ВПГ с попарным смещением брэгговского угла θ_B на величину $\Delta\theta = 0.38\Delta\omega$ описывается кривой 4. Это, однако, приводит к уменьшению глубины спектральной долины.

В случае многократных дифракционных отражений в пластине ВПГ происходит геометрическое смещение траектории распространения рентгеновских фотонов относительно оси первичного излучения, показанное на рис. 1 (п. 13). Поэтому при использовании тонкого первичного пучка поток многократно отраженного излучения может подавляться путем введения поглощающего экрана (п. 8). Такая схема позволяет также применять для спектральной режекции объемные образцы ВПГ.

На рис. 4 представлены результаты измерения спектров флуоресценции тест-объекта, содержащего диспергированные микрочерны PbO на подложке из полистирена. Угловая расходимость и ширина сечения первичного пучка составляли, соответственно, $1'$ и 70 мкм. Спектральная зависимость I получена без дополнительной фильтрации первичного спектра. Спектр, полученный при спектральной режекции с помощью объемного ВПГ показан на кривой 2. Угловой разворот кристаллических блоков графита в используемой пластине ВПГ толщиной 0.71 мм описывался распределением Гаусса с полушириной $\Delta\omega = 0.95^\circ$. Обе экспериментальные зависимости получены при аналогичных скоростях регистрации фотонов за промежутки времени равные 15 мин. Созданный минимум спектральной долины совмещен с положением спектральной линии $\text{PbL}_{\beta 1}$. Линией 3 показана расчетная зависимость спектра пропускания через графит без учета дифракционной экстинкции. Как видно из приведенных данных, достигнутое ослабление уровня фона рассеянного излучения составляет 11 дБ, что обеспечивает надежную регистрацию слабой флуоресцентной линии и возможность числовой обработки данных.

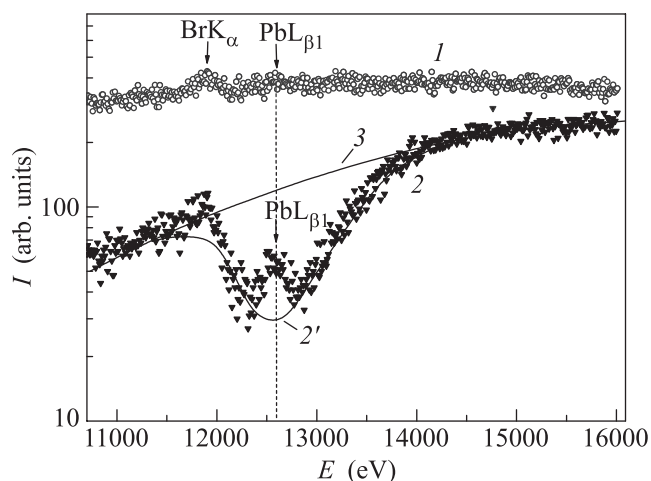


Рис. 4. Экспериментальные спектры флуоресценции образца полистирена с включениями PbO: 1 – без спектральной режекции; 2 – со спектральной режекцией с помощью пластины пиролитического графита толщиной 0.71 мм ($\Delta\omega = 0.95^\circ$) в области флуоресцентной линии $\text{PbL}_{\beta 1}$; 2', 3 – расчетная зависимость спектра пропускания через графит с учетом и без учета дифракционной экстинкции

В заключение отметим, что полученные в настоящей работе параметры режекторных фильтров на основе ВПГ, очевидно, не являются предельными. Они могут быть рассчитаны в рамках теории статистической динамической дифракции рентгеновского излучения с учетом полученных ранее экспериментальных данных по структуре ВПГ [11–14]. Практическая реализация режекторной фильтрации не представляет принципиальных проблем, поскольку для юстировки пластин или пленок ВПГ достаточно угловая точность $\sim 1'$, что на два порядка больше соответствующего параметра, необходимого при юстировке совершенных кристаллов. Предложенная схема режекторной фильтрации обеспечивает также эффективное подавление интенсивных характеристических линий в первичном и рассеянном спектрах излучения. При этом полоса режекции может быть уменьшена до величин $\Delta S_E < 100$ эВ, что, как показывают приведенные данные, позволяет достичь ослабления более 20 дБ.

Публикация выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение # 02.a03.21.0008).

1. J. C. Russ, *Fundamentals of Energy Dispersive X-Ray Analysis*, Butterworth-Heinemann, London (2013).
2. X. Hou, Y. He, and B. T. Jones, *Applied Spectroscopy Rev.* **39**, 1 (2004).

3. А. В. Бахтиаров, С. К. Савельев, *Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья*, изд. СПбГУ, Спб. (2014).
4. Z. Spolnik, K. Belikov, K. Van Meel, E. Adriaenssens, F. De Roeck, and R. Van Grieken, *Appl Spectroscopy* **59**, 1465 (2005).
5. P. Wobrauschek and H. Aiginger, *X-Ray Spectrometry* **12**, 72 (1983).
6. А. А. Легкодымов, К. Э. Купер, В. П. Назымов, Ю. П. Колмогоров, *Известия РАН, сер. Физическая* **79**, 116 (2015).
7. A. L. Glebov, A. Rapaport, S. Vergnole, V. Smirnov, and L. B. Glebov, *Proc. SPIE* **8428**, 84280C (2012).
8. P. A. Walker III and M. D. Morris, *J. of Chromatography A* **1805**, 269 (1998).
9. H. Li and L. J. Rothberg, *Anal. Chem.* **76**(18), 5414 (2004).
10. B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54**, 181 (1993).
11. A. G. Turiyanskiy and I. V. Pirshin, *Instruments and Experimental Techniques* **54**, 558 (2011).
12. I. G. Grigorieva and A. A. Antonov, *X-ray Spectrometry* **32**, 64 (2003).
13. Y. I. Nesterets, V. I. Punegov, I. V. Pirshin, A. G. Touryanski, A. V. Vinogradov, E. Foerster, and S. G. Podorov, *Phys. Stat. Sol. (a)* **179**, 311 (2000).
14. А. Г. Турьянский, С. С. Гижга, В. М. Сенков, *Письма в ЖТФ* **39**, 71 (2013).